




166 Des expériences de la famille Réd-Ox

3 C.8 Corrosion du fer : comment se fait-elle ?		
Durée : Préparation 15 min Manipulation 5 min		Bibliographie : [5] [20] [26] [27] [34] [90] [97]
Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - exécuter des opérations simples de chimie ; - utiliser un multimètre.	- Mettre en évidence la corrosion du fer.	- Piles - Corrosion
Matériel	Réactifs	
béchers de 150 mL tube en U et son support clous + fils et pinces crocodiles multimètre ou milliampèremètre tampon (laine de verre ou coton) tubes à essai boîtes de PÉTRI <i>+ fils de zinc</i>	NaCl, chlorure de sodium, solution à ~ 3 % soit $1,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, hexacyanoferrate(III), solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ phénolphtaléine (1% dans l'éthanol) agar-agar, éventuellement HCl, solution commerciale, quelques gouttes,  N_2 , diazote comprimé en bouteille air comprimé ou O_2 , dioxygène comprimé en bouteille	
Principe		
Cette manipulation ne concerne que la corrosion « humide » et permet de montrer :		
<ul style="list-style-type: none"> - comment elle apparaît ; - qu'elle est liée à l'hétérogénéité : <ul style="list-style-type: none"> • du substrat, un clou en fer ; • du milieu, solution saline contenant plus ou moins de dioxygène dissous. 		
Mode opératoire		
a) Mise en évidence des phénomènes de corrosion 		
<ul style="list-style-type: none"> - Solution S, pour la mise en évidence du phénomène : à 100 mL de solution à 3 % de chlorure de sodium, ajouter 3 gouttes de solution à 1 % de phénolphtaléine dans l'éthanol et 1 mL de solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'hexacyanoferrate(III) de potassium (ferricyanure de potassium). <i>gouttes + tube à essai + ébullition</i> - Solution S', pour former un gel : à la solution S ajouter 3 g d'agar-agar et porter à ébullition. Le gel se forme au refroidissement. - Attaque acide : dans un tube à essai introduire 1 mL de solution de ferricyanure et un clou. Observer ; ajouter, , quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré : observer et conclure ¹. - Clou écroui : dans une boîte de PÉTRI, mettre un clou et le recouvrir de solution S. Observer. - Expérience dite de « la goutte d'EVANS » : sur une tôle de fer, déposer une goutte de solution S'. Observer. 		

¹ Voir aussi fiche 3 C.15, p. 187.

Remarque : acide nitrique bien peu décapable car :

- marche bien
- évite de faire des rempois avec le Cl.

b) Aération différentielle : pile d'EVANS

On peut effectuer cette expérience selon deux modes opératoires.

Montage simplifié¹

Mettre dans un bécher environ 50 mL de solution à 3 % de NaCl préalablement bouillie pour chasser le dioxygène dissous. Ajouter 3 gouttes d'hexacyanoferrate(III) de potassium et 1 goutte de phénolphthaléine.

Plonger une lame de fer (ou un clou) dans cette solution pendant 15 minutes. Observer.

Montage « classique »²

Séparer un tube en U en deux compartiments à l'aide d'un tampon de laine de verre (ou de coton). Verser la solution de NaCl à 1 mol·L⁻¹ dans les deux compartiments ainsi formés³.

Dans le compartiment de gauche ajouter quelques gouttes de ferricyanure de potassium (K₃[Fe(CN)₆] - couleur jaune) et faire barboter, pendant 10 min environ, un courant d'azote (bouteille d'azote comprimé). Cela permet d'éliminer le dioxygène dissous dans la solution⁴ de ce premier compartiment.

Dans le compartiment de droite introduire quelques gouttes de phénolphthaléine et faire barboter, pendant 10 min environ, de l'air comprimé ou du dioxygène.

Lorsque ce temps est écoulé, arrêter le barbotage et placer dans chaque compartiment un gros clou en fer. Relier les deux clous à un ampèremètre, le clou placé dans le compartiment de droite (compartiment aéré) au pôle positif, celui placé dans le compartiment de gauche au pôle négatif.

