

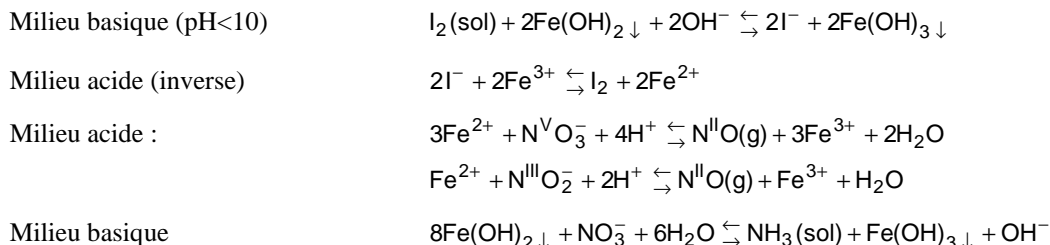
## II - Le fer aux degrés +II et +III en solution

a. Le fer +II : les sels sont facilement oxydables à l'air car  $E^0=0.77$  Volt

Le caractère réducteur de  $Fe^{2+}$  augmente avec la formation de complexes:  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.44$  Volt en milieu  $H_3PO_4$  car il y a formation du complexe  $(FeHPO_4)^+$ ; Il faut doser les solutions de  $Fe^{2+}$  avant utilisation.

Le sel de Mohr,  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  permet de doser  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_2O_2$  (tous les oxydants tels que  $E_{ox}>0.77 + 0.2$  Volt).

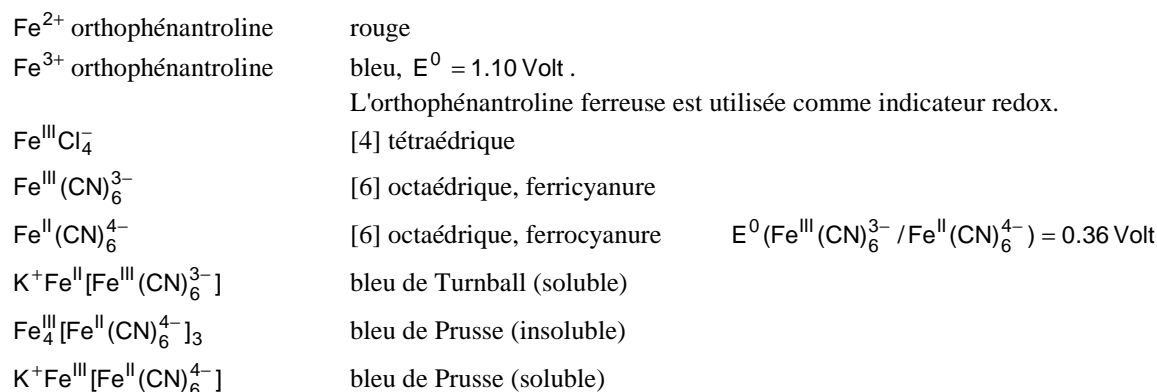
Quelques réactions:



b. Le fer +III : faible caractère oxydant

application réduite : ( $Fe^{3+}$  oxyde l'ion iodure  $I^-$  en  $I_2$ )

c. Les complexes : influence du champ cristallin



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  $Fe^{III}$



- 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 :  $2FeO_4^{2-} + 10H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + \frac{3}{2}O_2 + 5H_2O$

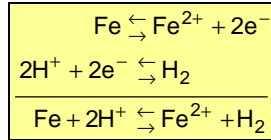
a. Mise en évidence de la corrosion.

