

Le fer

Ce qu'il faut savoir sur...

1 les propriétés physiques du fer

- Aspect. Blanc argenté quand il est pur.
- Masse volumique. $7,87 \text{ g/cm}^3$ à 20°C donc assez dense.
- Température de fusion. 1537°C .
- Température d'ébullition. 3200°C .
- Conductibilité thermique et électrique.

Le fer est assez bon conducteur de la chaleur et de l'électricité mais moins bon que l'aluminium et surtout le cuivre.

- Propriétés magnétiques. Le fer est attiré par les aimants mais son aimantation cesse à 770°C (fig. 1).

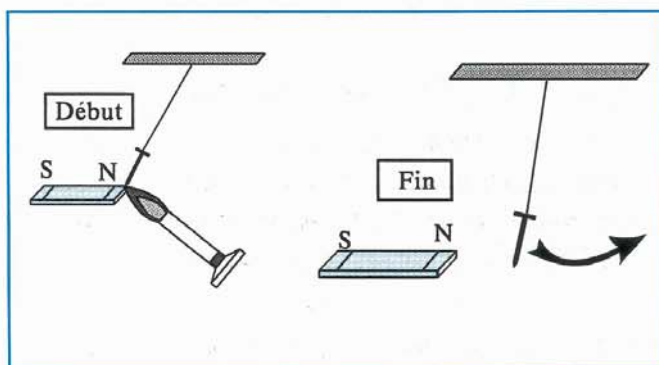
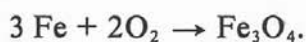


Fig. 1. Un clou, fortement chauffé (à 770°C) n'est plus attiré par un aimant.

2 les propriétés chimiques du fer

2.1 L'action du dioxygène

* L'expérience de la figure 2 montre que le fer, préalablement porté à l'incandescence, brûle dans le dioxygène. L'unique produit de la combustion est l'oxyde magnétique de fer Fe_3O_4 . L'équation-bilan de la combustion s'écrit :



* Le fer, abandonné à l'air humide, se recouvre d'un produit poreux de couleur rouge-brun appelé rouille. Le constituant essentiel de la rouille est l'oxyde ferrique, de formule Fe_2O_3 . L'épaisseur de la rouille augmente avec le temps jusqu'à disparition totale du fer. Aussi, faut-il protéger le fer pour empêcher la formation de la rouille (voir fiche techniques expérimentales, page 180).

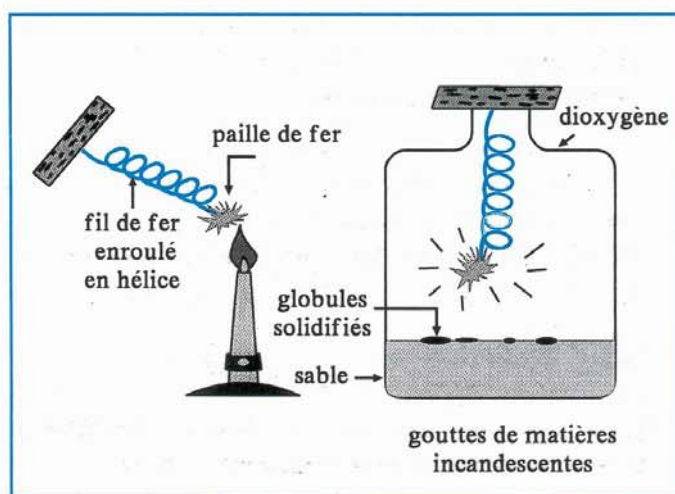


Fig. 2. Combustion du fer dans le dioxygène.

La combustion du fer dans le dioxygène et la formation de la rouille sont des réactions chimiques au cours desquelles le fer s'oxyde.

2.2 L'action du soufre sur le fer

Un mélange de fer et de soufre fortement chauffé en un point (fig. 3) devient incandescent. Le solide gris qui se forme est du sulfure de fer.

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



On peut montrer (exercice 9 page 183) qu'il s'agit aussi d'une oxydation du fer.

