

La passivation du fer sous le choc

par Jonathan PIARD, Renaud TALEROY, Olivier BONJOUR et Ondine PICOT

Département de Chimie
ENS Cachan - 94235 Cachan Cedex
jonathan.piard@ens-cachan.fr
renaud.taleroy@ens-cachan.fr
olivier.bonjour@ens-cachan.fr
ondine.picot@ens-cachan.fr

DANS CET ARTICLE, il est proposé une expérience permettant de manière spectaculaire et très visuelle de discuter du caractère protecteur de la couche de passivation sur un clou en fer, mais aussi sa relative fragilité. Après une brève introduction sur l'élément fer et les phénomènes de passivation et dépassivation, l'expérience proposée est détaillée et expliquée. Ainsi, un clou en fer est dans un premier temps plongé dans de l'acide nitrique fumant afin de générer une couche de passivation. Puis dans un second temps, ce même clou passivé est plongé dans plusieurs solutions d'ions métalliques (sulfate de cuivre, sulfate de nickel, chlorure de cobalt et chlorure d'étain) avec lesquels une réaction d'oxydoréduction est a priori possible sans qu'aucune réaction n'ait lieu. La réaction d'oxydoréduction est initiée lorsque l'on frappe le clou sur la pailasse. La couche de passivation est affaiblie par ce choc mécanique et la réaction d'oxydoréduction peut avoir lieu.

1. INTRODUCTION

1.1. Le fer

Le fer est un métal connu par l'homme depuis des siècles. La réalisation d'outils, d'objets rituels ou encore d'armes à base de fer par les Hittites (peuple d'Anatolie) date ainsi d'environ – 1000 avant Jésus-Christ l'« Âge de fer » succède à ceux du Cuivre et du Bronze [1].

Le fer a pour symbole Fe et son numéro atomique est $Z = 26$. Il se situe dans le bloc *d* du tableau périodique à la quatrième période et la huitième colonne et sa configuration électronique est la suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ou encore $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. Il s'agit d'un métal de transition selon la définition IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry en français Union internationale de chimie pure et appliquée), car il s'agit d'un élément (dont au moins un degré d'oxydation) présente une sous-couche *d* partiellement remplie. Sa masse atomique est de $55,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et sa densité de 7,87.

Le fer est un élément très abondant dans la croûte terrestre avec une teneur, en masse, de 5 %, ce qui en fait le deuxième élément métallique (hors alcalins et alcalino-terreux) le plus répandu dans l'écorce terrestre après l'aluminium. Il constitue l'élément majoritaire dans le noyau de la Terre. Le fer ne se trouve généralement pas à l'état natif, sauf dans certaines météorites riches de ce métal. Le minerai principal est constitué de sa forme oxydée Fe_2O_3 (hématite), de carbonates (Fe_2O_3) et d'une gangue (partie du minerai sans valeur qui l'accompagne et l'entoure) silico-alumineuse qui vient diminuer la teneur en fer du minerai. On classe ces derniers en minerais pauvres lorsque la teneur en fer est inférieure à 30 %, moyen lorsqu'elle est comprise entre 30 et 50 % et riche lorsqu'elle est supérieure à 66 %. Les autres principaux minerais sont la magnétite Fe_3O_4 , la limonite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et la sidérite (FeCO_3 et traces de Mn ; Mg ; Ca ; Zn ; Co). À titre d'exemple, la teneur en fer d'un minerai constitué d'hématite pure serait de 69,94 %.

Le fer n'est pas utilisé à l'état pur et s'avère plus couramment utilisé sous forme d'alliages de substitution avec du chrome (Cr) ou du nickel (Ni) ou sinon d'insertion avec le carbone (C) pour donner l'acier. Il est d'ailleurs à noter qu'environ 98 % de la production minière de fer est destinée à l'élaboration de ce dernier (en 2012, 1,55 milliard de tonnes). En 2012, la production mondiale annuelle de minerai de fer (respectivement de fer) s'est élevée à 2,3 (respectivement 1,58) milliards de tonnes ce qui représente de loin la production mondiale la plus importante devant le minerai d'aluminium (263 millions de tonnes pour la bauxite), l'aluminium (45 millions de tonnes), le cuivre (16,7 millions de tonnes), le zinc (13,6 millions de tonnes), le plomb (5,3 millions de tonnes), le nickel (1,9 million de tonnes) et l'étain (0,2 million de tonnes) [2]. Les trois plus grands producteurs sont la Chine (634 millions de tonnes), l'Australie (525 millions de tonnes) et le Brésil (375 millions de tonnes). Viennent ensuite dans l'ordre décroissant de production : l'Inde, la Russie, l'Ukraine, l'Afrique du Sud, les États-Unis, le Canada, l'Iran, la Suède et le Kazakhstan. Les plus grandes compagnies sont Rio-Tinto (Australie), BHP Billiton (Australie) et Vale (Brésil). Elles dominent le marché et imposent des prix aujourd'hui élevés d'environ 130 \$/tonne (96 €/tonne). Au rythme actuel, on estime qu'il reste environ quatre-vingts ans d'exploitation des réserves mondiales [3].

