

Le fer

- Etat fondamental: $3d^6, 4s^2 \rightarrow$ on attend donc les ions $Fe^{2+} (3d^6)$ et $Fe^{3+} (3d^5)$
- C'est le 4^{ème} élément en terme d'abondance terrestre ($O > Si > Al > Fe$), 4.7% en masse.
- Les ions libres sont très paramagnétiques - spin élevé (champ faible): $4e^-$ pour Fe^{2+} et $5e^-$ pour Fe^{3+}
- Rayons ioniques : $r(Fe^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ et $r(Fe^{2+}) = 0.78 \text{ \AA}$; donc Fe^{3+} est plus polarisant que Fe^{2+} .
Les liaisons seront plus covalentes avec Fe^{3+} car le rapport q/r^2 est plus grand.

I - Propriétés du métal (propriétés voisines pour Co et Ni).

a. Propriétés physiques

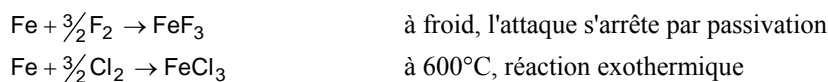
Fer α	$\xleftarrow{906^\circ C}$	Fer γ	$\xleftarrow{1401^\circ C}$	Fer δ	$\xleftarrow{1539^\circ C}$	Fer liquide
		Cubique I	c.f.c.	Cubique I		
$a(\text{\AA})$		2.86	3.65	2.93		
$r_M(\text{\AA})$		1.24	1.29	1.27		

- Propriétés magnétiques : $A T > T_C = 768^\circ C$ le fer est paramagnétique
 $A T < 768^\circ C$ le fer est ferromagnétique ($\sigma_s = 1,8 \mu_B / \text{mol}$)
- Masse volumique : $\rho = 7.87 \text{ g.cm}^{-3}$ (2.7 g.cm^{-3} pour Al)
- Résistivité $\rho = 9.7 \mu\Omega.cm$ (pour Al : 2.63 $\mu\Omega.cm$ et pour Cu : 1.72 $\mu\Omega.cm$),
 c'est un conducteur électrique moyen.

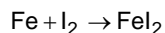
b. Propriétés chimiques

- Très réactif : si le fer est en poudre . Le fer pyrophorique (réduction de l'oxyde par H_2) brûle spontanément à l'air.
- Moins réactif : à l'état massif.

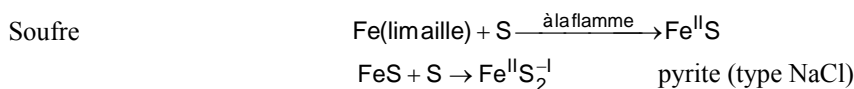
Combustion avec les oxydants forts: $O_2, F_2, Cl_2 \rightarrow$ degré +III ($Fe_2O_3, FeF_3, FeCl_3$)



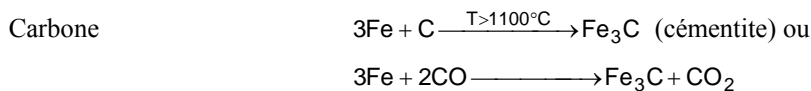
Combustion avec les oxydants faibles: $I_2, \dots \rightarrow$ degré +II



Avec les non-métaux : la réaction est plus douce



Azote (N_2 ou NH_3) composés d'insertion qui durcissent le fer et augmentent sa résistance à l'abrasion (FeN_x)



Voir le diagramme Fe-C (perlite = acier eutectoïde 0.8% en C)

c. Les complexes : influence du champ cristallin

Fe^{2+} orthophénantroline	rouge	
Fe^{3+} orthophénantroline	bleu, $E^0 = 1.10$ Volt .	L'orthophénantroline ferreuse est utilisée comme indicateur redox.
$Fe^{III}Cl_4^-$	[4] tétraédrique	
$Fe^{III}(CN)_6^{3-}$	[6] octaédrique, ferricyanure	
$Fe^{II}(CN)_6^{4-}$	[6] octaédrique, ferrocyanure	$E^0(Fe^{III}(CN)_6^{3-} / Fe^{II}(CN)_6^{4-}) = 0.36$ Volt
$K^+Fe^{II}[Fe^{III}(CN)_6^{3-}]$	bleu de Turnbull (soluble)	
$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_3$	bleu de Prusse (insoluble)	
$K^+Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]$	bleu de Prusse (soluble)	

La structure cristalline du ferrocyanure ferrique : $K^+Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]$ (bleu de Prusse soluble), dérive de celle de K_2PtCl_6 . Des informations complémentaires sur cet arrangement sont disponibles.

III - La corrosion du fer

1. En milieu aqueux.

En milieu aqueux, on trouve les espèces suivantes : Fe^0 , Fe^{II} et Fe^{III}

$E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.44$ Volt	Fe est un réducteur
$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77$ Volt	Fe^{2+} est oxydable par O_2

- En milieu acide dilué : $Fe^{2+} \xrightarrow{O_2} Fe^{3+}$; par exemple avec HNO_3 dilué (mais passivation avec HNO_3 concentré)
- En milieu alcalin (NaOH) :
 - ◊ $Fe^{2+} \rightarrow$ ions ferrates (II) solubles ($FeO_2^{2-} : Fe^{+II}$)
 - ◊ $Fe^{3+} \rightarrow$ ions ferrates (VI) ($FeO_4^{2-} : Fe^{+VI}$). Ces ions s'obtiennent en milieu oxydant, par oxydation anodique (ou par Cl_2) de suspension d'oxydes ou par fusion du fer dans KNO_3 . Ils ont un caractère oxydant ($E^0(FeO_4^{2-} / Fe^{3+}) \approx 1.9$ Volt à pH=0). Ils oxydent NH_3 en N_2 , Cr^{3+} en CrO_4^{2-} . Ils se décomposent en milieu neutre ou acide : $2FeO_4^{2-} + 10H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3/2 O_2 + 5H_2O$

a. Mise en évidence de la corrosion.

Les propriétés redox du milieu aqueux se déduisent du diagramme potentiel-pH dont la construction est détaillée dans le document annexe.

Données du tracé :

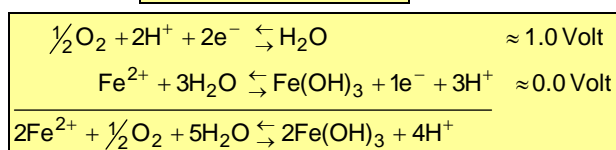
$E_0(Fe^{2+} / Fe) = -0.44$ Volt ; $E_0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0.77$ Volt et $pK_s(Fe(OH)_2) = 15.1$; $pK_s(Fe(OH)_3) = 37$

et $pK_s = 18.3$ pour $Fe(OH)_2 \downarrow \rightleftharpoons HFeO_2^- + H^+$

L'oxydation du fer suit le schéma suivant :

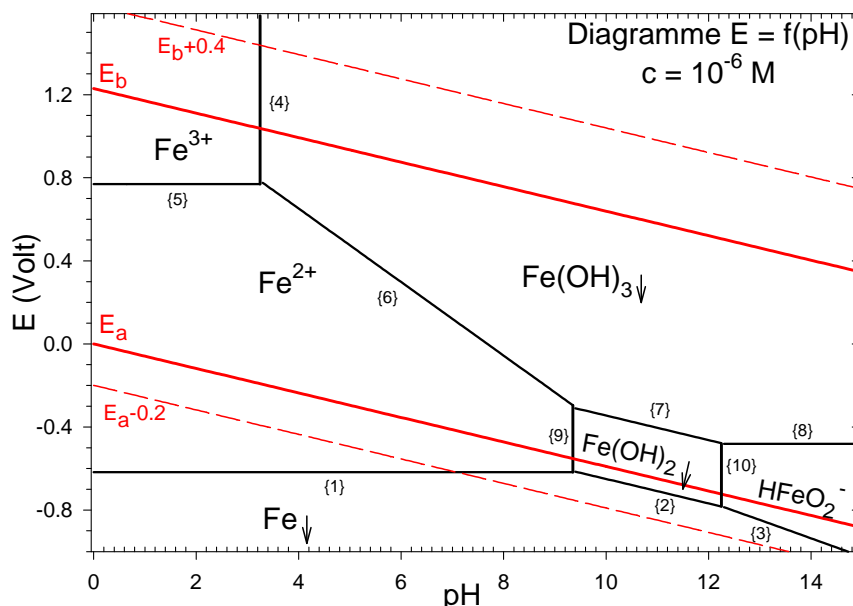
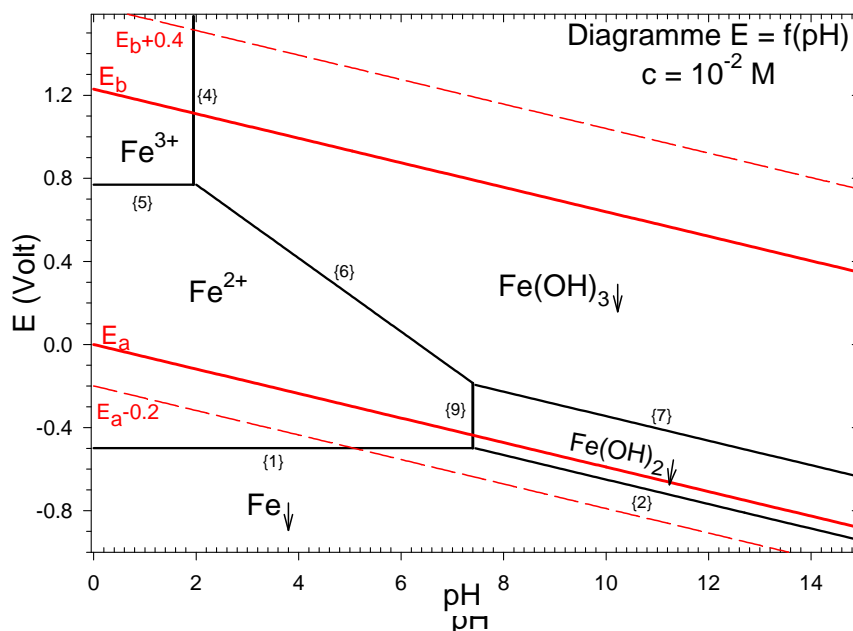
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$
$Fe + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2$

puis l'oxygène oxyde $Fe^{2+} \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$.



