

1. Propriétés du métal.

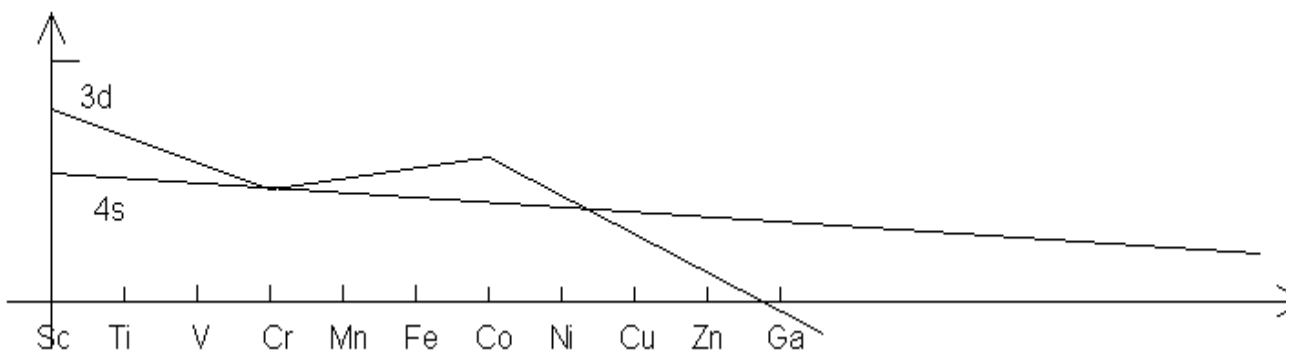
1.1. Étude de l'élément.

1.1.1. Configuration électronique

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. C'est un métal de transition. Les orbitales d sont environ à moitié remplies. La bande d sera donc à moitié remplie, presque tous les électrons remplissant les O.M. liantes : la liaison métallique sera donc très forte, ce qui entraîne également une forte compacité (et donc une masse volumique élevée : 7900 kg.m^{-3}).

1.1.2. Propriétés atomiques.

Le rayon métallique vaut $0,126 \text{ nm}$; le rayon ionique de Fe^{2+} vaut $0,076 \text{ nm}$, celui de Fe^{3+} vaut $0,067 \text{ nm}$.



Énergie électronique.

Le diagramme suivant montre l'évolution de l'énergie des électrons $3d$ et $4s$ lorsqu'on passe du scandium (Sc) au gallium (Ga) :

On voit que cette énergie devient de plus en plus négative, et qu'il sera plus difficile d'ioniser les métaux de droite que de gauche. Ainsi TiO_2 et V_2O_5 sont-ils pratiquement ioniques et contiennent des ions Ti^{4+} et V^{5+} . Par contre l'ion ferrate FeO_4^{2-} ($d_{\text{ox}}^* = +\text{VI}$) est purement covalent, et FeO_4 n'existe pas. Dans les périodes inférieures, la taille des ions métalliques aidant, les composés du type MO_4 existent (RuO_4 et OsO_4).

Les électrons du fer sont relativement faciles à arracher: les deux électrons $4s$ et un seul $3d$ (pour obtenir la configuration $3d^5$, la plus stable car les OA d sont exactement à moitié remplies): $E_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^* = -0,44 \text{ V}$. L'électron $3d$ est plus difficile à arracher, à cause de la petitesse de l'ion : $E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^* = 0,77 \text{ V}$.

Plus généralement, voici les potentiels rédox pour les couples M^{2+}/M et $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$:

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
M^{2+}/M	-1,6	-1,18	-0,91	-1,18	-0,44	-0,28	-0,24	+0,34
M^{3+}/M^{2+}	-0,37	-0,25	-0,41	+1,54	+0,77	+1,84	/	/

On y retrouve la stabilité particulière des états d5 pour Mn^{2+} et Fe^{3+} .

1.2. Propriétés magnétiques.

La plupart des composés d'éléments de transition sont paramagnétiques, et leurs propriétés ont souvent été déduites à partir de ces données. Étudions ce magnétisme en détail.

1.2.1. Paramagnétisme.

La susceptibilité magnétique d'une substance présentant un moment cinétique électronique $J = L + S$ (L = moment cinétique orbital et S = moment cinétique de spin), est égale à :

$$\chi = \frac{N \cdot g \cdot \mu_B \cdot J}{3} \cdot \text{th} \left(- \frac{g \cdot \mu_B \cdot J \cdot B}{k \cdot T} \right)$$

où N est le nombre d'Avogadro ; g , le facteur de Landé de l'atome (2 en général) ; μ_B , le magnéton de Bohr = $9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$; k est la constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. A température ordinaire, $kT \ll g \cdot \mu_B \cdot J \cdot B$, donc $\text{th}(x) = x$, soit

$\chi = - \frac{N \cdot (g \cdot \mu_B \cdot J)^2 \cdot B}{3 \cdot k \cdot T}$. Pour les atomes de la première période de transition, $J = S$, les

valeurs propres de S étant égales à $\sqrt{S(S+1)}$. Par exemple Fe^{3+} possède une somme de spin égale à 2,5. À 300K, la valeur calculée de χ vaut $0,438 \text{ O}^2$, la valeur expérimentale valant $0,430 \text{ T}^{-1}$.