Dans les conditions normales de pression et de température, le fer est un solide cristallin de structure cubique centrée (fer α). Lorsque la température atteint 912 °C, celui-ci adopte une structure cubique à faces centrées (fer γ). Au-delà de 1394 °C, il reprend une structure cubique centrée (fer δ). Sa température de fusion est de 1538 °C.

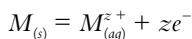
Le fer possède également des propriétés magnétiques puisqu'il s'agit d'un matériau ferromagnétique au même titre que le nickel ou le cobalt : il a la propriété de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Au-dessus d'une certaine température, appelée température de Curie, les matériaux ferromagnétiques perdent

leur propriété d'aimantation et deviennent paramagnétiques. Pour le fer, la température de Curie est de 1 043 K (770 °C).

Le fer est également un oligo-élément indispensable qu'on retrouve dans de nombreux aliments (viande, légumes, cacao...). Une carence en fer est source d'anémie.

1.2. La corrosion

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un matériau (un métal ou un alliage métallique) s'altère par une réaction chimique d'oxydoréduction entre un métal et un milieu environnant contenant un oxydant gazeux ou en solution (le dioxygène et le cation H^+ généralement). La réaction de corrosion correspond à la réaction suivante :



On parle de corrosion d'un métal si la concentration de ses ions en solution aqueuse dépasse $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On distingue deux types de corrosion :

- ◆ La **corrosion sèche** (ou par voie sèche) lorsque les agents oxydants sont en phase gazeuse (il s'agit souvent du dioxygène de l'air). Cette situation peut être traitée au moyen des diagrammes d'Ellingham.
- ◆ La **corrosion humide** (ou par voie humide) lorsque les agents oxydants sont en solution (aqueuse en général). Ces agents sont souvent les ions H^+ ou le dioxygène dissous dans l'eau. En milieu acide, la contribution du dioxygène dissous est généralement moins importante que celle des protons, car la solubilité de O_2 dans l'eau est faible (9 mg/L). Dans ce type de corrosion, l'intensité de la corrosion augmente avec la quantité d'ions (jouant le rôle d'électrolyte support).

Dans le cas de la corrosion humide, il existe plusieurs modes de corrosion :

- ◆ On parle de **corrosion uniforme** lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon (de manière uniforme). Selon les conditions expérimentales (pH notamment), le métal peut, soit s'oxyder sous forme de cations soit se recouvrir d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde. En thermodynamique chimique, on parlera de passivation (cf. paragraphe suivant).
- ◆ On parle de **corrosion par aération différentielle** lorsque la corrosion est due à l'existence d'un gradient (composition, concentration, température...) qui va induire une différence de potentiel. Il va y avoir formation d'une pile de corrosion entre une anode et une cathode.
- ◆ On parle de **corrosion galvanique** lorsque la corrosion est liée à la réaction d'oxydoréduction entre deux métaux différents en milieu corrosif et conducteur : il y a formation d'une pile électrochimique. On peut aussi considérer ce type de corrosion comme un exemple de corrosion différentielle, le gradient étant le potentiel.

- ◆ On parle de **corrosion bactérienne** lorsque des interactions se manifestent entre des bactéries et le matériau.

1.3. Protection contre la corrosion

Pour empêcher la corrosion, il existe plusieurs modes de protection. On notera M_p le métal à protéger et M_d les autres métaux utilisés pour sa protection. Plusieurs moyens sont envisageables (cf. figure 1).

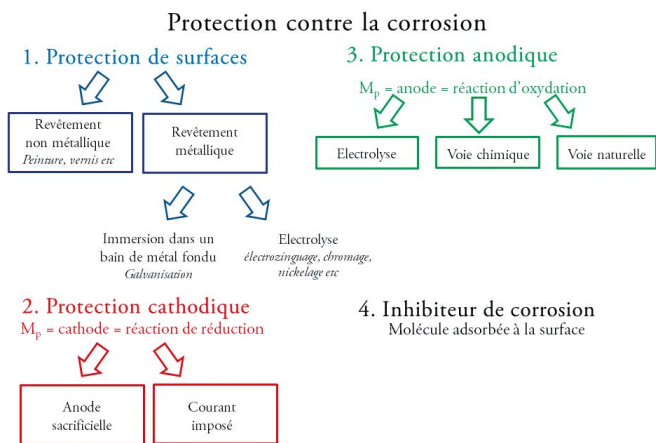


Figure 1 - Différentes méthodes de protection contre la corrosion.