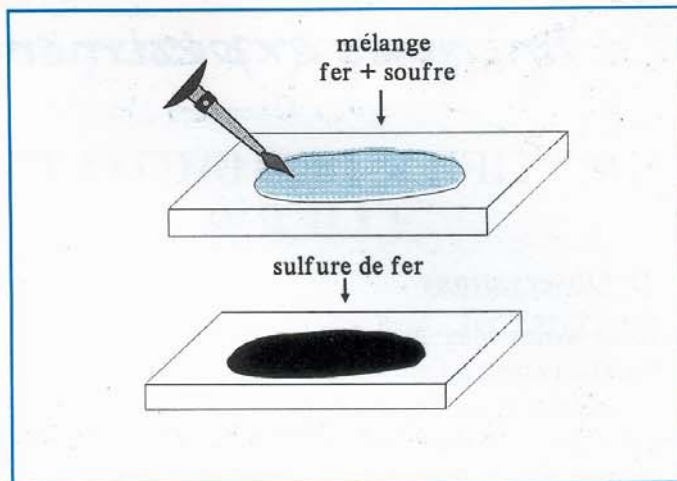


Fig. 3. Action du soufre sur le fer.

2.3 L'action des acides sur le fer

a) Cas des acides où seul l'ion H^+ intervient (acide chlorhydrique et acide sulfurique dilué).

Nous avons étudié cette réaction au chapitre 24 page 142. L'équation-bilan s'écrit :



Le passage du fer à Fe^{2+} est une oxydation du fer.

b) Cas de l'acide sulfurique concentré

Un mélange de fer en poudre et d'acide sulfurique concentré chauffé dans un tube à essais produit un dégagement de dioxyde de soufre caractérisé par la décoloration du permanganate de potassium (fig. 4).

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



On peut montrer (exercice 9 page 183) qu'il s'agit aussi d'une oxydation du fer.

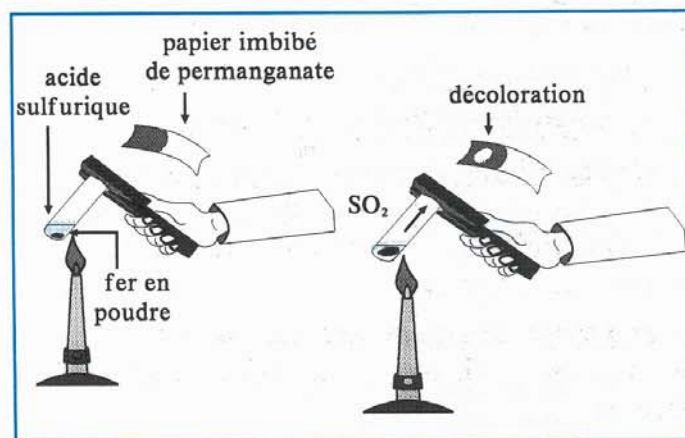


Fig. 4. Action de l'acide sulfurique concentré sur le fer.

c) Cas de l'acide nitrique

L'acide nitrique dilué attaque le fer. Les produits de la réaction varient selon la concentration de l'acide. Dans tous les cas :

- il n'y a pas de dégagement de dihydrogène mais d'oxydes d'azote. Le gaz de couleur roux est du dioxyde d'azote NO_2 .
- le fer se transforme en ions fer (III), Fe^{3+} .

L'oxydation du fer par l'acide nitrique est plus poussée qu'avec les autres acides.

L'expérience de la figure 5 illustre un comportement surprenant du fer en présence d'acide nitrique.

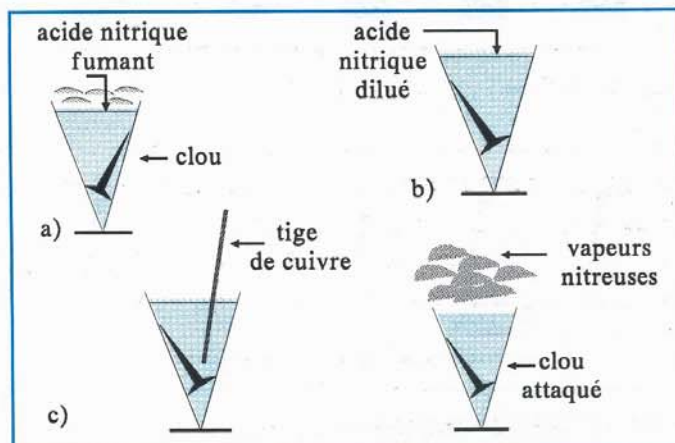


Fig. 5. Action de l'acide nitrique sur le fer.