1.2.2. Diamagnétisme.

Le diamagnétisme est une propriété de toutes les formes de matière. Car toutes les substances possèdent des orbitales remplies pour lesquelles $\sum S = 0$ et donc $l = 0$. Donc pas de paramagnétisme s'il n'existe pas d'électrons célibataires. Cependant, dans un champ magnétique B , un petit moment magnétique, proportionnel et opposé à B , apparaît. Le paramagnétisme est 100 fois plus fort que le diamagnétisme. Celui-ci ne se voit donc pas pour une substance paramagnétique.

De quoi s'agit-il? On peut montrer que sous l'effet de B , il apparaît un moment magnétique $\mu = - \frac{\mu_0 \cdot N \cdot Z \cdot e^2 \cdot \langle r^2 \rangle}{6m}$ où $\langle r^2 \rangle$ est la valeur moyenne du rayon de l'orbite de l'électron considéré. Par exemple, pour un électron 1s, $\langle r^2 \rangle = 3 \cdot a^2$, a étant le

rayon de Bohr.

1.2.3. Ferromagnétisme et antiferromagnétisme.

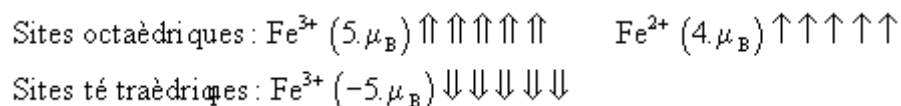
Nous avons vu qu'une substance paramagnétique voyait sa susceptibilité magnétique varier proportionnellement à $1/T$ (loi de Curie). Pour certaines substances, on constate qu'au dessous d'une certaine température, le comportement paramagnétique disparaît et fait place à une zone où existe une aimantation spontanée, qui augmente très fortement dans un champ magnétique extérieur. Cette température est la température de Curie et la susceptibilité paramagnétique suit alors la loi de CurieWeiss :

$$\chi = \frac{1}{(T - T_c)^{1,33}}$$

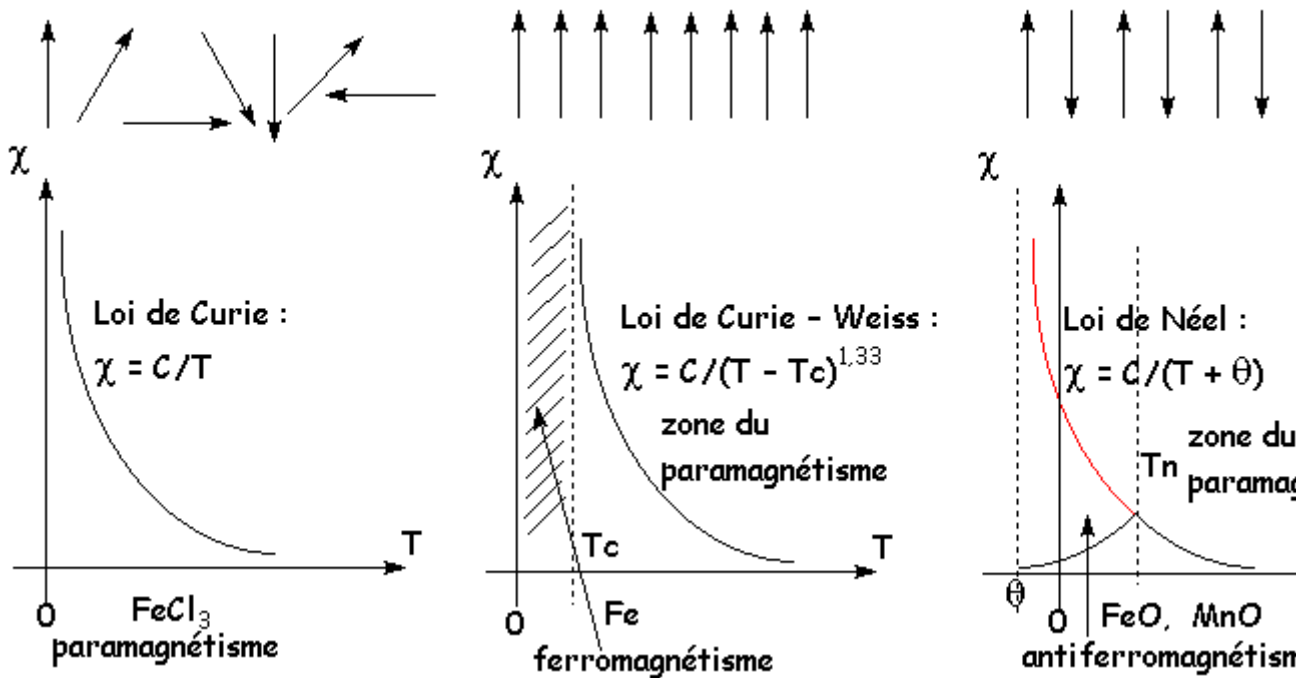
La forte augmentation de l'aimantation au dessous de T_c provient de l'alignement les uns par rapport aux autres des moments magnétiques des atomes. Au-dessous de T_c , l'agitation thermique ne peut vaincre la force magnétique qui maintient l'alignement des moments magnétiques des atomes. Il y a ferromagnétisme. Pour certaines substances, les forces entre les petits moments sont telles qu'il vont s'aligner deux à deux de manière antiparallèle. On comprend que cet agencement, existant au dessous d'une température dite de Néel, va au contraire diminuer la susceptibilité magnétique jusqu'à l'annuler presque au zéro absolu.