1.3.1. Par une protection de surfaces

Il peut s'agir soit de l'application d'un revêtement non métallique (peintures, laques, vernis, films plastiques...) ou métallique (zinc, chrome, nickel...). Dans ce dernier cas, le dépôt peut se faire soit par électrolyse à partir du cation métallique (électrozingage, chromage, nickelage...) soit par immersion dans un bain de métal fondu (on parle de galvanisation quand il s'agit du zinc). Lors d'une protection par un revêtement, un grattage, une rupture ou une rayure de la surface peut entraîner une perte de la protection. Dans le cas d'un revêtement non métallique, si le métal est mis à nu une corrosion par aération différentielle peut alors avoir lieu. Dans le cas d'un revêtement métallique, le comportement du dépôt diffère selon la nature du métal M_d :

- ◆ Si le métal M_d protecteur est plus réducteur (donc plus facilement oxydable et corrodable) que le métal protégé M_p (zinc ou magnésium sur le fer), ce dernier reste intact tant qu'il reste en contact avec la couche protectrice. La consommation de la couche est en revanche très rapide si bien qu'il est nécessaire de faire dans ce cas des dépôts assez épais (quelques micromètres).
- ◆ Si le métal M_d protecteur est moins réducteur (donc moins facilement oxydable et

corrodable) que le métal protégé M_p (chrome, étain ou nickel sur le fer), la moindre rayure et mise à nu du métal induit alors une corrosion galvanique (cf. paragraphe précédent) et une perte de la protection. La consommation de la couche est relativement lente si bien que des dépôts assez fins (10–100 nm) sont généralement suffisants.

1.3.2. Protection cathodique

Dans ce cas, il est nécessaire que le métal protégé joue le rôle de cathode, c'est-à-dire l'électrode sur laquelle va avoir lieu une réaction de réduction. Il existe alors deux moyens pour protéger un métal par ce biais :

- ◆ **Utilisation d'une anode sacrificielle** : on associe alors le métal M_p à protéger par un contact électrique à un métal M_d plus réducteur (et donc plus facilement corrodé). Ce dernier jouera alors le rôle d'anode et se corrodera (réaction d'oxydation) à la place du fer. Cette méthode utilise le même principe que la protection par un revêtement d'un métal M_d protecteur plus réducteur que le métal protégé M_p , sauf qu'ici il n'y a pas contact entre les deux métaux. Il s'agit d'une pile électrochimique bien contrôlée où le lieu de la réaction d'oxydation (de corrosion) est choisi. Des électrodes (ou morceaux) de zinc ou magnésium sont utilisés dans le cas du fer.
- ◆ **Par application d'une tension extérieure** : on amène le métal M_p dans sa zone d'immunité (cf. sous-paragraphe 1.4.) en utilisant un générateur de tension ou de courant. Dans cette zone le métal M_p est stable et est donc protégé. Expérimentalement, le métal M_p est relié au pôle négatif (cathode, réduction) alors que le pôle positif est relié à une électrode (anode, oxydation) inerte (platine) ou sacrificielle qui joue le rôle de contre-électrode. On parle de protection à courant imposé.

1.3.3. Protection anodique

Dans ce cas, il est nécessaire que le métal protégé joue le rôle de l'anode, c'est-à-dire l'électrode sur laquelle va avoir lieu une réaction d'oxydation sans pour autant que cette réaction soit la réaction de corrosion. Il s'agit donc plutôt de créer une couche protectrice (un oxyde M_xO_y) – aussi appelée couche de passivation – par une réaction d'oxydation à la surface du métal à protéger M_p . Il existe alors plusieurs moyens pour protéger un métal par ce biais :

- ◆ **Par voie électrochimique** : on utilise alors souvent une électrolyse. Une couche d'oxyde M_xO_y est alors formée à la surface du métal à protéger M_p . Un exemple est l'anodisation de l'aluminium (protection de l'aluminium par l'alumine Al_2O_3) [4].
- ◆ **Par voie chimique** : la couche d'oxyde M_xO_y est alors formée à la surface du métal à protéger M_p par une réaction d'oxydation rapide. C'est par exemple le cas de la phosphatation (ou parkérisation) des aciers, obtenue en immergeant les pièces dans des bains d'acide phosphorique H_3PO_4 . C'est aussi le cas de l'expérience décrite dans cet article et que nous étudierons par la suite.

- ◆ **Par voie chimique naturelle** : la couche d'oxyde M_xO_y est alors formée à la surface du métal à protéger spontanément et naturellement au contact de l'air par une réaction d'oxydation.

1.3.4. Inhibiteurs de corrosion

Il s'agit d'une molécule qui va limiter ou stopper le processus de corrosion en s'adsorbant sur le métal et en empêchant l'accès des molécules corrosives à celui-ci.

