

## Manipulation n°61

### ▣ Corrosion, protection et passivation du fer

#### • Objectifs

- Mettre en évidence la corrosion électrochimique du fer.
- Montrer que le fer peut être protégé par un métal plus réducteur que lui-même : zinc ou magnésium.
- Mettre en évidence la passivation puis la dépassivation du fer.

#### ■ 61.1. Corrosion électrochimique du fer

##### • Matériel et réactifs

- Tube à essai ; erlen.
- Solution d'acide chlorhydrique molaire.
- Clou en fer ; si le clou est rouillé, décaper le mécaniquement à l'aide d'une toile émeri.
- Solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium,  $K_3Fe(CN)_6$ .

##### • Mode opératoire et résultats

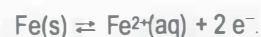
Tremper entièrement le clou dans l'acide chlorhydrique. Il se produit un dégagement gazeux de dihydrogène que l'on peut caractériser par sa combustion.

Enlever le clou et dans la solution, ajouter quelques gouttes de la solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium, il se forme un complexe de couleur bleue intense dit bleu de Turnbull ( $KFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$ ) mettant en évidence la présence des ions  $Fe^{2+}$  dans la solution ; on peut aussi caractériser les ions  $Fe^{II}$  à l'aide de quelques gouttes d'orthophénanthroline.

Le clou en fer joue le rôle d'électrode double à la fois anode et cathode :

Sur le clou en fer, les ions oxonium sont réduits :  $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2 H_2O$ .

Le fer s'oxyde en ions fer(II) :



D'où le bilan réactionnel :



#### ■ 61.2. Protection électrochimique du fer

##### • Matériel et réactifs

- Becher. Clou en fer. Lame de zinc. Fils de raccord avec pinces crocodiles.
- Solution de chlorure de sodium à 3% en masse.
- Solution de phénolphtaléine. Solution de soude molaire.

##### • Mode opératoire et résultats

Plonger le clou en fer et la lame de zinc dans la solution saline ; les relier électriquement. Attendre une heure et constater les faits suivants :

- une goutte de la solution de phénolphthaléine ajoutée au voisinage du clou en fer rosé : le milieu est devenu basique ;
- ajouter quelques gouttes de la solution de soude au voisinage de l'électrode en zinc, on observe la formation d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc.

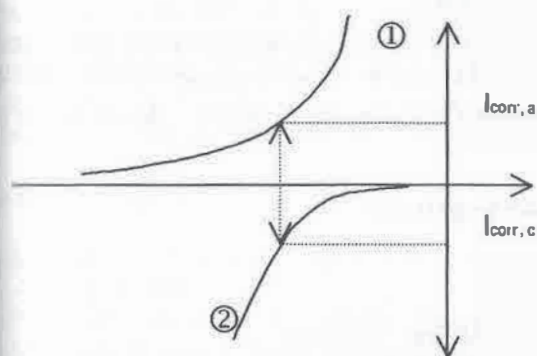
### • Interprétation des résultats

Oxydation anodique sur le zinc :  $\text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ .

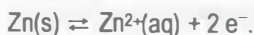
Réduction cathodique du solvant sur le fer :  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^-$ .

Dans ce cas, le fer n'est plus attaqué : on parle de **protection anodique**, car le métal le plus réducteur joue le rôle d'anode dans la pile et se dissout dans la solution, alors que le fer reste intact.

### Utilisation des courbes intensité-potentiel



- la courbe de polarisation ① correspond à l'oxydation du zinc en ions zinc(II) :



- la courbe de polarisation ② correspond à la réduction du solvant sur l'électrode en fer :



Naturellement :  $|I_{\text{corr},c}| = I_{\text{corr},a}$ .

Le potentiel d'abandon du système peut être déterminé, voir la manipulation 62.

L'ensemble de ces deux courbes intensité-potentiel correspond à un système électrochimique fonctionnant en générateur : la vague anodique se produisant à un potentiel inférieur à celui de la vague cathodique.