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

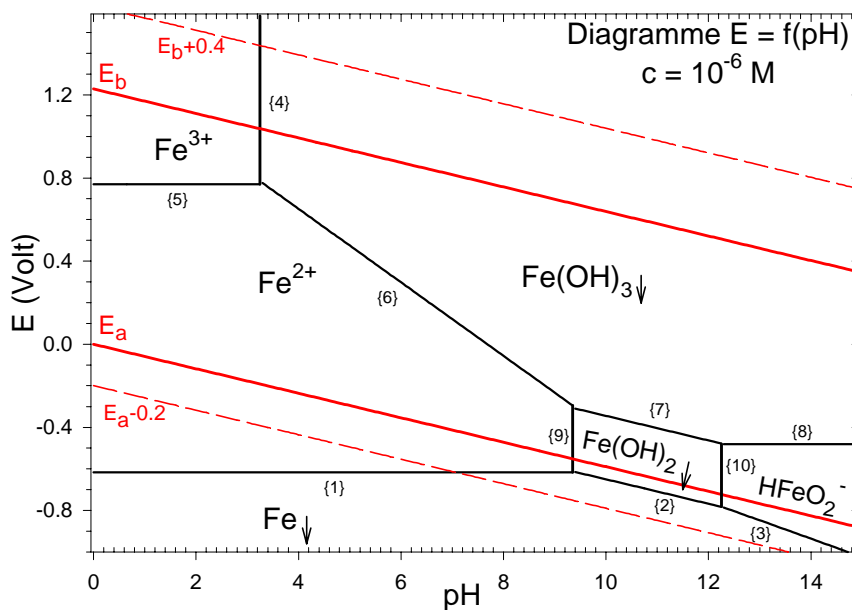
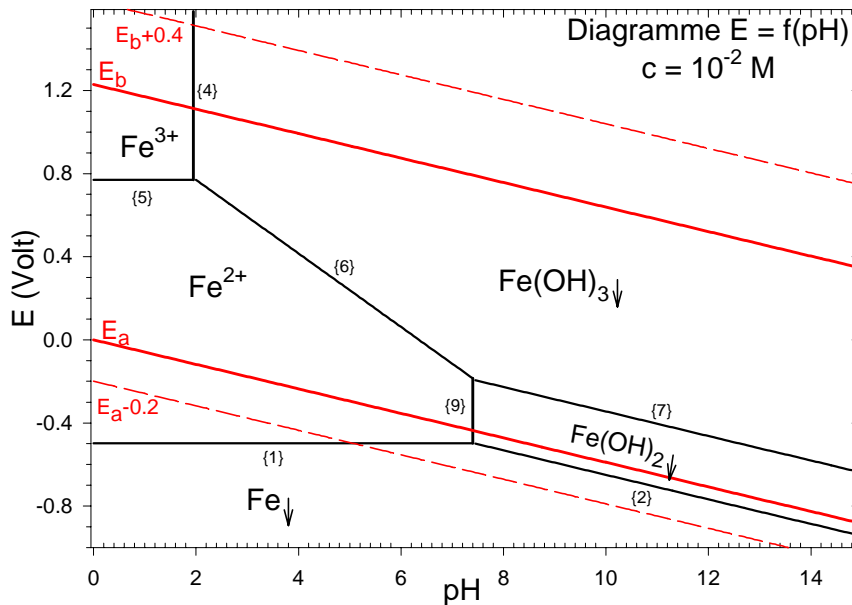
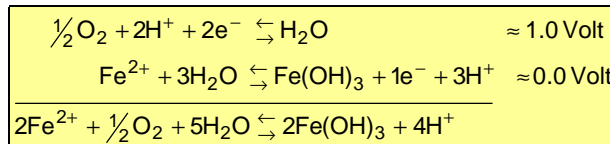
Données du tracé :

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

et  $\text{p}K_s = 18.3$  pour  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$