Le diagramme de POURBAIX tracé pour $c=10^{-6}$ M donne le diagramme théorique de passivation, corrosion et immunité :

- Corrosion domine des espèces solubles
- Immunité domaine du métal
- Passivation domaine des espèces précipitées.



Pour passer un métal, il faut le faire réagir avec un oxydant (oxydation anodique: protection anodique pour $8 < \text{pH} < 13$). En fait la couche d'oxyde formée ne protège pas correctement le métal et l'attaque se poursuit (mauvaise étanchéité et mauvaise adhérence de la couche d'oxyde). Ce n'est pas une bonne méthode de protection pour le fer.

Conclusion : Le fer se corrodé pour donner de la rouille à $4 \leq \text{pH} \leq 12$.

b. Moyens de protection du métal :

Protection cathodique :

On maintient le métal dans son domaine d'immunité quel que soit le pH; pour cela, on relie le fer au pôle - d'une batterie ($\Delta E < -1.0$ Volt) ou on utilise une *électrode sacrificielle* (réactive) ayant un potentiel inférieur au couple Fe^{2+}/Fe (par exemple en Zinc $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76$ Volt ou surtout en magnésium $E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2.48$ Volt). C'est l'électrode de magnésium qui se fait alors attaquer et le fer reste intact.

Corrélat :

Galvanisation : immersion du fer dans un bain de zinc liquide (très utilisé)

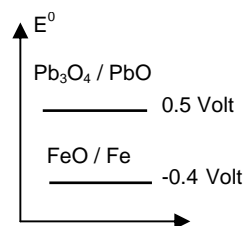
Galvanoplastie : dépôt d'un métal par électrolyse puis passivation du métal par chromatisation (cas du zinc et du cadmium); pour Cr et Ni il faut déposer sur du cuivre.

Protection en milieu basique (10<pH<13): parkerisation.

On dépose sur du fer une couche de phosphates par immersion des pièces dans un bain basique et chaud de phosphates (Na₃PO₄+NaOH). Il se forme FePO₄ + des phosphates de Mn, Co....

Protection par revêtement externe : peintures...

Cas du minium de plomb Pb₃O₄. Il agit comme un oxydant vis à vis du fer (E⁰(Pb₃O₄/PbO)= 0.5 Volt à pH=8) et donne PbO+ FeO ce qui forme une couche protectrice avant la première couche de peinture

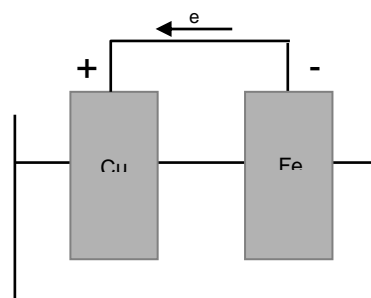


c. Accélération de la corrosion du métal :

Par formation d'une pile électrochimique :

si on relie le fer à un métal plus oxydant comme le Cuivre (E⁰(Cu²⁺/Cu)=0.34 Volt); le fer est sévèrement attaqué.

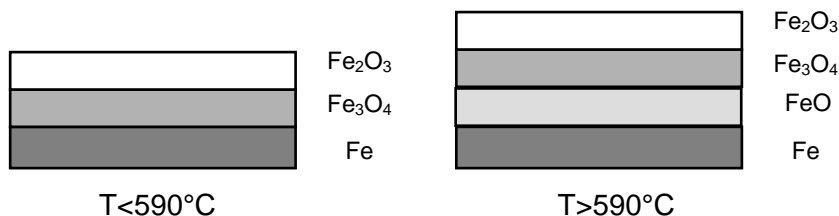
→ **il faut proscrire les associations Fe-Cu.** (cf. Annexes)



2. Corrosion du fer par voie sèche

Sous l'action de la température et de l'oxygène:

- A T<590°C : le fer est recouvert successivement d'une couche de Fe₃O₄ et d'une couche externe de Fe₂O₃
- A T>590°C : le fer est recouvert successivement de couches de FeO, Fe₃O₄ et enfin à l'extérieur de Fe₂O₃



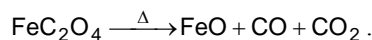
La réaction de dismutation : 4FeO ⇌ Fe₃O₄ + Fe a une vitesse faible à température ambiante (FeO est alors "stable" à 25°C); FeO est non-stœchiométrique (wüstite Fe_{0,94}O) - (voir IV-a).

On réalise des protections par formation de couches de Fe₃O₄ (bronzage des fers et aciers) par immersion dans des mélanges de nitrates alcalins fondus (canons de fusils).

IV - Le fer aux degrés +II et +III dans l'état solide: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄

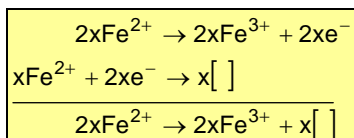
a. FeO (Wustite)

C'est un oxyde lacunaire (en théorie, il ne peut exister à T<590°C), en fait on l'obtient par décomposition thermique sous vide de l'oxalate :



FeO est non stœchiométrique.

Le cristal parfait aurait une structure NaCl (a=4.32 Å), en fait c'est Fe_{0,94}O et a=4.28 Å. Il y a un déficit de 6% en Fe²⁺ (6% de lacunes □). Ce sont des défauts de Schottky (par opposition aux défauts de Frenkel : lacunes + intersticiels).

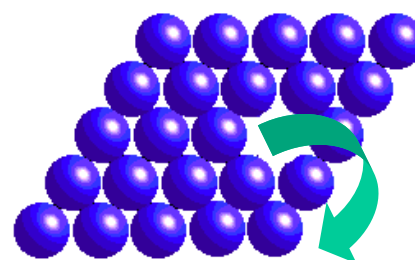
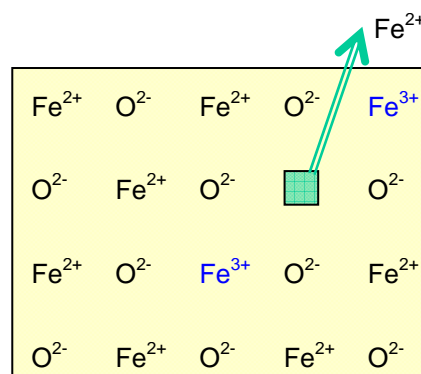


La disparition d'un ion Fe²⁺ s'accompagne de la formation de 2 ions Fe³⁺ et d'une lacune □. On a donc : Fe_{1-x}□_xO (x=0.06).

Mais si l'on considère les espèces du fer qui participent, la vraie formule de l'oxyde lacunaire FeO est : $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}[\]_x\text{O}$.

On peut suivre la croissance de FeO à partir de la surface d'un cristal de fer α.

La présence de lacunes facilite l'oxydation par voie sèche comme vous le montre ce lien.



b. Fe₃O₄

La magnétite (oxyde noir) est en fait un oxyde mixte de Fe^{II} et Fe^{III} qu'on peut écrire : "FeO,Fe₂O₃".

- Structure de type spinelle AB₂O₄, a=8.41 Å et Z=8, réseau cfc d'ions O²⁻ (32O)
 - 32 sites [6] B occupe la moitié des sites octaédriques
 - 64 sites [4] A occupe 1/8 des sites tétraédriques
- On parle de : spinelle direct si on a $\overset{\text{A}}{[4]}\overset{\text{B}}{[6]}\text{O}_4$ comme dans ZnFe₂O₄
- spinelle inverse si on a $\overset{\text{B}}{[4]}\overset{\text{A}}{[6]}\text{O}_4$ comme dans NiFe₂O₄ ou Fe(NiFe)O₄.

Fe₃O₄ est un spinelle inverse : Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O₄

- Remarque** : Fe²⁺ est plus stabilisé en champ octaédrique qu'en champ tétraédrique (alors qu'il n'y a aucune stabilisation possible pour Fe³⁺ quel que soit le champ, voir le chapitre sur le Champ cristallin). C'est pourquoi la structure spinelle inverse est favorisée pour Fe₃O₄.
- Ferrimagnétique pour T<T_c=578°C $\sigma_s=4\mu_B/\text{mol}$

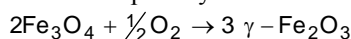
Le ferrimagnétisme s'explique par un couplage anti-parallèle entre les sites [4] et [6] : c'est un ferrimagnétisme de spin. $\sigma_s = |\sigma[6] - \sigma[4]| = |\sigma_{\text{Fe}^{3+}} + \sigma_{\text{Fe}^{2+}} - \sigma_{\text{Fe}^{3+}}| = |\sigma_{\text{Fe}^{2+}}| = 4\mu_B$

c. Fe₂O₃ il existe plusieurs variétés

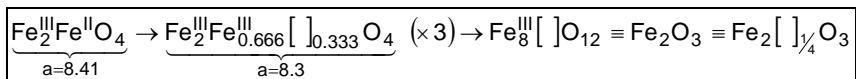
α-Fe₂O₃ : hématite rouge (type corindon α-Al₂O₃)