1.4. Passivation et dépassivation

La passivation est un état des métaux ou des alliages où la présence d'un film passif naturel ou artificiel entraîne un ralentissement significatif (voire une annihilation) du phénomène de corrosion. Le matériau est dit passivé. Ce phénomène n'est pas observé pour tous les métaux :

- ◆ Le chrome forme ainsi facilement une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . On utilise la formation de cette couche pour protéger le zinc (chromation du zinc) ou l'acier (passivation de l'acier).
- ◆ L'aluminium forme naturellement une couche d'alumine Al_2O_3 à l'air. La couche obtenue est poreuse et fine (quelques dizaines de nanomètres). Pour une meilleure protection, on préfère créer cette couche par électrolyse. La couche est alors plus épaisse (quelques micromètres) [5].
- ◆ Le cuivre forme une couche protectrice de vert-de-gris qui est un mélange de carbonate, de sulfate et d'hydroxyde de cuivre(II).
- ◆ Le fer forme une couche de Fe_2O_3 , fine et fragile, mais non poreuse. Cette passivation peut être effectuée en plaçant du fer dans de l'acide nitrique concentré. C'est ce que nous allons réaliser dans cet article.

L'aspect thermodynamique des phénomènes mis en jeu en fonction du pH d'une solution est donné par un diagramme potentiel-pH ($E = f(pH)$). Les oxydes étant généralement plus stables que les hydroxydes, on préférera les diagrammes E-pH tenant compte des premiers cités. Dans le cas du fer le diagramme est donné ci-contre (cf. figure 2).

On distingue alors la zone :

- ◆ d'immunité : le métal est stable thermodynamique-

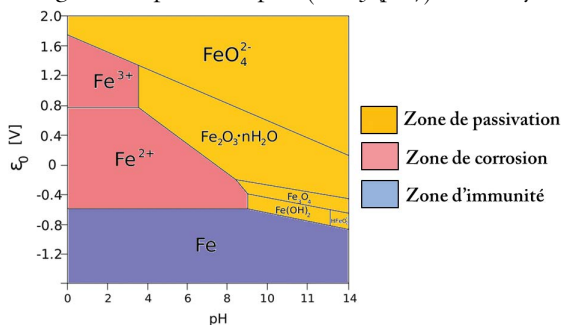


Figure 2 - Diagramme E-pH du fer $C = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

ment en présence du milieu corrosif ;

- ◆ de corrosion : l'espèce n'est stable que sous forme d'ions. Le métal se transforme en ions métalliques et disparaît totalement au bout d'un temps suffisamment long ;
- ◆ de passivation : le métal a subi une première corrosion uniforme et se recouvre d'une couche de composé solide adhérent à la surface et empêchant tout contact du métal avec la solution. Il est alors protégé d'une oxydation ultérieure. La notion de passivation est liée à l'adhérence et à la non-perméabilité de la couche protectrice.

On appelle, potentiel de Flade, le potentiel auquel se forme le film passivant. On peut déterminer celui-ci à l'aide d'un montage à trois électrodes. Si l'on trace la courbe intensité-potentiel d'une électrode de fer plongeant dans une solution aqueuse de nitrate de potassium (électrolyte support) on obtient la courbe représentée en figure 3 [6].

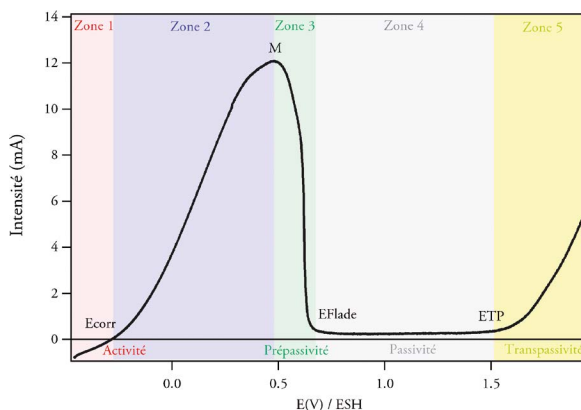


Figure 3 - Courbe $i(E)$ d'une électrode de fer avec KNO_3 pour électrolyte support (pH 2,5).

Partant d'un potentiel de $-0,5\text{ V}$, on observe :

- ◆ Zone 1 : une augmentation du courant avec le potentiel jusqu'à un potentiel E_{corr} , appelé potentiel d'abandon, à partir duquel la corrosion a lieu. Ce potentiel à courant nul caractérise la corrosion naturelle et un potentiel mixte correspond au couple d'oxydoréduction H^+/Fe . Deux réactions électrochimiques différentes ont lieu : réduction des protons (ou O_2 dissous dans le cas d'un milieu aéré) et corrosion (oxydation) du fer Fe en Fe^{2+} .
- ◆ Zone 2 : au-delà de E_{corr} , on observe une augmentation du courant avec le potentiel pour atteindre un maximum au point M . Il y a oxydation du fer en Fe^{2+} et dépôt progressif d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) sur le métal. Au point M , la surface est entièrement recouverte d'une monocouche de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
- ◆ Zone 3 : il s'ensuit une chute drastique du courant (généralement de plusieurs ordres

