

Activité expérimentale 3. Corrosion et protection du fer

Réponses

Expérience 1

1. Observer

a. On note l'apparition d'une couleur bleue intense dans le premier tube à essais, associée à la présence d'un précipité bleu très foncé qui tombe au fond du tube. Dans le second tube, on observe simplement un très léger éclaircissement de la couleur de la solution jaune de ferricyanure de potassium (dû à la dilution). Dans le troisième tube, on n'observe aucune modification de teinte : la solution reste incolore. Dans le quatrième tube, en revanche, on note l'apparition d'une teinte rose-violacée (fuchsia).

b. La valeur lue sur l'ampèremètre dépend de l'état de surface des électrodes, de la surface de la partie immergée de celles-ci, de la qualité des contacts électriques, de la distance entre les électrodes, etc. On doit cependant relever une intensité du courant de l'ordre du milliampère, et un sens du courant qui va du cuivre vers le fer lors de son passage dans l'ampèremètre.

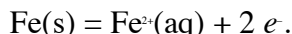
c. Au bout de quelques minutes, on observe l'apparition d'une couleur bleue au niveau de la partie immergée de la plaque de fer et un liseré rose sur la plaque de cuivre au niveau de l'interface solution / air.

2. Interpréter

a. Le ferricyanure de potassium permet de mettre en évidence la présence d'ions ferreux, avec lesquels il forme du bleu de Prusse, un précipité bleu intense. La phénolphthaléine révèle la présence d'ions hydroxyde (indicateur coloré acido-basique).

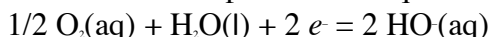
N.B. : les essais 2 et 3 sont des témoins permettant d'assurer que ce n'est pas le contre-ion de la solution ionique (sulfate pour la solution ferreuse / sodium pour la solution de soude) qui est caractérisé.

b. Le passage d'un courant dans le milliampèremètre traduit la circulation d'électron, dont le sens de déplacement est opposé à celui du courant. Les électrons circulent donc du fer vers le cuivre lorsqu'ils passent à travers le milliampèremètre. Le fer est oxydé puisqu'on met en évidence la formation de bleu de Prusse à sa surface, qui témoigne de la formation d'ions ferreux Fe^{2+} . La demi-équation redox associée s'écrit :



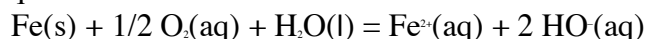
Les ions sont produits à la surface de la plaque de fer, libérés en solution et enfin captés par le ferricyanure de potassium pour former le bleu de Prusse. Les électrons sont quant à eux transférés vers la plaque de cuivre, à travers le milliampèremètre.

c. Au niveau de la plaque de cuivre, les électrons qui arrivent vont permettre la réduction du dioxygène dissous. Cette réduction se traduit par la demi-équation redox :



Le dioxygène dissous, initialement présent tout autour de la partie immergée de la plaque est très rapidement consommé. Or, sa dissolution (phénomène relativement lent) ne permet un apport conséquent qu'au niveau de l'interface solution/air. D'où l'accumulation d'ions hydroxyde dans cette zone.

d. En combinant les deux demi-équations précédemment écrites afin d'éliminer les électrons du bilan, on obtient l'équation de la corrosion du fer en milieu humide aéré :



N.B. : Sans la présence du ferricyanure de potassium, les ions ferreux produits s'oxydent à leur tour en ions ferriques et ses ions peuvent se combiner aux ions hydroxyde pour former la **rouille**, qui contient majoritairement de l'hydroxyde de fer (III) solide : $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$.

Expérience 2

3. Observer

Pour le clou témoin, on observe une coloration bleue sur la partie centrale du clou, tandis que les extrémités sont plutôt rosées

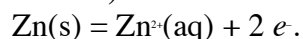
Pour le clou entouré de zinc, une coloration rose apparaît au niveau du clou, tandis qu'un voile blanchâtre apparaît au niveau du zinc.

Pour le clou entouré de cuivre, une coloration bleue apparaît sur le clou tandis que le cuivre est entouré de rose.

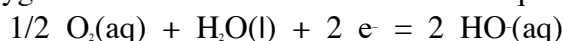
4. Interpréter

a. Le fer s'oxyde (apparition du bleu de Prusse) lorsqu'il est seul ou entouré de cuivre. On peut même remarquer que la coloration est bien plus intense, donc le phénomène de corrosion beaucoup plus « efficace » lorsque le clou est au contact du cuivre. En revanche, au contact du zinc, le fer ne s'oxyde pas puisqu'aucune coloration bleue n'apparaît.