### ■ 61.3. Passivation du fer

#### • Matériel et réactifs

- Becher. Clou en fer décapé. Lame de cuivre. Fils de raccord avec pinces crocodiles. Voltmètre.
- Acide nitrique fumant ( $d = 1,49$ ). Acide nitrique à  $6 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### • Mode opératoire et résultats

- **Passivation du clou** : tremper à la moitié de sa hauteur le clou dans l'acide nitrique fumant. La formation d'une couche d'oxyde protectrice est instantanée et le clou ne subit aucune attaque visible. Mesurer la différence de potentiel entre le fer passivé et une électrode au calomel reliée à la solution précédente par l'intermédiaire d'un pont salin à  $\text{KNO}_3$  molaire, la différence de potentiel est voisine de  $750 \text{ mV}$ , le fer correspondant au pôle  $\oplus$  de la pile.

### SOUS LA HOTTE

- **Dépassivation du fer** : préparer une solution d'acide nitrique à  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Plonger la **partie passivée du clou** et une lame de cuivre dans la solution, ces deux conducteurs étant reliés par un millivoltmètre. Il s'établit une ddp voisine de 650 à 680 mV, la lame de fer étant encore le pôle  $\ominus$  de la pile. Au bout de quelques secondes, on observe une inversion de polarité, un dégagement gazeux se produit au niveau du clou et celui-ci devient le pôle  $\ominus$  de la pile. La ddp s'établit au voisinage de  $-360$  à  $-420 \text{ mV}$ . Les deux métaux cuivre et fer sont attaqués par l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs nitreuses.

#### • Explication des phénomènes observés

La passivation du fer en milieu nitrique concentré correspond à la formation à la surface du métal d'une couche protectrice et impennéable d'un oxyde de fer,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par exemple. Le potentiel du clou est élevé puisqu'il est à un potentiel voisin de  $1 \text{ V / ENH}$ .

Lorsqu'on réalise la pile avec la lame de cuivre qui est en début d'expérience le pôle  $\ominus$  de la pile, celle-ci fournit des électrons au clou par l'intermédiaire des fils de liaison. Ces électrons réduisent la fine couche d'oxyde et le métal fer est mis à nu dans la solution d'acide nitrique. Il devient alors le pôle  $\ominus$  de la pile par rapport au cuivre.

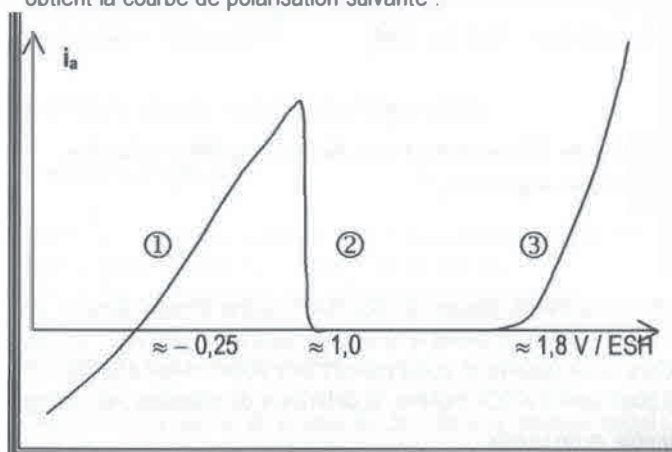
### ■ 61.3. Passivation du fer : courbe intensité-potentiel

#### • Matériel et réactifs

- Clou en fer décapé. Fil de platine. Electrode de référence au calomel
- Montage à trois électrodes. Le potentiel de l'électrode en fer est piloté par un potentiostat.
- Solution à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  en nitrate de potassium, le pH de la solution est amené à 2 à l'aide d'acide nitrique.

#### • Mode opératoire et résultats

Le clou en fer étant l'électrode de travail, faire un balayage en potentiel de  $-500$  à  $2500 \text{ mV}$ . On obtient la courbe de polarisation suivante :



- ① : vague d'oxydation du fer en fer(II).
- ② : chute brutale de l'intensité, pour une valeur du potentiel qui dépend du pH de la solution, ce potentiel est appelé le **potentiel de Flade**. L'électrode en fer est recouverte d'une couche d'oxyde : le fer est passivé.
- ③ : vague d'oxydation de l'eau en dioxygène sur l'électrode en fer passivé.