de grandeur) jusqu'à s'annuler au potentiel de Flade E_{Flade} . Lors de la polarisation, le courant anodique peut varier de quelques microampères à quelques milliampères suivant la surface immergée. La chute brutale du courant s'explique par l'apparition du film passif, non poreux de Fe_2O_3 qui protège alors le fer de la corrosion. Ce Fe_2O_3 est obtenu suite à la modification de la structure de la monocouche de $Fe(OH)_2$ en $Fe(OH)_3$ puis enfin en Fe_2O_3 (tout ceci sans variation d'épaisseur). Ce film ralentit (ou annihile) le transport de matière jusqu'à l'interface métallique (Fe^{2+}) parce que le film est un mauvais conducteur ionique.

- ◆ Zone 4 : au-delà de E_{Flade} , le courant ne varie plus jusqu'à un potentiel E_{tp} à partir duquel la corrosion peut reprendre si la couche d'oxyde devient instable et se dissout.
- ◆ Zone 5 : au-delà de E_{tp} , le courant augmente à nouveau rapidement, car la couche d'oxyde est un conducteur électrique. L'oxydation de l'eau peut alors avoir lieu. E_{tp} correspond au potentiel à partir duquel la réaction $2H_2O = 4H^+ + O_2 + 4e^-$ a lieu.

L'ensemble des zones 1 et 2 est appelé zone d'activité. La zone 3 comprise entre le potentiel du point M et le potentiel de Flade E_{Flade} est quant à elle appelée zone de prépassivité. La chute de courant n'est généralement pas totalement verticale, car la formation de la couche de passivation n'est pas instantanée. La zone 4 est appelée zone de passivité. La zone 5 est quant à elle appelée zone de transpassivité.

Ces différentes zones peuvent être comparées avec les zones présentes dans le diagramme E-pH (cf. figure 2) en se plaçant sur une verticale de pH⁽¹⁾ :

- ◆ zone de l'immunité ($E < E_{corr}$) ;
- ◆ zone de corrosion ($E_{corr} < E < E_{Flade}$) ;
- ◆ zone de passivation ($E_{Flade} < E < E_{tp}$).

Le potentiel de Flade E_{Flade} dépend de la stabilité du film passivant associé, du métal et des conditions expérimentales.

La dépassivation peut quant à elle être provoquée soit par destruction mécanique de la couche d'oxyde (grattage, choc...) ou par formation d'une pile (en touchant par exemple le fer avec un morceau de cuivre).

1.5. Principe de l'expérience

Le but de cette expérience est de montrer qu'une manipulation très démonstrative et visuelle peut-être mise en œuvre pour montrer à la fois la passivation d'un clou en fer ainsi que l'intérêt de la couche de passivation pour protéger du fer. La passivation s'effectue par protection anodique par voie chimique en trempant un clou dans de l'acide

(1) Il faut bien faire attention ici car l'on compare des courbes $i(E)$ tenant compte des aspects cinétiques ce qui n'est pas le cas du diagramme $E = f(pH)$.

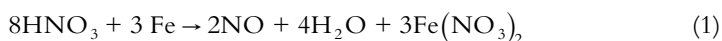
nitrique fumant (HNO_3). On montre alors que la couche de passivation protège le fer en le trempant dans une solution de cations M_r^{z+} susceptible de réagir par une réaction d'oxydoréduction avec celui-ci (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ...) sans qu'aucune réaction ne soit observable à l'œil nu. On opère alors à la dépassivation par un choc qui rompt la couche de passivation fragile. Cette dépassivation permet alors de mettre à nu le fer et la réaction d'oxydation jusqu'ici bloquée par la couche de passivation. Un dépôt métallique M_r (réducteur du couple M_r^{z+}) se forme alors de manière rapide et spectaculaire.

Plusieurs expériences ont été réalisées avec différentes solutions susceptibles de conduire à une réaction d'oxydoréduction avec le fer (cf. figure 4) : sulfate de cuivre (CuSO_4), sulfate de nickel (NiSO_4), chlorure de cobalt (CoCl_2) et chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Des expériences avec des solutions de nitrate d'argent et de tétrachloroaurate(III) de potassium ont également été réalisées sans qu'aucune observation significative n'ait eu lieu.



Figure 4 - Image des solutions utilisées pour les expériences et couples d'oxydoréduction des espèces mises en jeu.

Remarque : Cette expérience constitue une alternative à la manipulation effectuée généralement lorsque l'on introduit un clou en fer dans de l'acide nitrique dilué (à 50 %) après mise en contact au préalable dans de l'acide nitrique concentré ou non. La réaction en l'absence de couche de passivation (sans mise en contact avec de l'acide nitrique concentré) est la suivante :



On observe un dégagement de vapeurs rousses (dioxyde d'azote notamment), car le monoxyde d'azote NO se transforme facilement en dioxyde d'azote NO_2 au contact de l'oxygène de l'air. Le clou est par ailleurs attaqué et prend une couleur rouille due au $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ formé.