- C'est la variété stable (caractère acide avec les oxyde basiques → MgFe₂O₄ mais caractère basique avec les acides → Fe³⁺+H₂O).
- Oxyde stable jusqu'à 1500K puis réduction : 3Fe₂O₃ → 2Fe₃O₄ + 1/2 O₂ (voir diag. Ellingham).
- Composé anti-ferromagnétique imparfait (composante ferromagnétique): T_N=675K
- Structure : réseau hexagonal compact d'ions O²⁻ avec 2/3 des sites [6] occupés.
- Solide réactif si préparé par déshydratation de Fe(OH)₃ à basse température (dissolution dans les acides). Si préparé à haute température ou chauffé à 1000°C → solide peu réactif.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: c'est une variété métastable. S'obtient par oxydation de la magnétite:

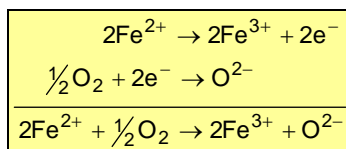


- Structure cubique F de type spinelle ($a=8.3 \text{ \AA}$)

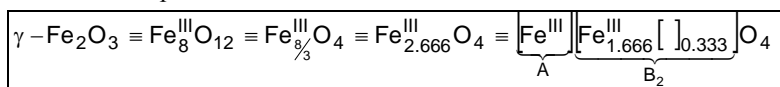


C'est donc un spinelle lacunaire

- C'est un ferrimagnétique fort ($T_C=575^\circ\text{C}$, valeur expérimentale $\sigma_{\text{exp}} = 2.4\mu_B$)



Les propriétés dérivent de celles du spinelle car :



$$\sigma_{\text{théorique}} = |\sigma[6] - \sigma[4]| = |1.666 \sigma_{\text{Fe}^{3+}} - \sigma_{\text{Fe}^{3+}}| = 0.666 |\sigma_{\text{Fe}^{2+}}| = 0.666 \times 5\mu_B = 3.33\mu_B$$

La formule réelle étant $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\sigma_s = \frac{3}{4} \times 3.33\mu_B = 2.5\mu_B$

V - La métallurgie du fer

a. Sources des minerais $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ Volt}$ et $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ Volt}$

Le fer a un comportement réducteur, il existe donc rarement à l'état natif. On le trouve donc sous forme oxydée (Fe^{2+} ou Fe^{3+}).

Pour la métallurgie, le minerai doit avoir une teneur $> 30\%$ en fer.

Principaux minerais :

Oxydes	Fe_2O_3 Fe_3O_4 $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$	hématite rouge magnétite noire (Suède) limonite (minette de lorraine)
Carbonates	FeCO_3	goethite siderose
Sulfures	FeS_2	pyrite

b. Aspects industriels.

Préparation de la fonte : le haut-fourneau

- Réduction des oxydes par CO

Matières premières :

Minerais	oxydes de fer hydratés ou non, ferrailles
Coke	coke métallurgique (grande résistance à l'écrasement, blocs de 10 à 15cm)
Fondants	pour éliminer la gangue du minerai par formation du laitier qui se sépare de la fonte par différence de densité : Si la gangue est acide (SiO_2 ou Al_2O_3), on ajoute CaCO_3 sous forme de castine. Si la gangue est basique (calcaire) on ajoute de l'argile ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$). \rightarrow formation de silicate de Calcium (CaSiO_3 , ou d'oxydes mixtes comme CaAl_2O_4).
Air chaud	introduit à la base du haut-fourneau (vers 800°C); cet air est suroxygéné et souvent on ajoute du fuel qui par crackage thermique fournit H_2 (autre réducteur possible pour Fe_2O_3).

Produits obtenus

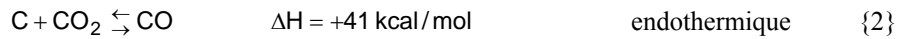
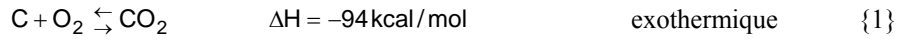
Fonte liquide	à $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$ (alliage fer-carbone avec $2.0\% < \text{C} < 6.7$ essentiellement sous forme de cémentite Fe_3C)
---------------	---

Laitier au-dessus de la fonte : silicate double de Calcium et Aluminium + oxyde de fer et MgO

Gaz de haut fourneau à la sortie du "gueulard" ($T \approx 300^\circ\text{C}$), essentiellement $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$. Ces gaz sont dépoussiérés (suppression des oxydes et du carbone) puis envoyés vers les cowpers (tours de 35 à 45m de haut, 8 à 10m de diamètre remplies de briques réfractaires qui récupèrent la chaleur produite par la combustion du CO avec l'oxygène). Ensuite on envoie de l'air froid sur les briques chaudes pour alimenter le haut-fourneau.

▪ **Fonctionnement du haut-fourneau :** Réduction des oxydes de fer et des autres oxydes métalliques par CO

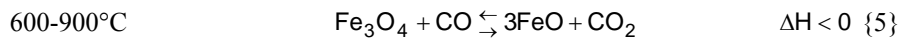
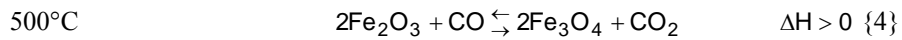
Production du CO



A haute température ($T > 700^\circ\text{C}$), l'équilibre {2} est déplacé vers la droite.

Réduction des oxydes de fer

150°C déshydratation

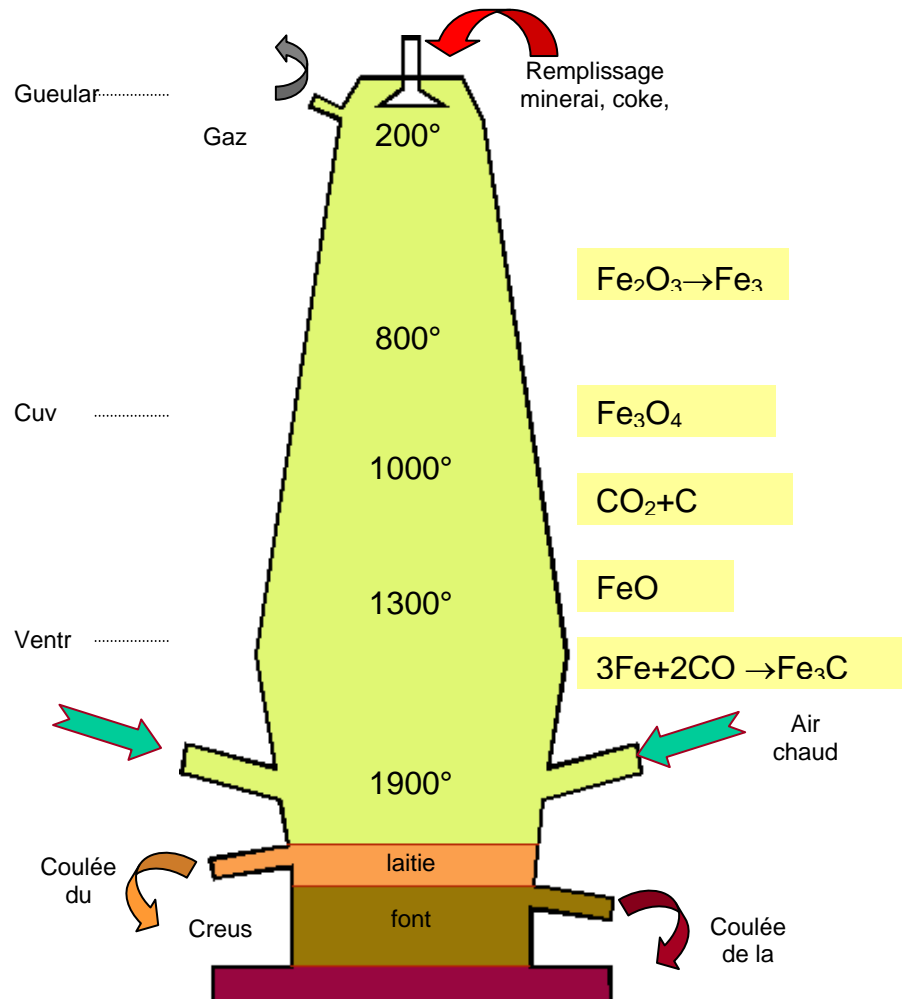


Au niveau du ventre (1300-1500°C) se produit l'étape de cémentation (carburation du fer)



Bilan : les oxydes de fer ont formé la fonte à 1500°C (quelques impuretés) et la gangue le laitier.

▪



- Caractéristiques moyennes d'un haut-fourneau :

Production 4 M t/an

Consommation et production pour 1 tonne de fonte:

Minerai	2 à 3 tonnes
Coke 400kg	
Laitier	300-500 kg
Gaz 400 m ³	

Un haut-fourneau moderne fait 100m de haut, 14m de diamètre et produit 10000t/jour.

- Caractéristiques moyenne d'une fonte, du laitier et du gaz (au gueulard) :

Fonte (%poids)		Laitier (%poids)		Gaz (% volume)	
93	Fer	38	CaO	56	N ₂
4	C	36	SiO ₂	28	CO
1	Mn	15	Al ₂ O ₃	13	CO ₂
0.5 à 2	Si	5 à 6	MgO	3	H ₂
0.1 à 2	P	1 à 2	Fe ₂ O ₃		
0.05	S	0.3 à 1	Mn		

Affinage de la fonte : les aciers . Oxydation de la fonte par O₂

Le fer pur ne possède que peu d'applications industrielles en raison de sa sensibilité à la corrosion et à ses faibles propriétés mécaniques. Les aciers - alliages de fer-carbone (%C<1.8%) - sont très utilisés avec des additifs comme Mn, Co, Ni, W, Mo et P, Si, C.