1.2.4. Ferrimagnétisme.

La magnétite Fe_3O_4 est l'exemple typique de composé ferrimagnétique. On peut rappeler que sa structure est celle d'une maille CFC d'ions O^{2-} , les ions Fe^{2+} étant situés dans le $\frac{1}{4}$ des sites octaédriques, et les ions Fe^{3+} pour moitié dans $\frac{1}{4}$ des sites octaédriques, et pour moitié dans $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques. Il s'agit d'un spinelle inverse. Il y a alignement des moments magnétiques dans chaque type de site : (-) dans les tétraédriques et (+) dans les octaédriques. On a donc la disposition suivante pour les petits moments:



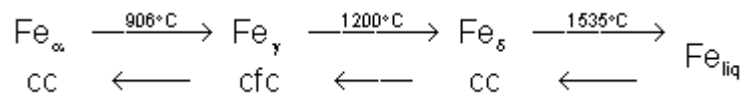
On constate que les moments magnétiques des ions ferriques s'annulent. Ne restent que les moments magnétiques des ions ferreux, qui confèrent à la magnétite une aimantation permanente proportionnelle au seul état de spin des Fe^{2+} .



1.3. Le métal.

1.3.1. Structure.

Le fer existe sous trois formes:



1.3.2. Occurrence.

Il représente 4,7% de la croûte terrestre. Il est majoritaire dans le noyau. Les principaux minerais sont l'hématite Fe₂O₃, la magnétite Fe₃O₄, la limonite Fe₂O₃ · 3H₂O, la sidérite FeCO₃...

1.3.3. Alliages.

-solutions solides de substitution :

Cr, la structure est la même (a, g, d). On l'utilise pour obtenir l'acier chromé, l'incox...

Ni, c'est la même chose.,

-solutions solides d'insertion : surtout avec le carbone. Ainsi le fer a donné la ferrite, le fer g l'austénite. Fe₃C est la cémentite.

1.3.4. Propriétés physiques.

Le fer est ferromagnétique, mou pour le fer a et d , dur pour le fer g Il est tenace et ductile.

1.3.5. Propriétés chimiques

Il est relativement stable à l' air. S'oxyde à l'air humide (voir le § corrosion). Il réagit avec les oxydants à chaud (oxygène, chlore) et réduit les oxydants en solution aqueuse (H_3O^+)

2. Étude des propriétés des ions ferreux et ferriques.

2.1. Les complexes du fer.

2.1.1. Structure.

Voici ci-dessous un tableau donnant les différents types de complexes du fer.

d_{ox}^+	remplissage	structure	exemples
- II	d^{10}	tétraédrique	$Fe(CO)_4^{2-}$, $Fe(CO)_2(NO)_2$
0	d^8	trigonal bipyramidal	$Fe(CO)_5$
+ I	d^7	octaédrique	$Fe(H_2O)_5NO^{2+}$
+ II	d^6	tétraédrique	$FeCl_4^{2-}$
		octaédrique	$Fe(H_2O)_6^{2+}$
+ III	d^5	tétraédrique	$FeCl_4^-$
		trigonal bipyramidal	$Fe(N_3)_5^{2-}$
		octaédrique	$FeCl_6^{3-}$
+ IV	d^4	octaédrique	$Fe(\text{diars})_2Cl_2^{2+}$
+ VI	d^2	tétraédrique	FeO_4^{2-}

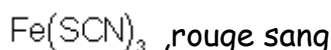
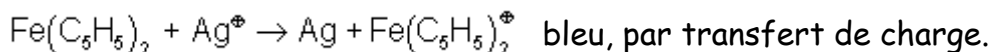
Nous nous intéressons aux états II et III. La structure électronique de ces complexes dépend de la nature du ligand. Si le champ cristallin est grand, le complexe est à spin faible; s'il est petit, le complexe est à spin fort et toujours paramagnétique.

Nous devons rappeler la série spectrochimique :



La couleur des complexes dépend de la force du champ. Ainsi $Fe(H_2O)_6^{3+}$ est-il orange,

car il absorbe dans le bleu-vert. Si l'hydroxyde ferreux (qui devait être blanc) apparaît vert, c'est à cause des traces d'hydroxyde ferrique qui réémettent le bleu-vert. Par contre, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est incolore (absorbe dans l'UV). Parfois l'excitation lumineuse provoque un transfert de charges du ligand au métal, par passage d'électrons d'une orbitale p pleine du ligand à une orbitale d de bonne symétrie du métal. Quelques exemples :

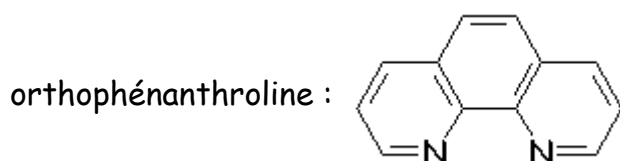


2.1.2. Quelques propriétés des complexes du fer II et III.

Le fer II et le fer III forment des complexes qui sont pour la plupart octaédriques. Il est intéressant d'étudier la stabilité relative des complexes II et III (potentiels rédox), ainsi que les réactions d'élimination et de substitution qui ont lieu sur ces complexes.

