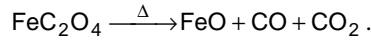


IV - Le fer aux degrés +II et +III dans l'état solide: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄

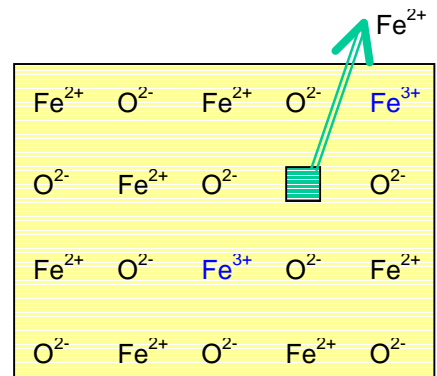
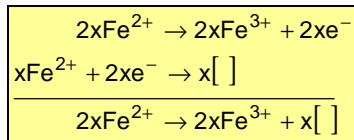
a. FeO (Wustite)

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 :



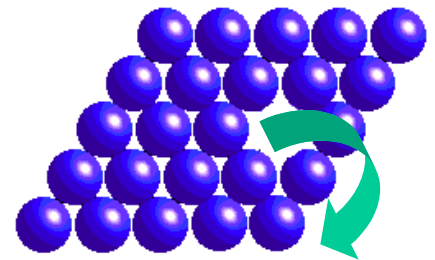
FeO est non stœchiométrique.

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 $\text{A}(\text{BB})\text{O}_4$ comme dans ZnFe₂O₄

$$\begin{matrix} \text{A} & (\text{BB}) \\ \text{[4]} & \text{[6]} \end{matrix}$$
- spinelle inverse si on a $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ comme dans NiFe₂O₄ ou Fe(NiFe)O₄.

$$\begin{matrix} \text{B} & (\text{AB}) \\ \text{[4]} & \text{[6]} \end{matrix}$$

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 $\sigma_s = 4\mu_B/\text{mol}$

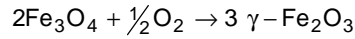
Le ferrimagnétisme s'explique par un couplage anti-parallèle entre les sites [4] et [6] : c'est un ferrimagnétisme de spin. $\sigma_s = |\sigma_{[6]} - \sigma_{[4]}| = |\sigma_{\text{Fe}^{3+}} + \sigma_{\text{Fe}^{2+}} - \sigma_{\text{Fe}^{3+}}| = |\sigma_{\text{Fe}^{2+}}| = 4\mu_B$

c. Fe₂O₃ il existe plusieurs variétés

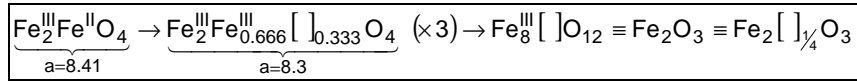
α-Fe₂O₃ : hématite rouge (type corindon α-Al₂O₃)

- 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 + 1/2O₂ (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:

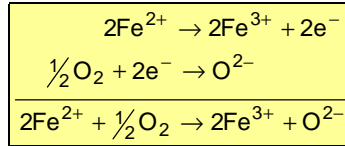


- Structure cubique F de type spinelle ($a=8.3 \text{ \AA}$)

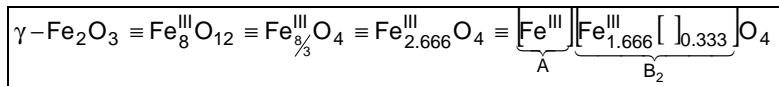


C'est donc un spinelle lacunaire

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

Suite ⇨