Observer l'apparition de colorations dans la solution, un éventuel dégagement gazeux sur un des clous. Commenter.

**Compléments théoriques****Définition de la corrosion**

Selon la définition d'un dictionnaire, « action et effet de ce qui est corrosif, de ce qui ronge », corroder, « ronger progressivement », du latin *cum*, avec, pour, et *rodere*, ronger.

D'un point de vue chimique, la corrosion correspond à l'oxydation d'un métal (ou d'un alliage), en particulier par le dioxygène ; cela constitue donc un retour à l'état naturel : les métaux sont généralement extraits de minerais qui sont, très souvent, des oxydes naturels (bauxite, pour l'aluminium, hématite, pour le fer, pyrolusite pour le manganèse).

La corrosion est dite « sèche » quand le milieu corrosif est un gaz mais elle est le plus souvent « humide », due soit à l'oxygène dissous dans une solution « agressive », soit aux ions H₃O⁺ présents dans l'atmosphère à la suite, par exemple, d'une pollution, d'une éruption volcanique...

Elle concerne des métaux (ou des alliages) tels que :

- l'argent (couverts qui noircissent par formation d'oxyde d'argent, Ag₂O) ;
- le cuivre (« vert-de-gris », hydroxycarbonate de cuivre, qui recouvre des ustensiles en cuivre) ;
- l'aluminium qui se recouvre d'une couche d'oxyde Al₂O₃ ;
- le bronze (alliage de cuivre et d'étain, vert-de-gris)
- le fer enfin (et surtout).

¹ Selon [34], p. 136.

² Selon [90], p. 69 et 290.

³ À défaut de tube en U il est possible d'utiliser 2 béchers reliés par un pont salin, [34], p. 133.

⁴ À défaut de diazote, utiliser de l'eau distillée bouillie pour faire la solution du compartiment de gauche. L'ébullition permet de dégazer la solution. À défaut de dioxygène, mettre la solution dans un cristalliseur assez large et laisser à l'air afin de la saturer en dioxygène.

Si, dans le cas des premiers, la couche d'oxyde formé est uniforme et constitue une barrière qui protège le cœur du métal, il n'en va pas de même dans le cas du fer : la couche de « *rouille* » formée est poreuse et la corrosion peut gagner l'ensemble de la masse de fer.

Cela peut être un avantage si l'on considère que cela constitue une sorte de biodégradation mais c'est le plus souvent un inconvénient car cela amène à une plus grande fragilité d'une pièce, par exemple piles de pont, coques de navire, canalisations d'adduction d'eau...

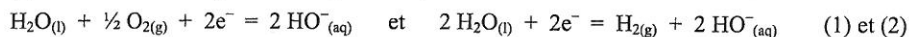
Rôle du ferricyanure de potassium, $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$

Le ferricyanure de potassium permet de mettre en évidence la formation d'ions Fe^{2+} formés lors de la corrosion du métal : dans un tube à essai introduire 1 mL de solution d'ions fer(II) puis quelques gouttes de solution de ferricyanure de potassium.

On observe l'apparition de la coloration bleue caractéristique de l'hexacyanoferrate(III) de fer(II),
 $2 [Fe(CN)_6]^{3-} + 3 Fe^{2+}_{(aq)} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (*bleu de Turnbull*)¹ (3)

Rôle de la phénolphthaléine

La phénolphthaléine permet de caractériser la présence d'ions HO^- formés par réduction du dioxygène dissous, d'une part, de l'eau, d'autre part :



Mise en évidence de la corrosion

- **Attaque acide** : on montre par cette expérience que le clou en fer est oxydé par les ions H_3O^+ apportés par la solution de chlorure d'hydrogène :



Les ions ferricyanure ne donnent aucune coloration en présence de fer métallique² mais, après attaque, ils permettent de montrer l'apparition d'ions Fe^{2+} donc l'oxydation du fer.

Les ions fer(II) formés s'oxydent très rapidement en fer(III) ; dans ce cas, on obtient le ferricyanure de fer(III), *vert de Berlin*, voir photo p. 165.