On opère à partir de fonte liquide dans un convertisseur à 1500°C par apport d'oxygène (procédé BESSEMER et THOMAS) ou par addition de ferrailles rouillées (procédé MARTIN).

C → CO, Mn, Si →silicates de fer et manganèse (scorie) P →phosphate de Ca (addition de CaO)

- Durée de l'opération 20mn

Dès que le fer commence à s'oxyder, on le recarbone par addition de fonte au carbone (SPIEGEL) pour arriver à l'acier désiré (en général fonte au manganèse).

Acier extra-doux	C<0.25	%
Acier doux	0.25<C<0.7	%
Acier dur	0.7<C<1.7	%
Fonte aciérée	1.7<C<2.5	%

- Composition moyenne d'un acier :

Fe	98.8	%
C	0.05 à 1.7	%
Si	0 à 0.3	%
Mn	0.3 à 0.6	%
P et S	<0.05	%

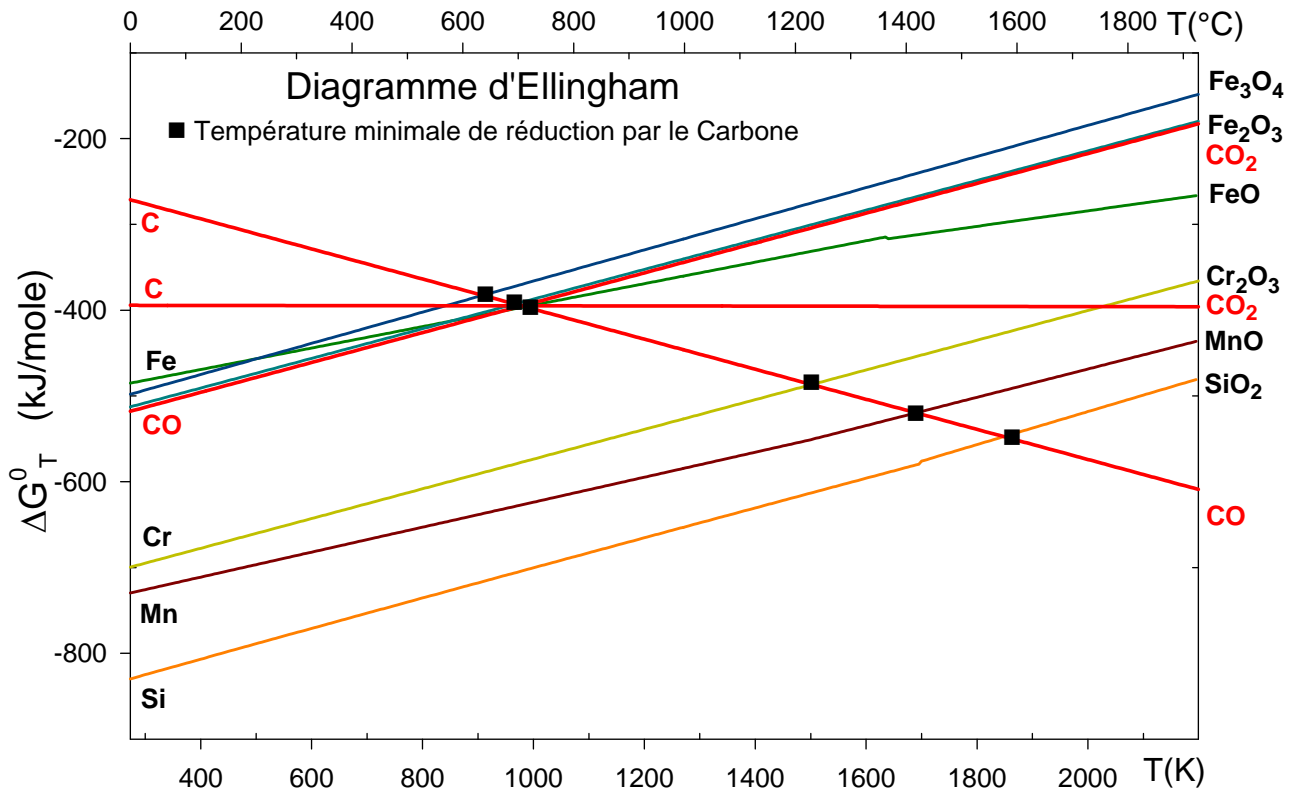
Les aciers spéciaux.

On utilise des fours "électriques" (chauffage à l'arc ou par induction). On part de fonte pure (minerai de Suède) ou d'un acier et on ajoute les autres composants avant de procéder à la fusion.

Acier inox 18/8	18% Cr et 8% Ni	résistant à la corrosion
Aciers de coupe	W, Cr, V	outillage, coupe rapide
Aciers à Mn	Mn	résistant au choc, à l'abrasion.

c. Aspects théoriques de la réduction des oxydes par CO

Utilisation du diagramme d'Ellingham : des explications complémentaires sont disponibles en Annexes



Les oxydes de fer et les oxydes de carbone

Toutes les droites représentatives des oxydes ont une pente positive

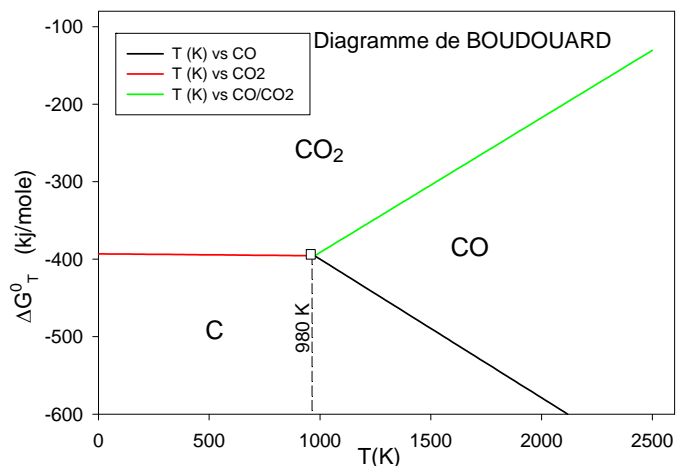
sauf celle conduisant à la formation de CO → CO possède un caractère réducteur vis à vis des oxydes de fer.

- On voit donc que CO est la forme prépondérante des oxydes de carbone à haute température puisque $|\Delta G^0_T|$ diminue quand T augmente.
- CO est donc un oxyde plus réducteur que FeO, Fe₂O₃ et Fe₃O₄ (de même pour MnO).

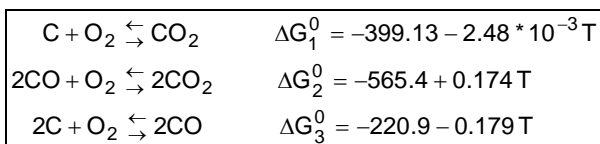
Dans l'affinage de la fonte :

- L'addition de O₂ (à T=1500-1600°C) sur une fonte oxydera d'abord le métal le plus réducteur : C, Si, Mn,... puis Fe
- C est plus réducteur que les métaux Fe, Si, Mn,... au delà des points de rencontre des droites ΔG^0_T , à température élevée : $MO + C \rightarrow M + CO$

Domaine d'existence des oxydes de carbone :



d'après le diagramme d'Ellingham du carbone, 3 équilibres peuvent exister (valeurs en kJ/mole).

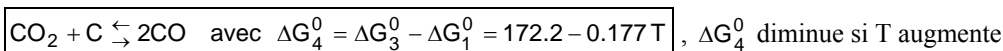


Les trois droites se coupent à T=980 K

Pour T<980 K, il y a dismutation de CO : $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ Equilibre de BOUDOUARD

La fraction de CO est plus importante quand la température T est plus élevée.

L'équilibre de BOUDOUARD



$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2} * P^0}$ avec $P = p_{CO} + p_{CO_2}$,

(R=8.314 J/K/mole) et P^0 = Pression de référence (1 atm)

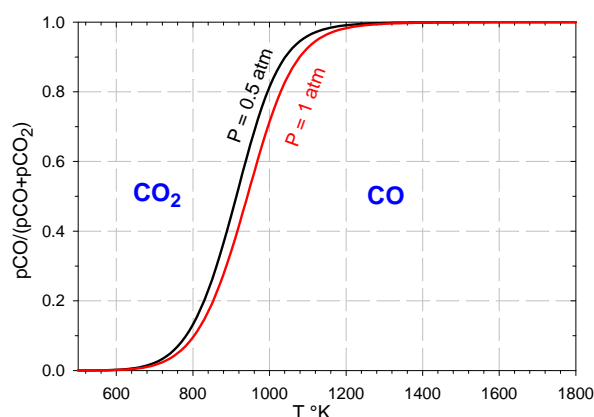
à l'équilibre $\Delta G_4^0 = -RT \text{Log} K_p$ donc

$\text{Log} K_p = -\frac{\Delta G_4^0}{RT} = -\frac{172200}{8.314 * T} + \frac{177}{8.314}$

On peut donc tracer la courbe traduisant l'équilibre de BOUDOUARD:

$\text{Log} K_p = -\frac{20712}{T} + 21.3$

En fait on trace pCO/P pour une pression totale P donnée.