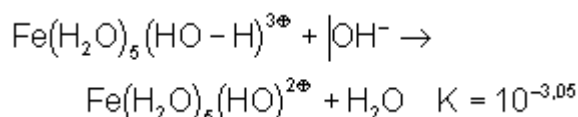
2.1.2.1. Potentiels redox

Le potentiel redox du couple $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3\oplus} / \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2\oplus}$ vaut 0,77V. La substitution des ligands H_2O par d'autres ligands, en modifiant la stabilité relative des complexes, modifie le potentiel redox. Par exemple pour le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $E^0 = 0,36 \text{ V}$. Cela montre que l'hexacyanoferrate^{+III} n'est qu'un petit peu moins stable que l'hexacyanoferrate +II, alors que l'ion hexaquofer^{+III} est nettement moins stable que l'ion hexaquofer^{+II}. Autre exemple, celui du couple triorthophénanthrolinefer^{+III} / triorthophénanthrolinefer^{+II}, dont le potentiel redox vaut 1,12 V.

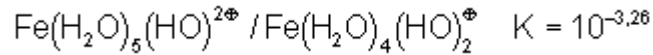


2.1.2.2. Réactions d'élimination.

Lorsqu'un ligand peut céder un de ses atomes ou ions en présence d'un accepteur (proton en présence d'une base par exemple), on est en présence d'une réaction d'élimination, qui, dans l'exemple cité, est une réaction acide-base :



Pour le couple



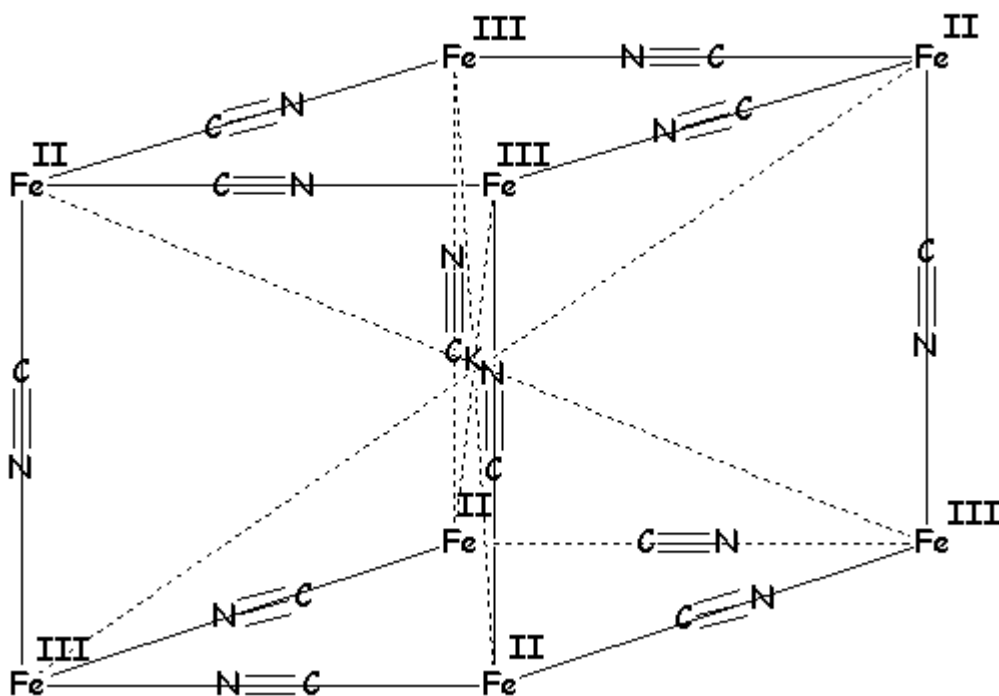
2.1.2.3. Réactions d'addition et d'élimination.

Ce sont les plus importantes. La substitution peut être d'ordre 1 (avec départ préalable d'un ligand) ou d'ordre 2 (avec addition élimination, comme sur les carbonyles en orga). La stabilité des complexes est donnée par leur constante de dissociation K_d , relative à la substitution d'un ou plusieurs ligands par H_2O . La vitesse des réactions dépend de la capacité d'un ligand à être expulsé du complexe : c'est la labilité du ligand. Par exemple, CN^- et NH_3 sont peu labiles, alors qu' H_2O est très labile. Un complexe peut avoir un K_d supérieur à 1 et exister dans l'eau à cause de la faible labilité du ligand. On peut ainsi étudier en solution aqueuse pendant un temps assez long le complexe $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{2\oplus}$ avant qu'il ne soit détruit.

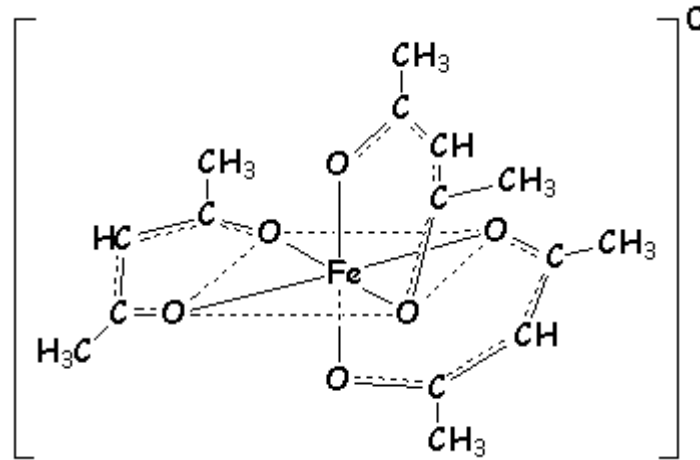
Les complexes les plus stables sont les complexes cyanés. Cependant, la labilité de CN^- est plus importante dans l'hexacyanoferrate^{+III} que dans l'hexacyanoferrate^{+II}. Aussi la solution aqueuse du premier est-elle plus toxique, car elle contient un peu d'ions cyanure remplacés par l'eau dans le complexe.