En présence de la couche de passivation, aucune réaction n'a lieu.

2. MATÉRIEL ET MODE OPÉRATOIRE

2.1. Produits et matériel

2.1.1. Produits

Solution d'acide nitrique concentré ♦ Solution de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou sulfate de cuivre pentahydraté solide ♦ Solution de sulfate de nickel hexahydraté ($\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou sulfate de nickel hexahydraté solide ♦ Solution de chlorure de cobalt hexahydraté ($\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou chlorure de cobalt hexahydraté solide ♦ Solution de chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou chlorure d'étain dihydraté solide.

2.1.2. Matériel

Clous en fer ou en acier ou en acier galvanisé ♦ Paille 000 (laine d'acier) ou toile émeri ♦ Tubes à essai et porte-tube ♦ Gants de protection pour l'acide nitrique concentré ♦ Fioles jaugées de 100 mL.

2.2. Sécurité

Cette expérience doit impérativement être réalisée sous une hotte aspirante et les expérimentateurs doivent être munis des équipements de protection individuelle (lunettes, blouse). La personne étant amenée à manipuler l'acide nitrique fumant doit procéder avec une extrême précaution et porter des gants en caoutchouc épais.

2.3. Protocole

2.3.1. Préparation des solutions

- ♦ Préparer une solution de sulfate de cuivre, pentahydraté ($M = 249,60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en plaçant environ⁽²⁾ 25 g de sulfate de cuivre dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée.
- ♦ Préparer de même une solution de sulfate de nickel, hexahydraté ($M = 262,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en plaçant environ 26 g de sulfate de nickel dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée.
- ♦ Préparer ensuite une solution de chlorure de cobalt, hexahydraté ($M = 237,93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en plaçant environ 2,4 g de chlorure de cobalt dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée.
- ♦ Préparer finalement une solution de chlorure d'étain(II) dihydraté ($M = 225,63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de concentration $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en plaçant environ 1,1 g

(2) La connaissance exacte des concentrations n'est pas nécessaire.

de chlorure d'étain dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée.

2.3.2. Expériences

- ◆ Placer environ 40 mL de chacune des solutions précédentes dans un tube à essai d'environ 50 mL (cf. figure 4). On obtient ainsi cinq tubes à essai.
- ◆ Préparer le clou en fer en grattant avec de la paille 000 ou de la toile émeri pour enlever toutes traces de rouille⁽³⁾ ou d'autres oxydes. Dans le cas d'un clou galvanisé, chauffer le clou à l'aide d'un bec Bunsen pour enlever la couche de zinc et/ou gratter avec la paille 000 ou de la toile émeri. Une fois le clou bien préparé, le plonger dans l'acide nitrique fumant pendant quinze secondes sur une hauteur d'environ 5 cm. Le sortir délicatement sans toucher les bords du tube. Observer.
- ◆ Plonger alors le clou dans une des solutions d'ions métalliques précédentes pendant environ cinq secondes. Le sortir délicatement sans toucher les bords du tube. Observer.
- ◆ Taper alors la pointe du clou de manière vive et rapide sur la paillasse (en verre ou porcelaine) et observer.

2.4. Résultats et explications

L'introduction d'un clou en fer bien gratté dans l'acide nitrique fumant entraîne la formation d'une couche de passivation. En retirant le clou, on s'aperçoit que celui-ci prend un aspect très brillant qui est dû à la formation d'une couche d'oxyde Fe_2O_3 . L'attaque selon la réaction (1) a lieu, mais très rapidement une couche d'oxyde se forme ce qui passive le clou et bloque l'attaque par l'acide.

Lorsque l'on place ensuite le clou passivé dans les différentes solutions d'ions métalliques, aucune observation n'est à noter. La couche protectrice joue alors son rôle et protège le clou de toute réaction d'oxydoréduction. En sortant délicatement le clou du tube à essai, rien ne se passe tant qu'aucun choc mécanique n'a lieu. En revanche dès que l'on tape la pointe du clou sur la paillasse ceci entraîne alors la destruction mécanique de cette couche d'oxyde. La solution d'ions métallique étant encore présente à la surface du clou, la réaction d'oxydoréduction peut alors avoir lieu. On observe alors l'apparition quasi immédiate du métal M_r correspondant à l'ion métallique M_r^{z+} considéré à la surface du clou. Cette apparition est d'autant plus spectaculaire qu'elle a lieu quasi instantanément après le choc et que sa propagation s'effectue généralement de bas en haut en quelques secondes (cinq à dix secondes en général)⁽⁴⁾. On observe donc

(3) La rouille est un mélange complexe composé d'oxydes dont le plus stable est Fe_2O_3 et d'hydroxydes de fer plus ou moins hydratés ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

(4) Des propagations de la couche de métal M_r peuvent également quelque fois avoir lieu de haut en bas (voire de haut en bas et de bas en haut en même temps) lors du choc.

qu'une fracture même très faible de la couche de passivation autour du clou entraîne une perte de la protection de celui-ci. Cette couche trop fragile ne peut donc pas être utilisée pour protéger de manière durable un clou en fer de la corrosion.