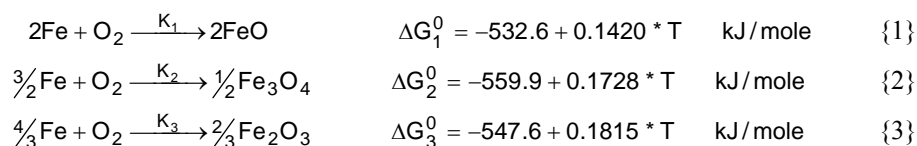
Exemple:

à T=900 K, $K_p = \exp(-23.01 + 21.3) = 0.18$ et

$p_{CO} + p_{CO_2} = 0.5 \text{ atm}$
 $p_{CO} = 0.223 \text{ atm}$ et $p_{CO_2} = 0.277 \text{ atm}$
 $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = 0.805$ et $\frac{p_{CO}}{P} = 0.446$

Conclusion : CO_2 est stable à basse température en présence de carbone
 CO est stable à haute température en présence de carbone

Domaine d'existence des oxydes de fer :



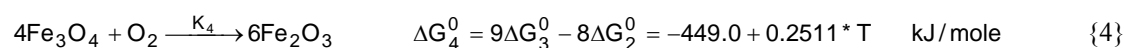
Tous ces équilibres sont monovariants : $v = n+2-\phi$, donc si T=Cste alors P=Cste et inversement : $K = \frac{P^0}{pO_2}$ où

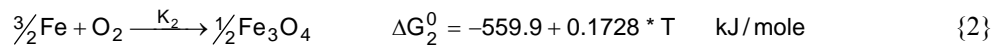
P^0 est la pression de référence.

D'après le diagramme d'Ellingham, on voit que les droites se coupent donc tous les oxydes ne sont pas stables quelle que soit la température.

♦ à T<863 K :

FeO est instable (dismutation) et le diagramme précédent doit être modifié en tenant compte de l'équilibres {4} suivant :



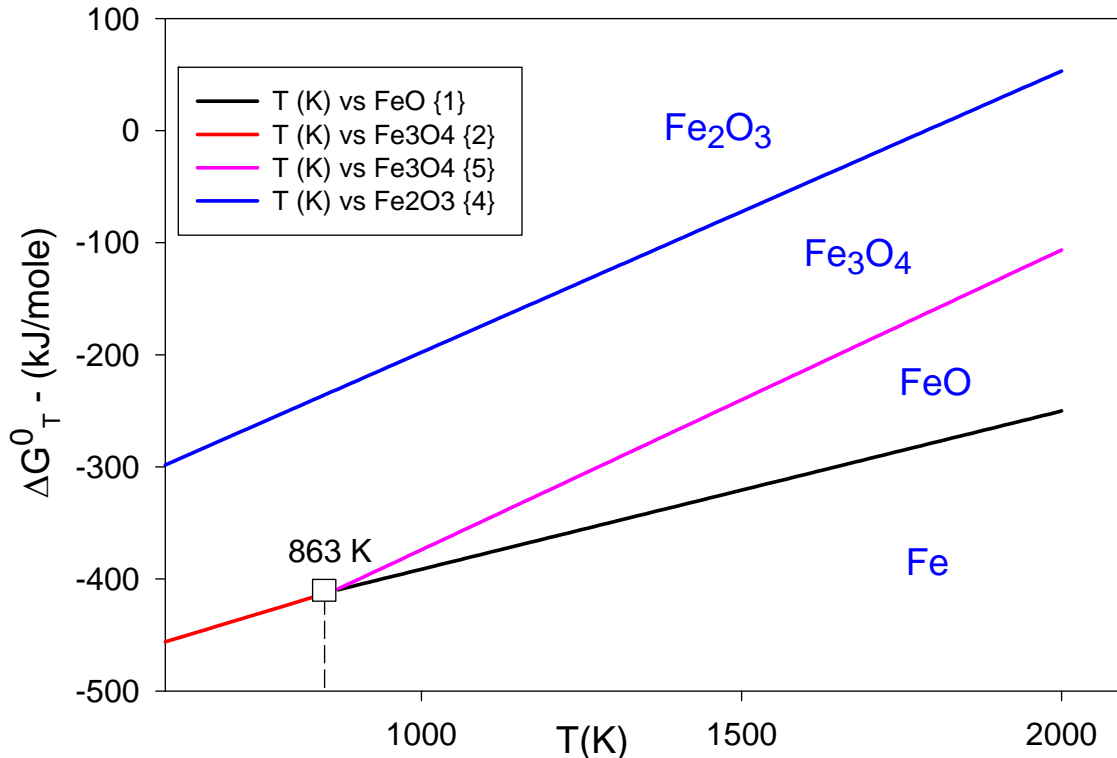


♦ à $T > 863 \text{ K}$: il faut tenir compte de l'équilibre {5} suivant :



On obtient ainsi le diagramme suivant pour $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$. C'est le diagramme de CHAUDRON

À $T < 863 \text{ K}$: $4\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, donc FeO est thermodynamiquement instable à basse température.



Réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone : À $T > 1000 \text{ K}$, le réducteur est CO gaz.

- Réduction de Fe_2O_3

$$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 \quad \Delta G_T^0$$
 Réaction totale si $T > 500 \text{ K}$, car $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \gg 1$,
 (à l'équilibre $\Delta G_T^0 = -RT * \text{Log}K_p$ et $K_{p(500)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{500}^0}{RT}\right) \approx 10^8$
 car $\Delta G_T^0 = -58.18 - 0.0385 * T = 2\Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 + \Delta G_{\text{CO}_2}^0 - 3\Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - \Delta G_{\text{CO}}^0$ en kJ/mole)

- Réduction de Fe_3O_4

Si $T < 863 \text{ K}$

$$\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \frac{3}{4}\text{Fe} + \text{CO}_2 \quad \Delta G_T^0 = -2.74 + 6.3 * 10^{-4} * T,$$
 cet équilibre est **déplacé vers la droite par une diminution de température**

Si $T > 863 \text{ K}$

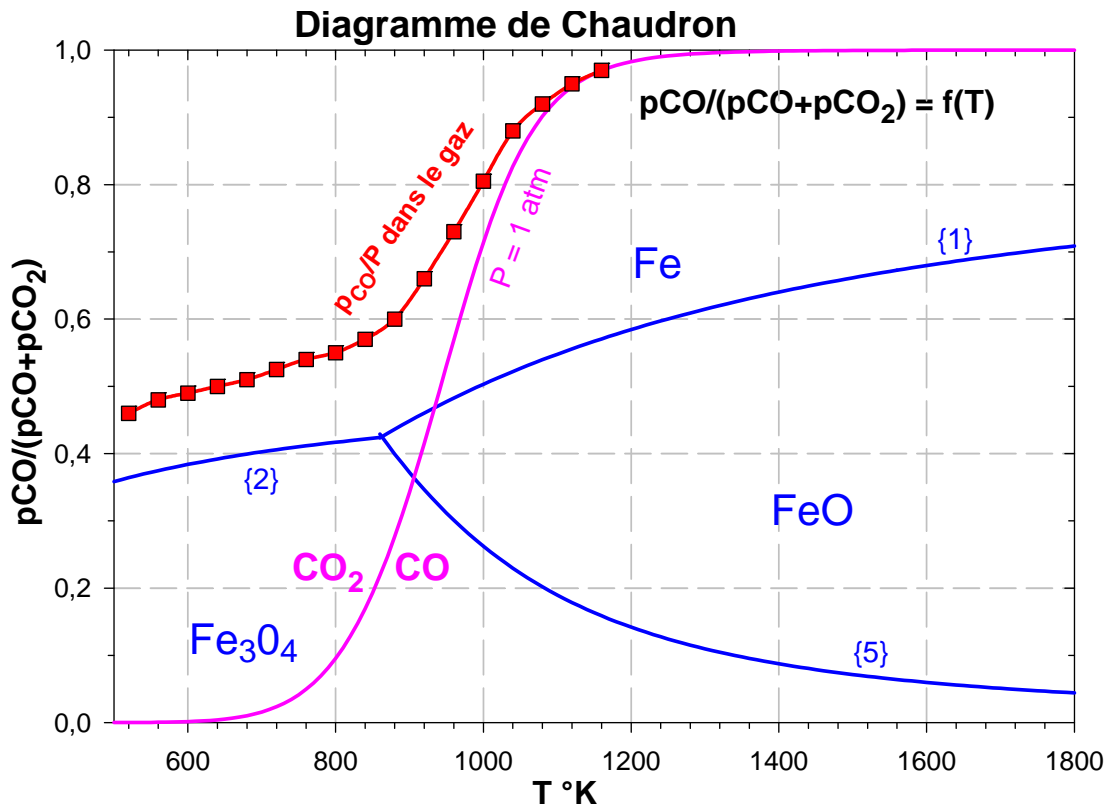
$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2 \quad \Delta G_T^0 = 38.2 - 0.0488 * T$$
 cet équilibre est **déplacé vers la droite par une augmentation de température**

puis $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2 \quad \Delta G_T^0 = -16.4 + 0.0165 * T$
 cet équilibre est **déplacé vers la droite par une diminution de température**

Le résultat global de la réduction se lit sur le diagramme $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}} = f(T)$

(superposition du diagramme de CHAUDRON et de BOUDOUARD).

Pour T donné, l'équilibre est atteint pour un rapport p_{CO}/P donné. Si on maintient ce rapport et si on modifie T, l'équilibre est modifié avec disparition d'une phase.



Exemple :

à 800 K, l'équilibre $\frac{1}{4}Fe_3O_4 + CO \rightleftharpoons \frac{3}{4}Fe + CO_2$ est atteint pour $\frac{p_{CO}}{P} = 0.42$

- A $p_{CO}/P = \text{Cste}$, si on augmente T alors $|\Delta G_T^0|$ augmente et l'équilibre est déplacé vers la gauche, le fer est consommé pour donner Fe₃O₄ (devenu l'espèce stable).
- Par contre, si on augmente p_{CO}/P à T=Cste, on favorise la formation de Fe.

Conclusion :

En fait, en raison de la vitesse notable du courant gazeux (CO presque pur en bas du haut-fourneau et de la formation de CO par contact avec le coke), la composition réelle de la phase gazeuse est plus riche que prévue en CO et suit la courbe pointillée indiquée sur le diagramme.