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2\oplus}$ réagit sur $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ pour donner le bleu de Turnbull, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3\oplus}$ réagit sur $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pour donner le bleu de Prusse.

Ces deux pigments sont en réalité identiques et ont pour formule brute : $\text{KFe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, dont voici la structure cristalline :



Fe^{+III} donne beaucoup de complexes stables avec des composés oxygénés, par exemple le triacétylacétonatofer $^{+III}$, qui a une couleur rouge intense caractéristique du fer :

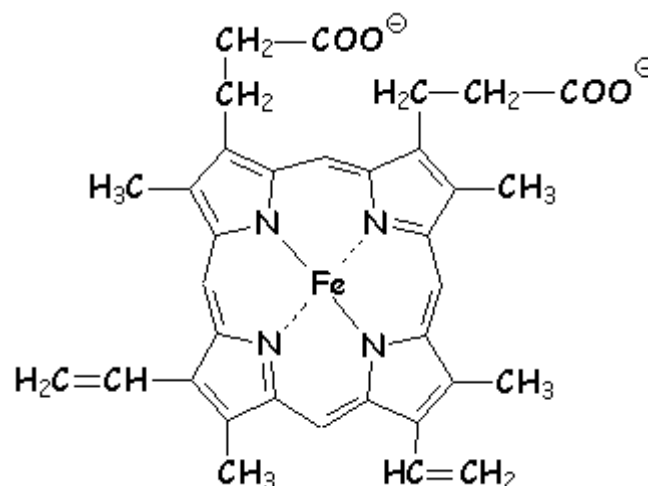


Les ions thiocyanate SCN^- donnent une série de complexes rouges où les ions SCN^- sont très labiles, puisque l'ajout de F^- fait disparaître instantanément la couleur par formation de complexes fluorés très stables.

A l'état solide, on trouve beaucoup de complexes hexacoordinés, par exemple $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-} \cdot 3\text{K}^+$, et surtout les seuls complexes tétraédriques : $\text{FeCl}_4^{2-} \cdot \text{Ba}^{2+}$, ou encore $\text{FeCl}_4 \cdot \text{Rb}^+$.

2.1.2.4. Complexes biochimiques

Le plus important est l'hème, où Fe^{+II} est complexé par des azote. L'action de NO ou des nitrites oxyde irréversiblement Fe^{+II} en Fe^{+III} . C'est la méthémoglobine, incapable d'opérer le transport de l'oxygène et du gaz carbonique dans le sang. Fe^{+II} demeure dans cet état d'oxydation lors du chargement d'oxygène dans les poumons, il y est simplement complexé par O_2 .

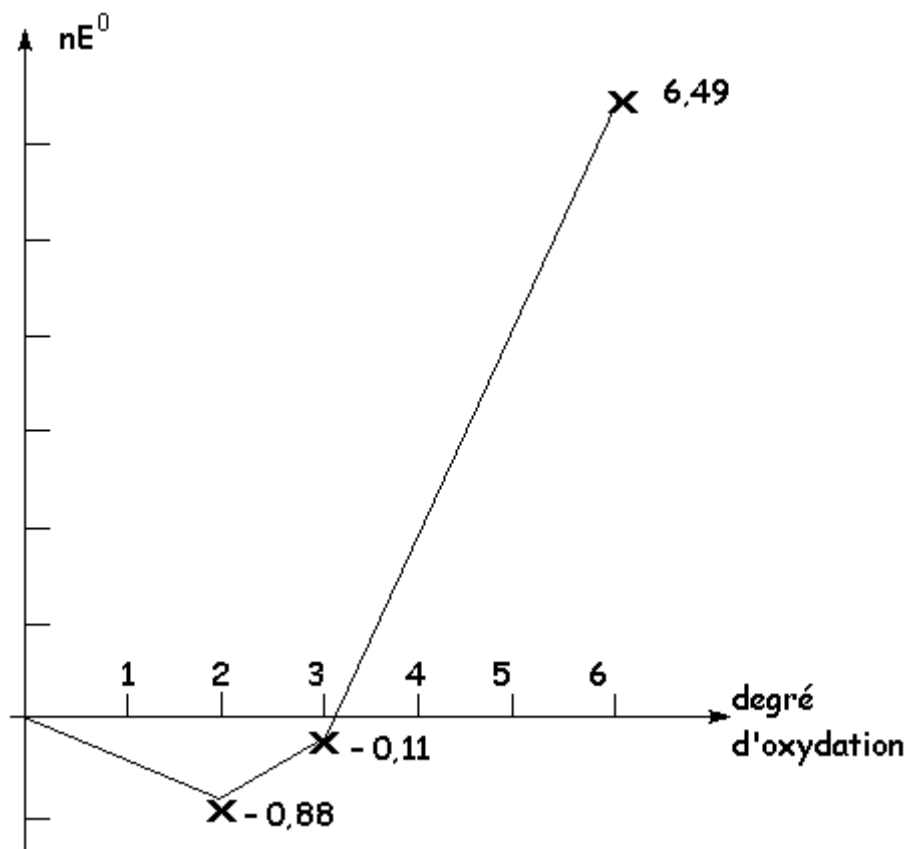


2.2. Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en solution

Leur particularité réside dans leur facilité à être hydrolysés en solution aqueuse. Cela est dû au caractère polarisant important des cations (rayons ioniques faibles). Les ions $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2\oplus}$ et $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3\oplus}$ ont des liaisons métal-oxygène si fortes qu'en présence de base, même faible, les liaisons O-H ont un caractère acide important.