Dans le cas de la solution de sulfate de nickel, d'étain et de cobalt, une couche au reflet gris métallique se forme. Dans le cas du cuivre, la couleur de la couche métallique est d'un rouge orange caractéristique de ce métal. Dans ce dernier cas, cette expérience s'avère être la plus spectaculaire, car la différence entre les potentiels standards E° est très importante (0,78 V), qu'il n'y a pas de blocage cinétique et que le cuivre possède une couleur très particulière. La propagation de la couche de cuivre formée de haut en bas prend environ cinq secondes dans le cas du cuivre (cf. figure 5).

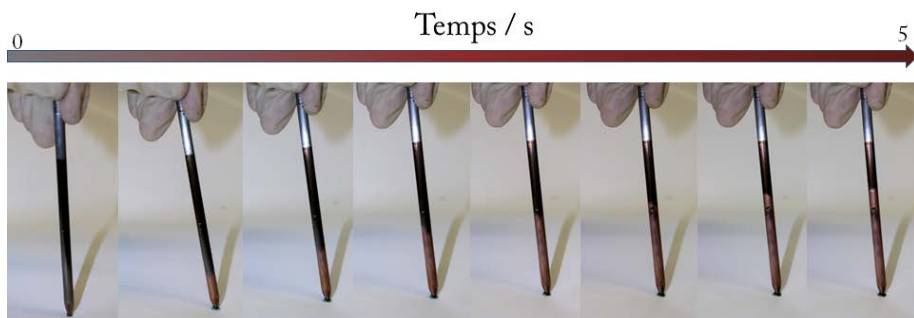
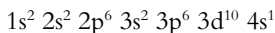


Figure 5 - Propagation en image de la couche de cuivre après avoir frappé la pointe d'un clou, préalablement passivé et introduit dans une solution à $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfate de cuivre, sur la paillasse.

Cette expérience est plus spectaculaire lorsque l'on utilise la solution de CuSO_4 , car la couche de cuivre qui se forme lors de la dépassivation est d'une couleur rouge orange très vive. On parle de couleur cuivrée. Pour expliquer cette couleur caractéristique du cuivre à l'état solide massif, il faut se référer au diagramme de bande du cuivre. La configuration électronique ($Z = 29$) du cuivre est la suivante :



On va considérer alors les bandes d'énergie 3d et 4s respectivement totalement et semi-remplies. Si l'on représente ces bandes d'énergie en fonction de la densité d'état, on obtient la figure 6 (page ci-contre). La densité d'états électroniques notée $N(E)$ est le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. On la définit de la façon suivante :

$$n = \int N(E) dE$$

avec n le nombre d'état compris entre E et $E + dE$. On peut donc aussi voir $N(E)$ comme dn/dE .

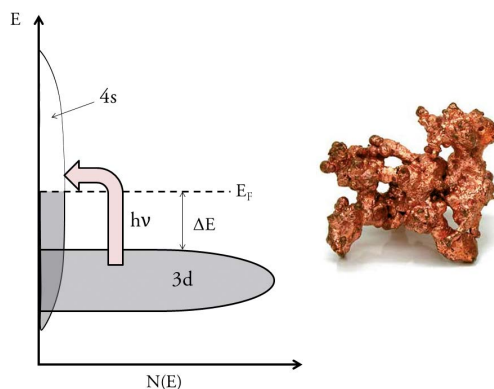


Figure 6 - Diagramme de bande du cuivre.

Au zéro absolu, seuls sont peuplés les niveaux de plus basse énergie. La dernière bande complètement remplie est appelée « bande de valence » (BV). La bande d'énergie permise qui la suit est appelée « bande de conduction » (BC). L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le « gap » (fossé, interstice en anglais) ou bande interdite E_g . Le niveau de Fermi E_F d'un matériau se situe à mi-chemin entre le dernier niveau occupé par les électrons et le premier niveau vide, à $T = 0$ K.