La réduction des oxydes peut alors s'effectuer à des températures inférieures à celles prévues en théorie:

Par exemple: Fe₃O₄ est réduit en Fe dès 800 K

Annexes

- I. Le Diagramme potentiel-pH du Fer
- II. Le couple Fer-Cuivre et la corrosion
- III. Croissance de FeO
- IV. Le rôle des lacunes dans l'oxydation du Fer
- V. Utilisation du Diagramme d'Ellingham – Compléments

I - Diagramme potentiel-pH du fer

Les diagrammes de POURBAIX (ou diagrammes potentiel-pH) permettent de suivre l'évolution du système redox avec le pH (et la précipitation éventuelle des phases). On cherche les droites sur lesquelles [Ox]=[Red], au-dessus de la droite la forme oxydée prédomine .

On trace ici le diagramme potentiel pH du fer pour $c=10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$.

Etude des équilibres de précipitation :

♦ Fer (+II) → Fe(OH)₂ ↓

$$\text{Fe(OH)}_2 \downarrow \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \quad K_s = 10^{-15.1} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [\text{Fe}^{2+}] \cdot \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2}$$

donc $\text{pH}_1 = 6.45 - \frac{1}{2} \log c$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot [\text{H}^+]^2 \text{ d'où } \log[\text{Fe}^{2+}] = -2\text{pH} + 12.9$$

Si $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$, le premier grain de Fe(OH)₂ apparaît à **pH₁=7.45** (6.45 pour $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ M}$).

On peut aussi tenir compte de l'équilibre de redissolution de Fe(OH)₂ :

$$\text{Fe(OH)}_2 \downarrow \leftrightarrow \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+ ; K = 10^{-18.3} = [\text{HFeO}_2^-] \cdot [\text{H}^+] ; \text{ d'où } \log[\text{HFeO}_2^-] = \text{pH} - 18.3$$

donc $\text{pH}_2 = 18.3 + \log c$

Si $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$, le dernier grain de Fe(OH)₂ se redissout en formant HFeO₂⁻ à **pH₂=16.3** ce qui n'est pas visible sur le diagramme (mais à **pH₂=12.3** si $c=10^{-6} \text{ mole.l}^{-1}$ comme dans le cas du diagramme de corrosion du fer).

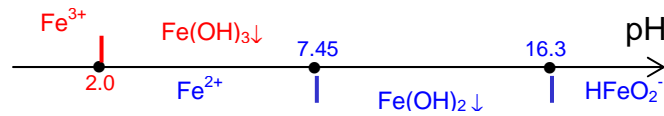
♦ Fer (+III) → Fe(OH)₃ ↓

$$\text{Fe(OH)}_3 \downarrow \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \quad K_s = 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3}$$

donc $\text{pH}_3 = 1.333 - \frac{1}{3} \log c$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3 \text{ d'où } \log[\text{Fe}^{3+}] = -3\text{pH} + 4$$

Si $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$, le premier grain de Fe(OH)₃ apparaît à **pH₃=2** (1.33 pour $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ M}$)



Etude des potentiels dans les intervalles de pH :

Fe²⁺/Fe, Fe(OH)₂/Fe, HFeO₂⁻/Fe

⊕ pH < pH₁ (pH₁ = 7.45) Couple Fe²⁺/Fe: Fe²⁺ + 2e⁻ ↔ Fe E_{Fe²⁺/Fe}⁰ = -0.44 Volt

$$E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \log[\text{Fe}^{2+}] \quad \text{sur la droite } [\text{Fe}^{2+}] = c$$

$$E_1 = -0.44 + \frac{0.059}{2} \cdot \log c \quad (\text{on trace pour } c = 0.01 \text{ mole.l}^{-1})$$

$$E_1 = -0.499 \text{ Volt}$$

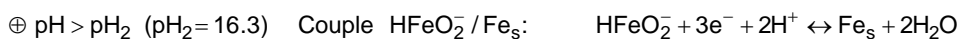
⊕ pH₁ < pH < pH₂ (pH₂ = 16.3) Couple Fe(OH)₂/Fe: Fe(OH)₂ ↓ + 2e⁻ + 2H⁺ ↔ Fe_s + 2H₂O

$$E_2 = E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe(OH)}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}_s]} = E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^0 - 0.059\text{pH} \equiv E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{avec } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot [\text{H}^+]^2$$

$$E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} (2\text{p}K_e - \text{p}K_s) = -0.44 + \frac{0.059}{2} (28 - 15.1) = -0.06 \text{ Volt}$$

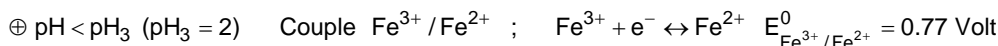
$$E_2 = -0.06 - 0.059\text{pH} \quad (\text{indépendant de } c)$$



$$E_3 = E_{\text{HFeO}_2^- / \text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{HFeO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}_s]} = E_{\text{HFeO}_2^- / \text{Fe}}^0 - 0.0885 \text{pH} + \frac{0.059}{2} \log c$$

$$\text{à } \text{pH} = \text{pH}_2 = 18.3 + \log c \text{ on a : } E_2 = E_3 \text{ soit } E_{\text{HFeO}_2^- / \text{Fe}}^0 = 0.480 \text{ Volt}$$

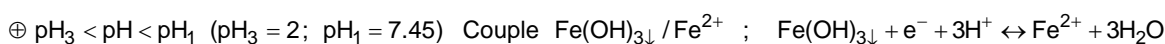
$$\text{donc } E_3 = 0.480 - 0.0885 \text{pH} + 0.0295 \log c$$



$$E_5 = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ avec } [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = c; \quad (\text{A.N. } c = 0.01 \text{ mole.l}^{-1})$$

$$\text{sur la frontière (droite) } \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \text{ on a : } [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = \frac{c}{2} \text{ et } \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0$$

$$E_5 = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 \text{ Volt (indépendant de } c)$$



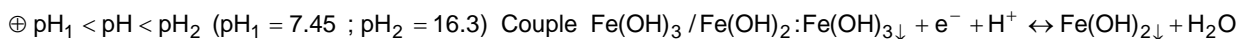
$$E_6 = E_{\text{Fe(OH)}_3 \downarrow / \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe(OH)}_3 \downarrow / \text{Fe}^{2+}}^0 - 0.177 \text{pH} - 0.059 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_6 \equiv E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ mais } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s(\text{Fe(OH)}_3)}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3$$

$$\text{donc } E_{\text{Fe(OH)}_3 \downarrow / \text{Fe}^{2+}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \text{p}K_s + 0.177 \text{p}K_e = 0.77 - 0.059 \cdot 38 + 0.177 \cdot 14 = 1.006 \text{ Volt}$$

$$E_6 = 1.006 - 0.177 \text{pH} - 0.059 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}] \text{ sur la frontière (droite) } \text{Fe(OH)}_3 \downarrow / \text{Fe}^{2+}: [\text{Fe}^{2+}] = c$$

$$E_6 = 1.006 - 0.177 \text{pH} - 0.059 \cdot \log c$$



$$E_7 = E_{\text{Fe(OH)}_3 / \text{Fe(OH)}_2}^0 + \underbrace{0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe(OH)}_3 \downarrow]}{[\text{Fe(OH)}_2 \downarrow]}}_0 - 0.059 \text{pH} \equiv E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{avec } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s(\text{Fe(OH)}_3)}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3 \text{ et } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s(\text{Fe(OH)}_2)}{K_e^2} \cdot [\text{H}^+]^2$$

$$E_7 = E_{\text{Fe(OH)}_3 / \text{Fe(OH)}_2}^0 - 0.059 \text{pH} = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \left\{ \frac{K_s(\text{Fe(OH)}_3)}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot \frac{K_e^2}{K_s(\text{Fe(OH)}_2) \cdot [\text{H}^+]^2} \right\}$$

$$E_{\text{Fe(OH)}_3 / \text{Fe(OH)}_2}^0 = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot (\text{p}K_s(\text{Fe(OH)}_2) - K_s(\text{Fe(OH)}_3) + \text{p}K_e) = 0.77 + 0.059 \cdot (15.1 - 38 + 14) = 0.245 \text{ Volt}$$

$$E_7 = 0.245 - 0.059 \text{pH (indépendant de } c)$$

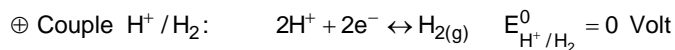


$$E_8 = E_{\text{Fe(OH)}_3 \downarrow / \text{HFeO}_2^-}^0 - 0.059 \log c \quad \text{à } \text{pH} > \text{pH}_2 \text{ on a : } E_8 = E_7 \text{ soit } E_8 = -0.835 \text{ Volt}$$

$$E_8 = -0.835 - 0.059 \log c$$

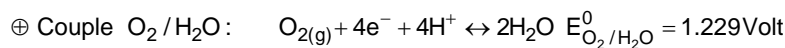
Les droites {4} et {9} correspondent aux pH de précipitation des hydroxydes et la droite {10} correspond à la redissolution de Fe(OH)_2 pour former HFeO_2^- .

H⁺/H₂ et O₂/H₂O



$$E_a = \underbrace{E_{H^+/H_2}^0}_0 + 0.059 \cdot (\log[H^+] - \log p_{H_{2(g)}}^{1/2})$$

$$E_a = -0.059 \text{ pH (si } p_{H_{2(g)}} = 1 \text{ atm)}$$



$$E_b = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0.059}{4} \cdot (\log[H^+]^4 - \log p_{O_{2(g)}}^{1/2}) = E_{O_2/H_2O}^0 - 0.059 \text{ pH (si } p_{O_{2(g)}} = 1 \text{ atm)}$$

$$E_b = 1.229 - 0.059 \text{ pH}$$

Pour des raisons cinétiques : $E_b + 0.4 \text{ Volt} \leq \text{zone de stabilité de l'eau} \leq E_a - 0.2 \text{ Volt}$

Diagramme potentiel pH du fer (c=10⁻²mole.l⁻¹).