Ce sont aussi les propriétés réductrices de la solution de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2\oplus}$ qui retiennent l'attention. C'est pourquoi, exposée à l'air, cette solution est colorée par des traces de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3\oplus}$.

2.2.1. Diagramme de Frost.



2.2.2. Diagramme potentiel-pH.

Données : $\text{Fe}^{2\oplus} / \text{Fe}$ $E^0 = -0,44 \text{ V}$

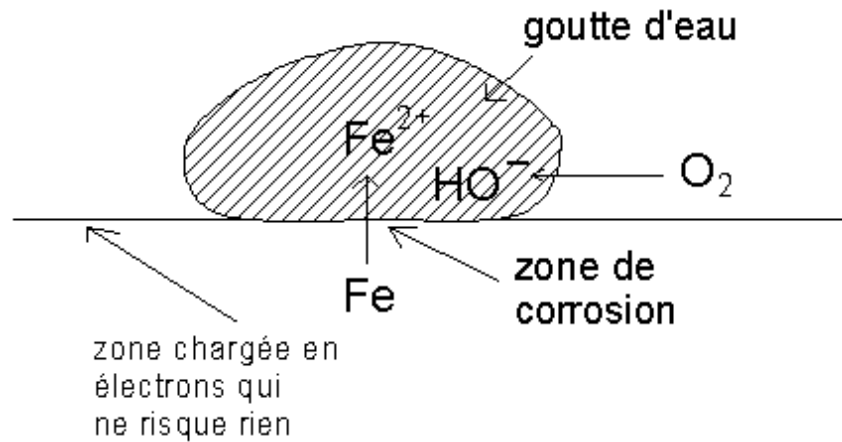
$\text{Fe}^{3\oplus} / \text{Fe}^{2\oplus}$ $E^0 = +0,77 \text{ V}$

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ $K_s = 10^{-15,1}$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $K_s = 10^{-38}$

2.3. Corrosion.

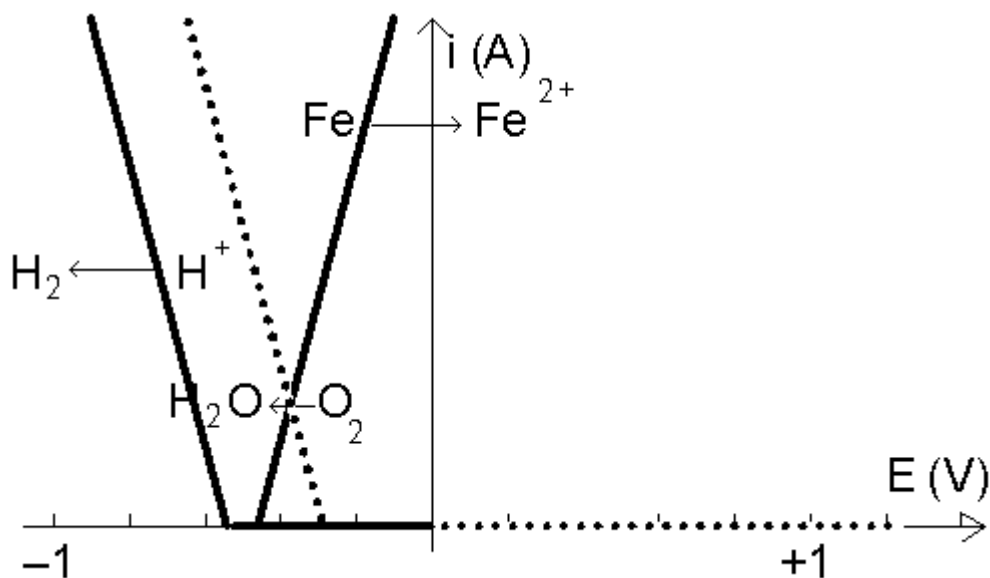
2.3.1. Aspect thermodynamique.



2.3.2. Aspect cinétique.

Le système Fe^{2+}/Fe est un système rapide, par contre les systèmes oxydants sont lents : surtension de O_2 sur $\text{Fe} = 1 \text{ V}$, celle de H_2 sur $\text{Fe} = 0,1 \text{ V}$. De la concentration de la solution dépend sa résistance, qui fait apparaître une chute de tension. Si la résistance est infinie (par exemple dans le cas d'un métal couvert d'oxyde), l'intensité de corrosion devient nulle.