- **Clou écroui** : la corrosion est liée à l'« histoire » du matériau ; la tête et la pointe du clou ont subi des contraintes qui les fragilisent ; c'est à leur niveau que se produit l'oxydation, visualisée par la coloration bleue (comme dans le cas précédent). Par contre, la coloration rose entourant la partie intermédiaire met en évidence la présence d'ions HO^- formés par réduction de l'eau et du dioxygène dissous dans la solution, réactions (1) et (2) :

L'expérience permet ainsi de montrer que le clou en fer, siège d'une part d'une oxydation, d'autre part d'une réduction, se comporte en anode (tête et pointe) et en cathode (partie intermédiaire) : la corrosion correspond à la formation d'une pile au sein du matériau.

Conséquence pratique : il faut recuire une pièce après l'avoir travaillée afin d'éliminer les tensions nées du martelage, du sciage etc.

- **Expérience dite de « la goutte d'EVANS »** : lorsqu'une goutte de solution saline est déposée sur la tôle, on peut noter, au bout de 15 à 20 minutes, une coloration rose à la périphérie de la goutte tandis que le centre se colore en bleu de plus en plus intense.

Les observations correspondent au même phénomène donc aux mêmes réactions que dans les exemples précédents. Noter que c'est au centre de la goutte, c'est-à-dire là où il y a le moins d'oxygène, que la corrosion se produit.

¹ Voir fiche 3 C.7.

² Si le clou est parfaitement décapé. Sinon, on peut voir de légères traces bleues ; en présence d'acide la coloration est beaucoup plus importante.

constitue une barrière qui
che de « *rouille* » formée

de biodégradation mais
fragilité d'une pièce, par

ions Fe^{2+} formés lors de
ons fer(II) puis quelques

monoferrate(III) de fer(II),
« *bleu de Turnbull* »¹ (3)

rmés par réduction du

$2 \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ (1) et (2)

oxydé par les ions H_3O^+

$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
métallique² mais, après
u fer.

n obtient le ferricyanure

et la pointe du clou ont
t l'oxydation, visualisée
oration rose entourant la
réduction de l'eau et du

l'une oxydation, d'autre
partie intermédiaire) : la

d'éliminer les tensions

saline est déposée sur la
périphérie de la goutte

réactions que dans les
là où il y a le moins

Étude de la pile d'Evans

La pile d'EVANS est une pile de concentration en dioxygène.

Les observations sont similaires : là où il y a le plus d'oxygène, compartiment de droite, apparaît la coloration rose, réduction de O_2 et H_2O , tandis que le compartiment de gauche est le siège de l'oxydation du fer. On a donc bien formé une pile, anode constituée par l'ensemble clou / électrolyte du compartiment gauche, cathode par l'ensemble clou / électrolyte du compartiment de droite.

Compléments pratiques

Les clous « modernes » sont protégés et ne « rouillent » plus ! Cette protection peut alors empêcher la mise en évidence des propriétés du métal.

Pour la mise en évidence de l'attaque par les ions H_3O^+ ne pas utiliser de l'acide nitrique, du fait du pouvoir oxydant des ions NO_3^- .

On utilise une solution à 3 % de chlorure de sodium car :

- la corrosion est plus rapide dans une solution ionique que dans l'eau distillée (ou désionisée). On pourrait faire la manipulation dans de l'eau distillée : il faudrait simplement attendre quelques jours pour observer les mêmes phénomènes) ;
- cela correspond sensiblement à la concentration en « sel » dans l'eau de mer, milieu impliqué dans de nombreux cas de corrosion.
- l'ajout d'agar-agar permet de former un gel ce qui évite que la goutte ne s'étale trop sur la tôle.

Compléments culturels

Ulick Richardson EVANS (1889-1980), physico-chimiste anglais, a démontré le caractère électrochimique de la corrosion (1923). Auteur de « Corrosion of Metals » (1925), qui serait le premier ouvrage dédié à ce sujet.