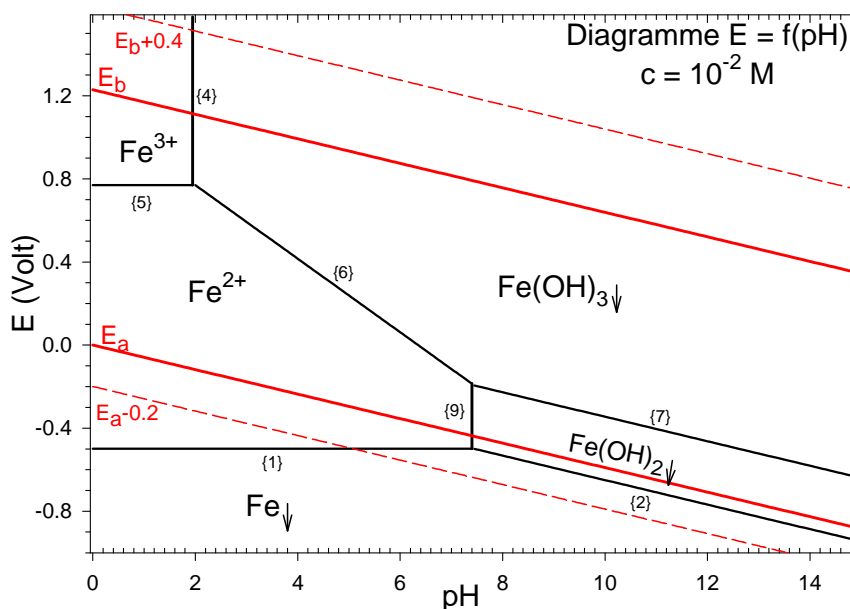
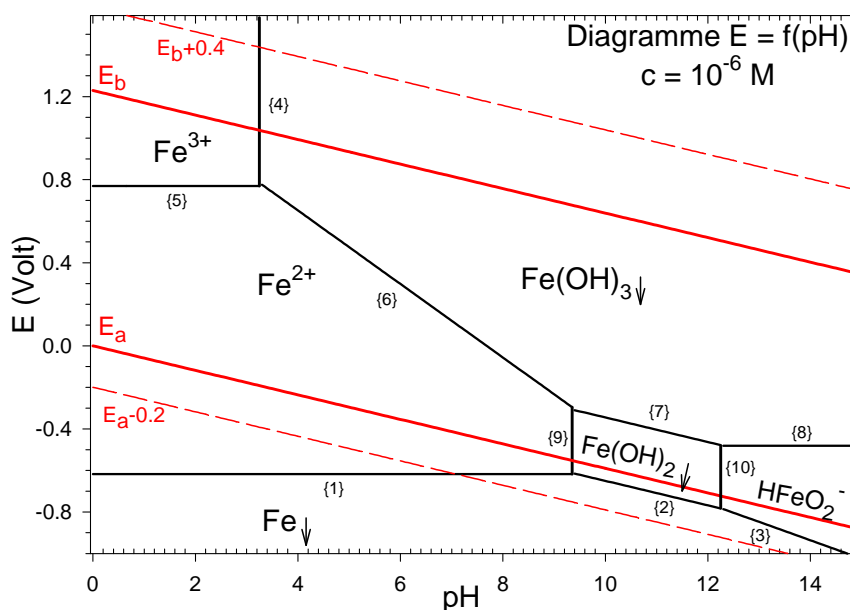


Diagramme de corrosion du fer (c=10⁻⁶mole.l⁻¹).

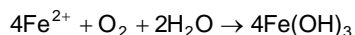


II - Corrosion accélérée du fer par couplage électrochimique fer-cuivre

Un métal M est corrodé dès que sa concentration dissous dans l'eau dépasse 10^{-6} mole.l⁻¹

Par exemple, dans le cas de la formation de la rouille Fe(OH)₃, les équilibres qui conduisent à la corrosion du fer sont les suivants:

- ◆ Le fer est d'abord oxydé en milieu acide par H⁺ (l'eau naturelle à un pH voisin de 6): $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$
- ◆ Puis l'oxygène dissous dans l'eau oxyde le fer (+II) en fer (+III) car $E^0_{(O_2/H_2O)} = 1.23$ Volt :



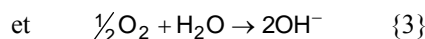
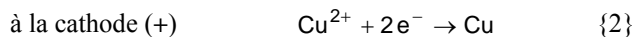
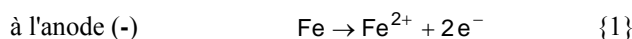
La formation de la rouille passe donc par la formation de Fe²⁺.

Dans le cas de l'association des métaux comme le fer et le cuivre (boulon ou vis de cuivre fixé sur une plaque de fer), la formation de rouille se trouve accélérée car on fabrique une pile en les mettant en contact (comme le montrent les valeurs des potentiels standards des 2 métaux:

$$E^0_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0.44 \text{ Volt} \quad \text{pôle -}$$

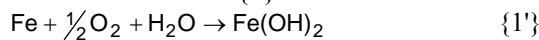
$$E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} = 0.34 \text{ Volt} \quad \text{pôle +}$$

La formation de Fe²⁺ est assurée par un transfert électronique vers le cuivre :

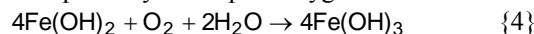


- ◆ La réaction {2} élimine les traces de corrosion du cuivre qui reste donc intact.

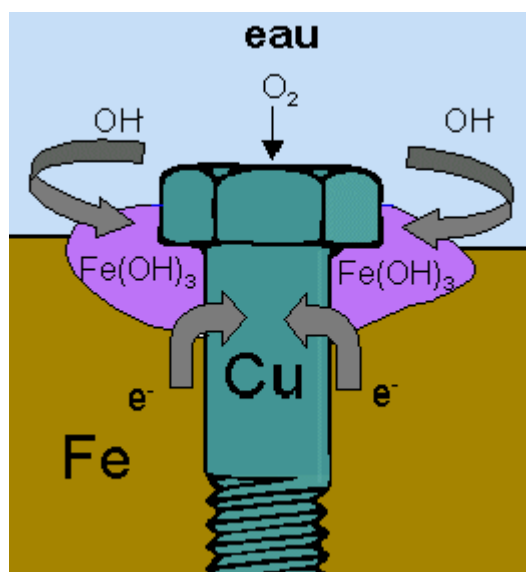
- ◆ Cependant la réaction {1} devient la réaction :



et se poursuit par l'oxydation par l'oxygène de l'air :

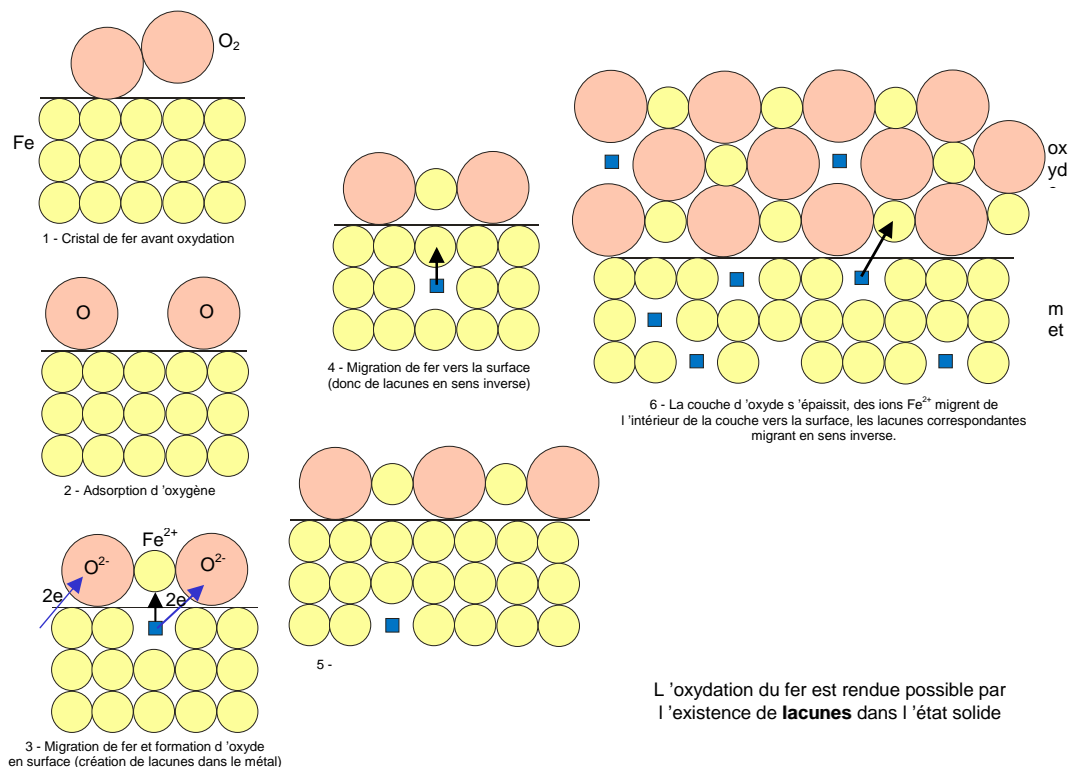


Comme la rouille formée est poreuse, l'attaque se poursuit; la capture par le cuivre des électrons libérés par l'oxydation du fer en fer(II) accélère le processus en favorisant la formation de Fe²⁺.