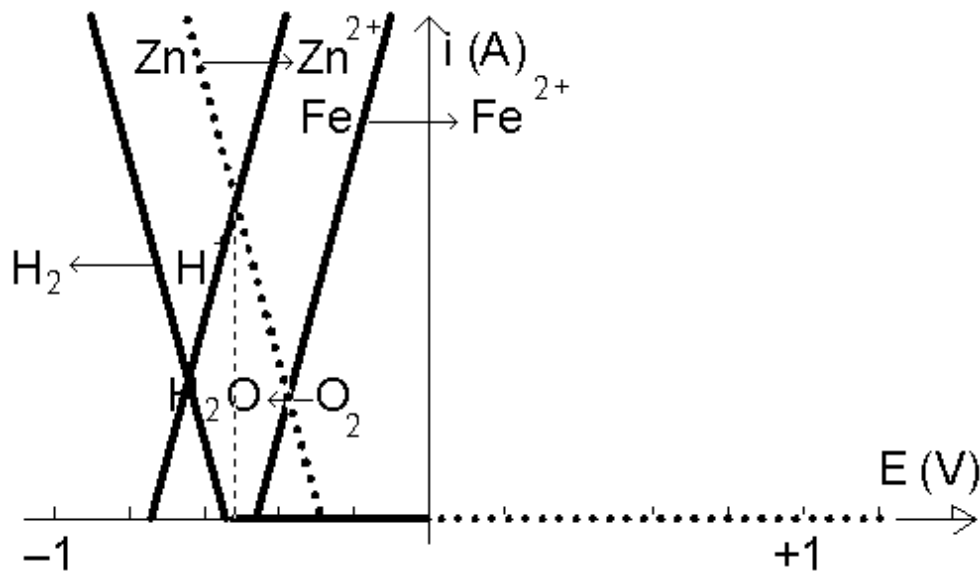
Les systèmes qui nous intéressent sont donc : Fe^{2+}/Fe , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 . Sur le fer, la surtension de l'oxygène vaut environ $1,4 \text{ V}$; celle de l'hydrogène vaut $0,1 \text{ V}$. Le premier couple est un système rapide. Voici le diagramme i/E à $\text{pH} = 7$:



On constate bien qu'à $\text{pH} = 7$, c'est l'oxygène qui oxyde le fer. Certes l'intensité de corrosion, donc la vitesse de la réaction est faible, mais à long terme, le fer sera malgré tout corrodé. Il faut donc diminuer cette intensité. Nous disposons pour cela

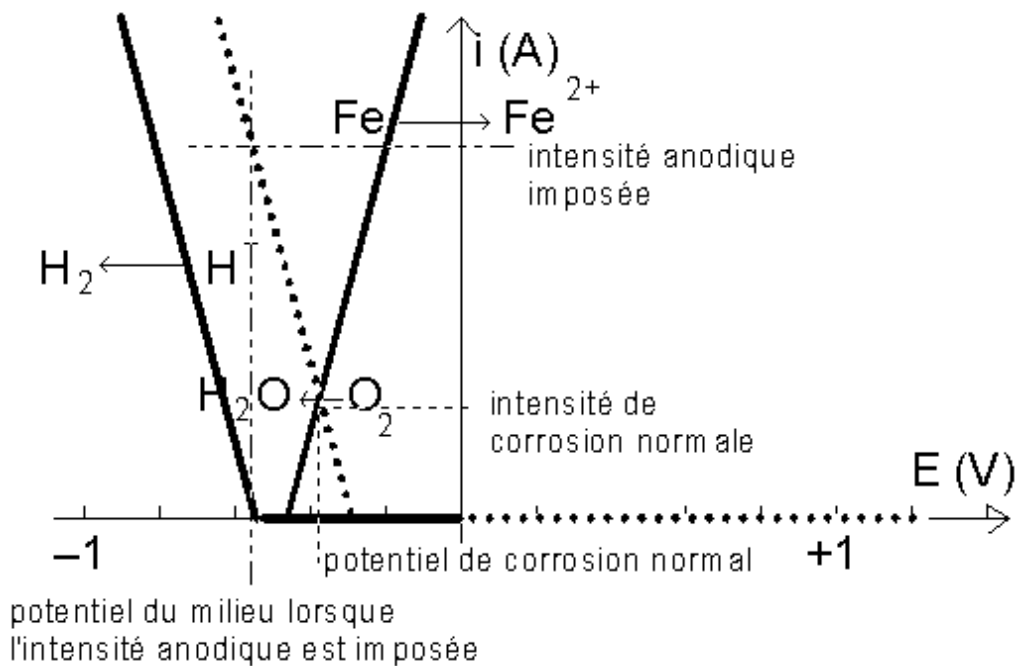
de deux possibilités : soit diminuer le potentiel du milieu, soit diminuer la valeur absolue de la pente de la droite $I = f(E)$, en augmentant la résistance du milieu.

2.3.2.1. Anode sacrificielle.



C'est l'oxygène qui oxyde le zinc, et cette réaction impose le potentiel, qui est inférieur à $-0,44\text{ V}$; donc, le fer ne peut plus être oxydé à ce potentiel et est protégé (protection des coques de navires).