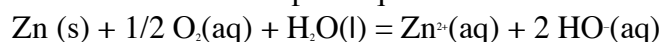
b. Lorsque le fer ne s'oxyde pas, c'est le zinc qui s'oxyde (puisque la coloration rose sur le fer témoigne de la réduction du dioxygène dissous en ions hydroxyde : il se déroule bien une transformation chimique d'oxydo-réduction) selon la demi-équation rédox :



Au niveau du fer, le dioxygène dissous est réduit selon la demi-équation rédox :



La transformation globale est donc traduite par l'équation :



N.B. : Les deux ions formés se combinent pour former de l'hydroxyde de zinc, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$, un précipité blanc.

On peut donc éviter la corrosion du fer en le plaçant au contact (électrique) de zinc : ce dernier se corrodera « à sa place ». C'est une méthode très fréquemment employée pour protéger les coques des bateaux ou encore les conduites enterrées.

5. Faire une recherche

Le zinc (à environ 1 euro par kilogramme fin juin 2012, cf. <http://www.prix-metaux.com>), coûte environ quatre fois plus cher que l'acier (donc le fer...). Il paraît donc surprenant de protéger un métal par un autre encore plus cher... Le fer (l'acier) possède des propriétés mécaniques (notamment, sa dureté) bien plus intéressantes que le zinc. Une fois le matériau façonné, ce qui nécessite un surcoût non négligeable par rapport au prix du métal brut, il est tout de même plus intéressant de le protéger (par du zinc brut, lui) pour prolonger sa durée de vie, que de le re-fabriquer.

Démarche de résolution de problèmes

▷ Imaginer des pistes

Plusieurs facteurs sont à envisager, qui ont une origine externe (présence d'eau, de dioxygène, de sel –c'est-à-dire d'ions–, d'acide) ou bien interne (zones d'écrouissage, c'est-à-dire de fragilité du métal induite par des torsions).

▷ Choisir et mettre en œuvre une méthode

On peut ainsi envisager de placer les clous dans différentes conditions, avant de revenir la semaine suivante pour voir comment ils ont vieilli :

- clou seul, à l'air libre (témoin) ;
- clou en présence de chlorure de calcium anhydre, dans un tube fermé ;
- clou en présence d'eau du robinet (immersion totale ou partielle) ;
- clou en présence d'huile (immersion totale) ;
- clou en présence d'eau (fraîchement) distillée (immersion totale ou partielle) ;
- clou en présence d'eau salée (solution aqueuse de chlorure de sodium), en immersion totale, dans un tube fermé ;
- clou en présence d'eau salée, en immersion partielle, sans bouchon ;
- clou en présence de chlorure de sodium solide et de chlorure de calcium anhydre dans un tube fermé ;
- clou en présence d'acide chlorhydrique dilué (sans bouchon !!!) ;
- clou tordu en présence d'eau salée en immersion totale ou partielle.

Le ferricyanure de potassium pourra dans chaque cas mettre ou non en évidence la formation de fer oxydé et la phénolphthaléine la présence d'ions hydroxyde.

Conclusion

Après avoir observé que les clous en immersion totale dans l'huile et en présence de chlorure de calcium anhydre n'ont pas du tout rouillé, on peut conclure que la présence d'eau est un facteur important pour la corrosion.

La faible corrosion en présence d'eau distillée dans un récipient bouché prouve que la présence d'eau seule ne suffit pas.

En présence d'eau du robinet, qui contient des impuretés ioniques, on s'aperçoit que la corrosion est facilitée : la présence d'ions lui est donc favorable.

On confirme cette analyse avec la présence de chlorure de sodium dissous dans l'eau qui accélère très fortement le phénomène de corrosion... Et ce, d'autant plus que le clou est également en contact dans sa partie aérienne avec le dioxygène de l'air !

Par ailleurs, l'action d'un acide dilué sur un clou est très favorable à la corrosion, avec une production conjointe de dihydrogène gazeux.

Pour conclure, la corrosion du fer nécessite la présence **simultanée** de dioxygène, d'eau et de sel (milieu humide, ionique et aéré), ou bien d'eau et d'acide (lixiviation acide).