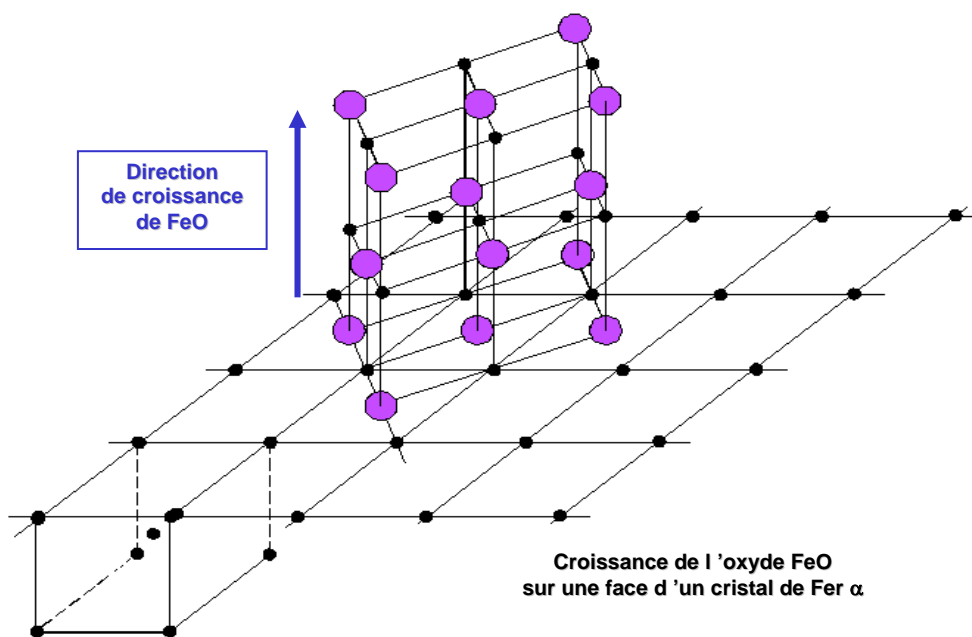


Il faut donc proscrire les associations fer - cuivre dans les matériaux exposé à un milieu non protégé
(il y a toujours des traces de vapeur d'eau).

III - Croissance de FeO



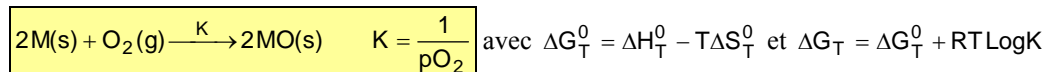
IV - Le rôle des lacunes dans l'oxydation du Fer



On peut remarquer que le paramètre de maille de FeO dérive directement de celui de $Fe\alpha$ par la relation $a_{FeO} = a_{Fe}\sqrt{2}$

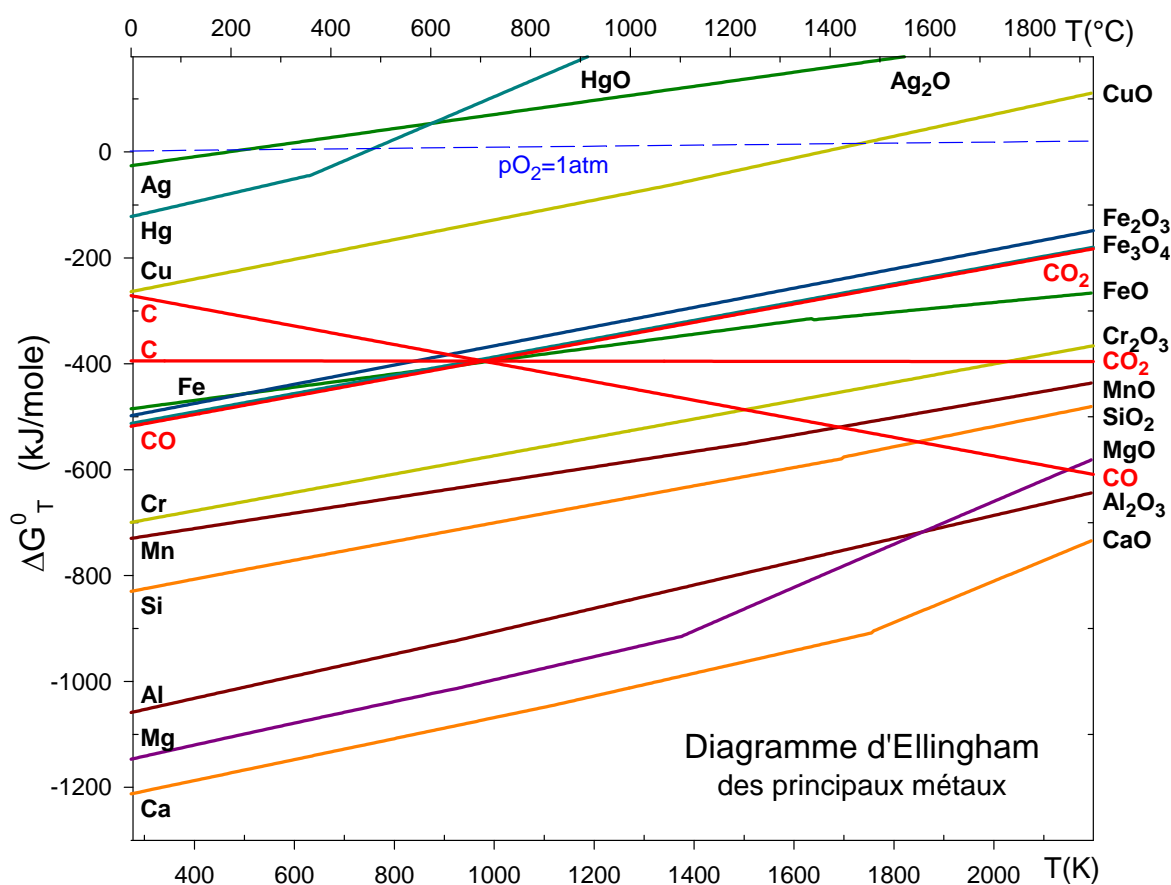
V - Utilisation du diagramme d'Ellingham

On représente l'enthalpie libre ΔG_T^0 de formation des oxydes pour une mole d'oxygène $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$. La réaction est



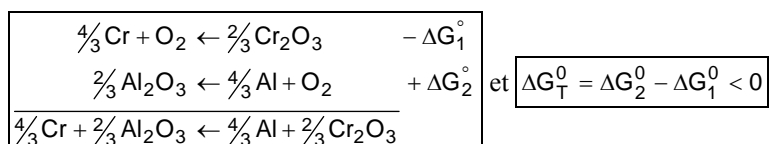
Corrélat :

- Si $\Delta G_T < 0$, la réaction évolue dans le sens de la flèche de manière spontanée (sinon c'est l'inverse)
- A l'équilibre ($MO + M + O_2$) : $\Delta G_T = 0$ et $\Delta G_T^0 = -RT \log K = RT \log p_{O_2}$ (donc pour $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ on a $\Delta G_T^0 = 0$) représente la température pour laquelle l'oxyde est en équilibre avec O_2 pour $P=1 \text{ atm}$.
- Les "droites" $\Delta G_T^0 = f(T)$ représentent donc les enthalpies libres de formation des oxydes.
- On accède au tracé à partir des relations : $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$



Exemple :

On prévoit que dans l'état solide sous $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$, Al est plus réducteur que Cr (l'enthalpie de formation de l'oxyde d'aluminium est plus faible que celle de Cr_2O_3). Par conséquent **le diagramme d'Ellingham renseigne sur les propriétés redox dans l'état solide pour les oxydes**. On peut prévoir que :



Conclusion :

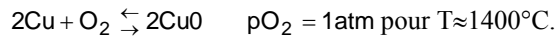
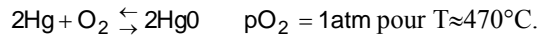
- Cr_2O_3 est un meilleur oxydant que Al_2O_3
- Al est un meilleur réducteur que Cr
- **Le réducteur du couple le plus réducteur réduira l'oxyde du couple le plus oxydant.**

Application 1 : Peux-t-on fondre de l'aluminium dans un creuset de silice (SiO_2) ?

- Non, car le couple SiO_2/Si est plus oxydant que le couple $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$; le métal Al va réduire la silice du creuset (attaque) et s'oxydera en donnant de l'alumine.
- La fusion de l'aluminium peut être réalisée dans un creuset de MgO si $T < 1600^\circ\text{C}$ (température à laquelle se coupent les droites des systèmes MgO/Mg et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$); cela est aisément réalisable car $T_f(\text{Al}) = 660^\circ\text{C}$.

Application 2 : Pour un oxyde donné, on peut calculer, à une température donnée, la pression d'oxygène en équilibre avec l'oxyde et le métal ou pour une pression donnée la température de l'équilibre.

D'après le diagramme on voit que :



On peut donc facilement déduire si un oxyde est stable (ou instable) à une température donnée.

Pour connaître la pression d'oxygène en équilibre avec les solides (M et MO) à une température T donnée, il suffit de tracer sur le diagramme d'Ellingham la droite $+RT \log p_{\text{O}_2}$. A la température T on a $\Delta G_T^0 = RT \log p_{\text{O}_2}$ (à

l'équilibre) donc $p_{\text{O}_2} = \exp\left(\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right)$ avec $R = 8.314 \text{ J/K/mole}$.

Exemple : SiO_2 à 1000°C .

$$\text{alors } \Delta G_{1000}^0 \approx -710 \text{ kJ/mole et } p_{\text{O}_2} = \exp\left(\frac{-710 * 10^3}{8.314 * 1000}\right) = \exp(-85.4) = 8.2 * 10^{-38} \approx \varepsilon$$