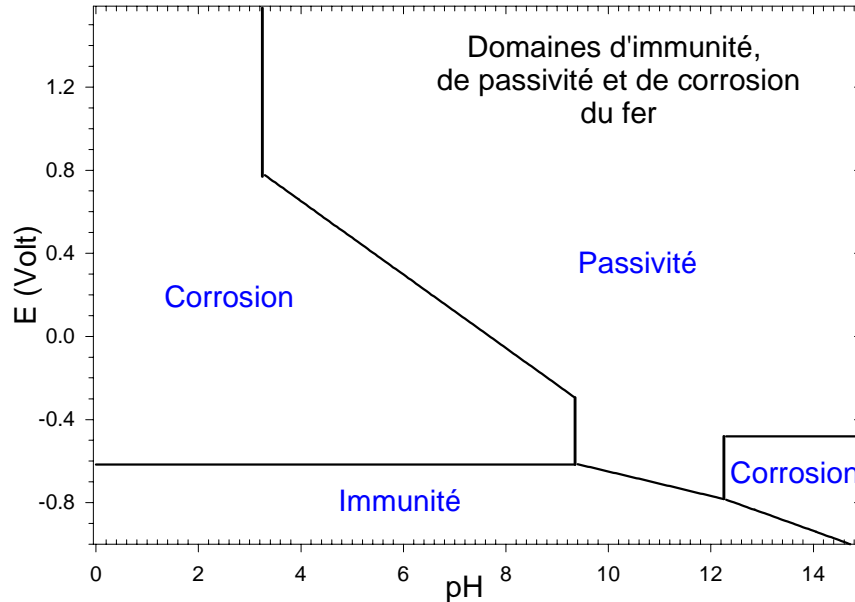


L'oxydation du fer suit le schéma suivant : puis l'oxygène oxyde  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ .



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  $8 < pH < 13$ ). 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 corrompt pour donner de la rouille à  $4 \leq pH \leq 12$ .

**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  $E^0(Zn^{2+}/Zn)=-0.76$  Volt ou surtout en magnésium  $E^0(Mg^{2+}/Mg)=-2.48$  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)

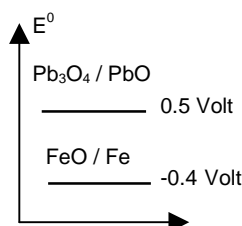
*Galvanoplastie* : dépôt d'un métal par électrolyse puis passivation du métal par chromatisation (cas du zinc et du cadmium); pour Cr et Ni il faut déposer sur du cuivre.

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 ( $Na_3PO_4+NaOH$ ). Il se forme  $FePO_4$  + des phosphates de Mn, Co....

Protection par revêtement externe : peintures...

Cas du minium de plomb  $Pb_3O_4$ . Il agit comme un oxydant vis à vis du fer ( $E^0(Pb_3O_4/PbO)= 0.5$  Volt à  $pH=8$ ) et donne  $PbO+ FeO$  ce qui forme une couche protectrice avant la première couche de peinture

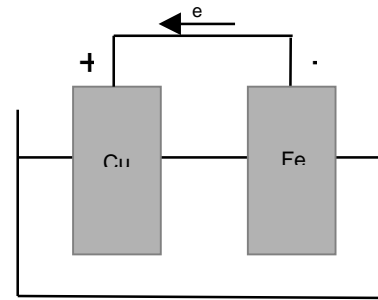


**c. Accélération de la corrosion du métal :**

Par formation d'une pile électrochimique :

si on relie le fer à un métal plus oxydant comme le Cuivre ( $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.34 \text{ Volt}$ ); le fer est sévèrement attaqué.

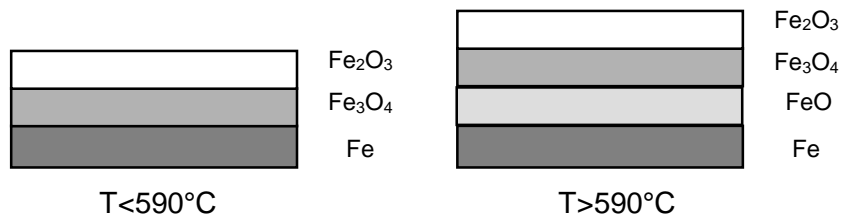
→ **il faut proscrire les associations Fe-Cu.**



**2. Corrosion du fer par voie sèche**

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

- A  $T < 590^\circ\text{C}$ :  
le fer est recouvert successivement d'une couche de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et d'une couche externe de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- A  $T > 590^\circ\text{C}$  :  
le fer est recouvert successivement de couches de  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et enfin à l'extérieur de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



La réaction de dismutation :  $4\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$  a une vitesse faible à température ambiante ( $\text{FeO}$  est alors "stable" à  $25^\circ\text{C}$ );  $\text{FeO}$  est non-stœchiométrique (wüstite  $\text{Fe}_{0.94}\text{O}$ ) - (voir IV-a).

On réalise des protections par formation de couches de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (bronzage des fers et aciers) par immersion dans des mélanges de nitrates alcalins fondus (canons de fusils).

Suite ⇨