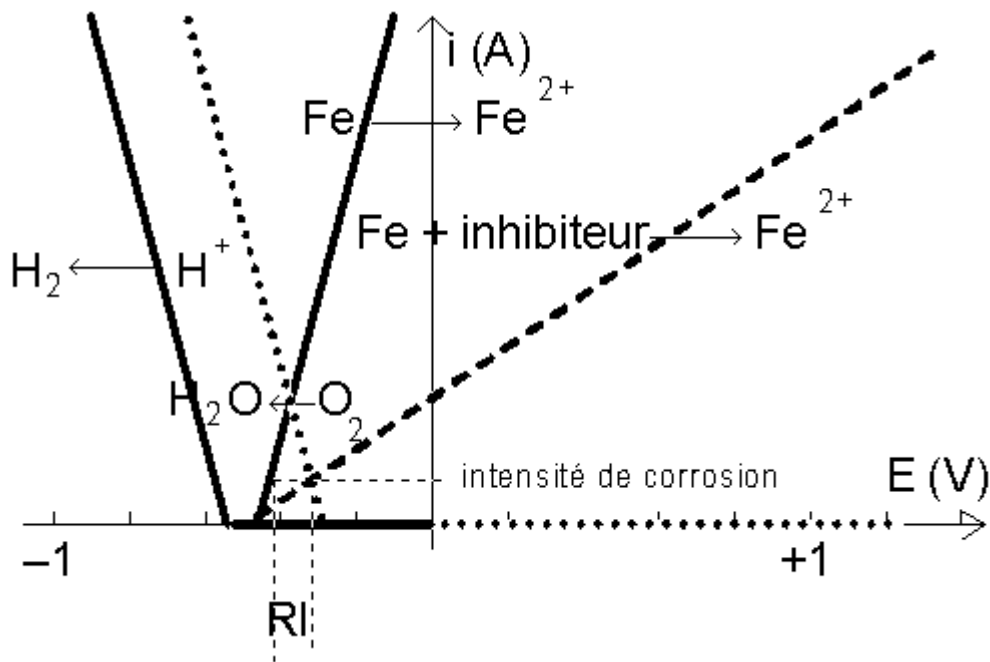
2.3.2.2. Protection par un courant imposé.



Lorsque l'on place un générateur de courant aux bornes de nos électrodes, on constate que le potentiel du milieu descend au dessous de $-0,44\text{ V}$, ce qui protège le fer.

2.3.2.3. Inhibiteurs.

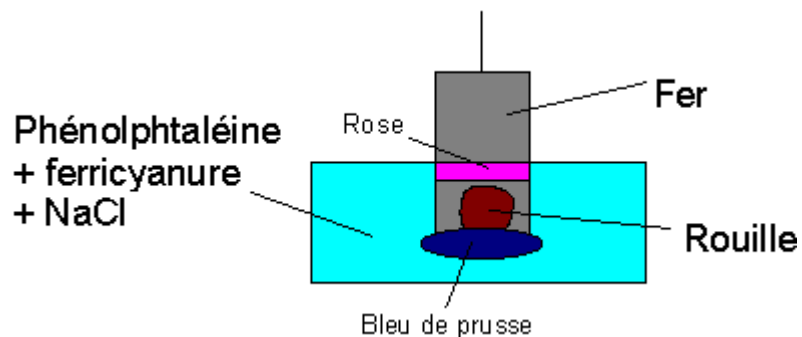
Ceux-ci se fixent sur la cathode et augmentent fortement la résistance de l'électrolyte, d'où diminution de l'intensité de corrosion :



La peinture d'une plaque métallique fait tendre la résistance de l'électrolyte vers l'infini, ce qui fait tendre l'intensité de corrosion vers zéro.

2.3.3. Localisation de la corrosion.

D'après le schéma de la goutte d'eau, on constate que la corrosion se fait là où il n'y a pas d'oxygène, à la cathode. C'est ainsi que la rouille, lorsqu'elle apparaît en un point d'une carrosserie de voiture, a déjà beaucoup progressé sous la peinture adjacente.



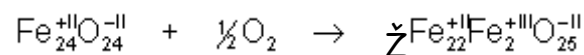
3. Les oxydes de fer.

3.1. Structure. Non stœchiométrie.

A température ordinaire, les seuls oxydes de fer stables sont l'hématite Fe_2O_3 et la

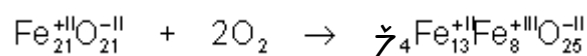
magnétite Fe_3O_4 . Leurs structures sont respectivement celles du corindon (alumine α) et d'une spinelle inverse. La réduction de la magnétite au dessus de 1171K fait d'abord apparaître un oxyde de fer. La réduction se poursuit sans qu'il y ait ni de modification de phase, ni de modification de maille, jusqu'à ce que cet oxyde ait la composition $\text{Fe}_{24}\text{O}_{25}$. Puis la réduction fait apparaître du fer pur, sans qu'il y ait jamais apparition de FeO stœchiométrique.

Comment expliquer ce phénomène ? On a d'abord constaté que l'oxyde ferreux était un semi-conducteur de type "p". Pour obtenir la formule $\text{Fe}_{24}\text{O}_{25}$ à partir de FeO , il faut faire la réaction théorique suivante :



Le signe \checkmark représente un défaut lacunaire dans le réseau cationique. Ces lacunes représentent des trous positifs dans la bande de valence de l'oxyde ferreux, d'où ses propriétés de semi-conducteur de type "p".

Si la pression d'oxygène augmente encore, de plus en plus d'ions ferreux sont oxydés en ions ferriques, avec augmentation du nombre de lacunes, jusqu'à l'obtention de $\text{Fe}_{21}\text{O}_{25}$:



La création de ces lacunes va modifier la couleur de FeO . Celui-ci devrait être blanc. Il est noir, car ces lacunes, appelées centre F, vont absorber dans tout le spectre du visible. De même, NiO stœchiométrique est vert, alors que NiO non stœchiométrique est noir.

Une étude thermodynamique permet de montrer que le composé non stœchiométrique est plus stable que FeO théorique, car la création de lacunes ordonnées est parfois la source d'une diminution d'énergie libre, par augmentation d'entropie.

3.2. Thermodynamique de la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène, le carbone et le monoxyde de carbone.

Voir diagramme d'Ellingham.

3.3 Sidérurgie.