Le fer, métal ductile, se travaille aisément, à chaud et à froid, mais s'oxyde facilement à l'air humide (milieu humide et oxydant) ; il se couvre alors d'un oxyhydroxyde poreux, $\text{FeO}(\text{OH})$, la « rouille », à travers lequel la corrosion peut se poursuivre. On doit donc le protéger de l'oxygène atmosphérique (voir compléments culturels de la fiche 3 C.9).

« Le fer est très réactif et soumis à une forte corrosion sous l'effet des intempéries. Certains calculs semblent montrer que chaque année le quart du fer produit disparaît sous forme de rouille », [67].



Observations et interprétations

Mise en évidence du phénomène de corrosion

- **Attaque acide :**

Aucune coloration n'apparaît tant que l'on n'a pas ajouté d'acide (2) ; puis le clou est attaqué et la coloration bleue dite « *bleu de TURNBULL* » apparaît (3). Elle vire assez vite au vert sombre, « *vert de Berlin* ».

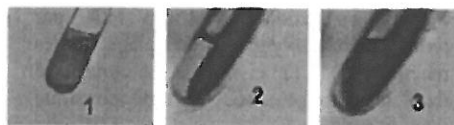


Fig. 3 C.8a : attaque par les ions H_3O^+ .

la coloration est beaucoup plus

- *Clou écroui :*

on voit que la tête et la pointe, soumises à des contraintes lors de l'usinage, sont le siège de la corrosion. Sur le clou, des zones comportant des stries sont aussi le siège du phénomène de corrosion. Sur le « cavalier », seules les pointes sont oxydées.



Fig. 3 C.8b : mise en évidence des contraintes.

- *Expérience de la « goutte d'Evans » :*

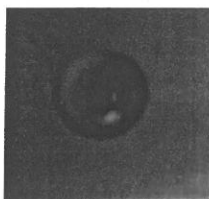
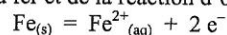


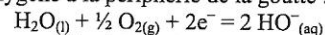
Fig. 3 C.8c : corrosion sur tôle de fer.

La figure 3 C.8c montre :

- l'apparition des ions Fe^{2+} au centre de la goutte, sous forme d'hexacyanoferrate(III) (ou ferricyanure) de fer(II), bleu, témoin de la corrosion du fer et de la réaction d'oxydation :



- la présence d'ions HO^- produits par la réduction de l'oxygène à la périphérie de la goutte :



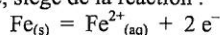
(qui font rosir la phénolphtaléine).

Pile d'EVANS

Dès que l'on place les clous dans leurs compartiments respectifs, et que l'on ferme le circuit en intercalant le milliampèremètre, ce dernier met en évidence le passage d'un courant de $\sim 0,2 \text{ mA}$.

Quelques minutes après, on observe :

- une coloration bleue dans le compartiment où le diazote a barboté, chassant le dioxygène : cette coloration provient de l'oxydation du fer en fer(II) et de la formation de « bleu de TURNBULL » ; cette branche du tube constitue le compartiment anodique, siège de la réaction :



- l'apparition d'une teinte rose dans la deuxième branche du tube (aérée par le barbotage d'air comprimé) : la phénolphtaléine rosit en milieu basique. Il y a donc eu production d'ions HO^- par réduction du dioxygène et de l'eau selon les réactions (1) et (2) ci-dessus. Le clou placé dans la branche aérée du tube constitue donc la cathode.

La figure 3 C.8d montre la présence d'ions :

- Fe^{2+} dans le fond du cristalliseur et dans le compartiment de gauche du tube en U, apparition de bleu dans la solution d'hexacyanoferrate(III) ;
- HO^- (phénolphtaléine rose) en surface ou dans le compartiment de droite.

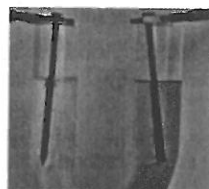


Fig. 3 C.8d : pile d'EVANS :

- en haut, montage « simplifié »,
- en bas, montage « classique ».

L'*oxydation* du fer (plus généralement du métal) se produit dans la zone la *moins oxygénée*. La *réduction* de l'*oxygène* intervient dans la zone la *plus oxygénée*.