Dans le cas du cuivre, la bande de conduction BC est la bande 4s et la bande de valence BV est la bande 3d. Il y a un recouvrement de ces bandes si bien que le niveau de Fermi se retrouve dans la bande de conduction et qu'il n'y a pas de « gap » (cf. figure 6, page précédente). Le cuivre possède donc des propriétés de conduction importante et donc une résistivité très faible ($\rho_{Cu} = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$). On observe également que dans le cas du cuivre, une transition électronique entre les bandes 3d et 4s peut avoir lieu. L'écart énergétique entre le haut de la bande 3d et l'énergie de Fermi E_F est évalué à $220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($2,30 \text{ eV/atome}$) par diffraction des rayons X. Cela correspond donc bien à une absorption de la lumière dans le bleu vert ($\lambda = 544 \text{ nm}$) et donc une couleur rouge orangée.

Le même type de raisonnement peut-être appliqué à l'argent ($Z = 47$, [Kr] $4d^{10} 5s^1$) et l'or ($Z = 79$, [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$). Dans ces cas, les résistivités sont respectivement $\rho_{Ag} = 1,5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ et $\rho_{Au} = 2,2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ et les transitions électroniques correspondent à des longueurs d'onde autour de 310 nm ($\sim 385 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et $380\text{--}420 \text{ nm}$ ($280\text{--}315 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). L'argent est donc plus conducteur que le cuivre lui-même plus conducteur que l'or. L'argent apparaît gris et l'or doré (jaune). Dans le cas des autres métaux, il n'y a souvent pas possibilité de transition entre deux bandes si bien que toutes les longueurs d'onde sont absorbées, car il n'y a pas de « gap » et ils apparaissent donc gris-noir.

Remarques :

- ◆ Si l'on plonge un clou dans la solution de sulfate de cuivre sans le passiver au préalable dans l'acide nitrique fumant, il y a formation instantanée d'une couche de cuivre.
- ◆ Si l'on fait l'expérience avec un clou en acier, le dépôt de cuivre se fait après le choc comme pour le clou en fer.
- ◆ Si l'on fait l'expérience avec un clou en acier galvanisé, le dépôt de cuivre se fait même sans choc, mais avec un petit temps de latence, car la couche de passivation est très peu stable. La couche de zinc est détruite lors de la mise en contact avec l'acide nitrique.
- ◆ La vitesse de formation de la couche de cuivre après le choc dépend énormément de l'état de surface de départ du clou. Plus le clou est neuf, plus la surface est lisse et plus la couche sera instable et la vitesse rapide.

CONCLUSION

Dans cet article, nous avons montré qu'il est possible de facilement mettre en œuvre une expérience permettant d'observer de manière spectaculaire et très visuelle le caractère protecteur et la fragilité de la couche de passivation sur un clou en fer. L'utilisation d'acide nitrique fumant nécessite des précautions très particulières (port des équipements de protection individuelle et de gants en caoutchouc épais, expérience à réaliser sous hotte). Cette expérience constitue une alternative intéressante à l'expérience du clou en fer plongé dans l'acide nitrique dilué après contact ou non dans l'acide nitrique concentré (*ie* en présence ou non d'une couche de passivation).

REMERCIEMENTS

Ces expériences ont été effectuées dans le cadre d'un travail collectif (projet pédagogique) impliquant des élèves de Licence 3^e année - L3 (première année de l'ENS Cachan) et un enseignant du département de chimie (Jonathan Piard). Ce dernier tient à remercier, Renaud Taleroy pour être à l'origine de cette étude et son implication. Ces remerciements vont aussi à Ondine Picot et Olivier Bonjour pour leur aide précieuse à la réalisation des expériences et leurs nombreuses idées qui ont permis une constante amélioration de ce travail. Merci également à Simon Delacroix et Gaëtan Lautier pour avoir accordé du temps pour obtenir la courbe $i(E)$ du fer. Finalement les auteurs tiennent à remercier Cécile Dumas-Verdes et Pierre Audebert pour leurs conseils précieux à la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] <http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/fer.html>

- [2] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/metaux/alum/texalu.htm>
- [3] <http://www.planetoscope.com/matieres-premieres/170-production-de-fer-dans-le-monde.html>
- [4] D. Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille Réd-Ox*, « Anodisation de l'aluminium », p. 182-184, De Boeck, 2011.
- [5] J.-L. Vignes, T. Di costanzo, S. Bouquet et D. Ferton, « Une vie d'aluminium », *Bull. Un. Phys.*, vol. 91, n° 790-791, p. 35-60, janvier-février 1997.
- [6] B. Fosset, *Chimie physique expérimentale*, « Tracé potentiodynamique de la courbe de passivation du fer. Potentiel de Flade », p. 283-287, Hermann, 2006.

Complément de l'article

Cet article comporte un complément nommé :

◆ VIDEO *Passivation.mp4*

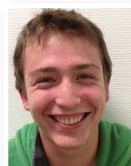
Il est disponible sous la forme d'un fichier zippé 09740767.



Jonathan PIARD

Professeur agrégé (PrAg)

Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)



Renaud TALEROY

Élève normalien

Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)



Olivier BONJOUR

Auditeur libre

Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)



Ondine PICOT

Élève normalienne

Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)