- Le fer n'est pas attaqué. Il se recouvre d'une pellicule brun-noir qui le protège.
- Le clou a été retiré de l'acide nitrique fumant et plongé dans l'acide nitrique dilué. Il n'est pas attaqué : on dit qu'il y a passivation du fer.
- Touchons le clou avec une tige de cuivre.
- L'attaque commence aussitôt.

Techniques expérimentales

IDENTIFIER LES FACTEURS DE LA CORROSION DU FER

1) Observations

Nous avons tous eu l'occasion de constater que le fer abandonné à l'air humide se rouille : on dit qu'il se corrode et on appelle corrosion l'altération d'un métal sous l'action de certaines substances (air, eau de mer, acide, polluants...).

Nous avons pu aussi constater qu'au bord de la mer la corrosion est plus importante.

Par contre, le fer recouvert de peinture, de vernis, ou tout simplement de graisse ne rouille pas.

2) Expérimentation

a) But

Rechercher dans quelles conditions le fer se rouille plus facilement.

b) Début des expériences (fig. 1)

– Dégraisser cinq clous avec un dichlorométhane et préparer cinq tubes à essais munis de leurs bouchons.

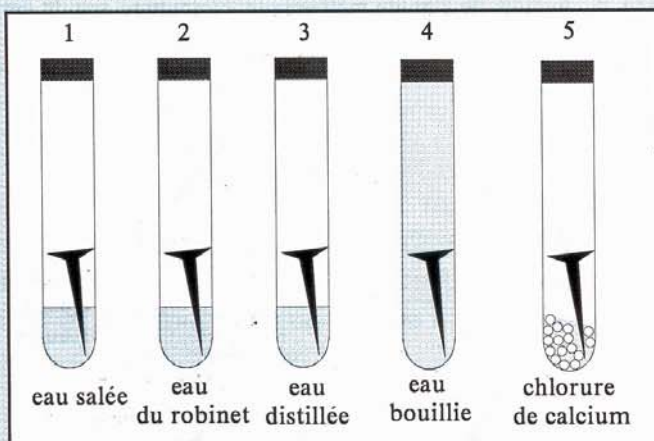


Fig. 1. Début de l'expérience

- Mettre chaque clou dans un tube à essais.
- Verser de l'eau salée dans le premier tube de telle sorte que le clou soit recouvert à moitié.
- Verser de l'eau du robinet dans le second tube en quantité semblable au tube précédent.
- Verser de l'eau distillée dans le troisième tube en quantité semblable.
- Verser de l'eau bouillie dans le quatrième tube, de manière à remplir le tube à essais.
- Introduire quelques cristaux de chlorure de calcium anhydre dans le cinquième tube.

c) 48h plus tard (fig. 2)

Des traces de rouille sont visibles dans les trois premiers tubes. Les clous des deux derniers tubes, surtout le cinquième, semblent inattaqués.

La quantité de rouille formée décroît du premier au troisième tube.

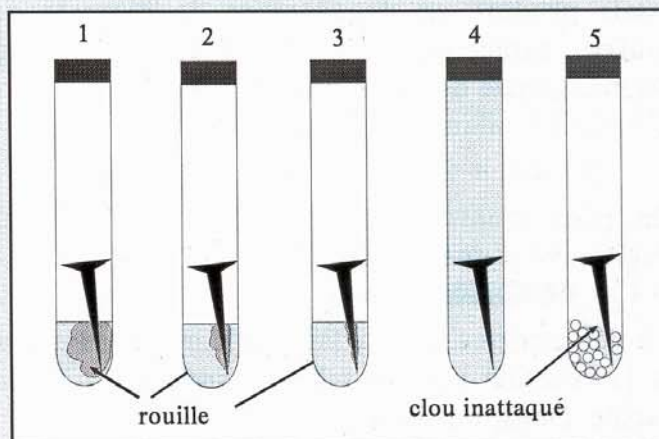


Fig. 2. 48 h plus tard.

Activités

En utilisant les renseignements ci-après, identifiez les facteurs favorables à la corrosion du fer.

– Le chlorure de calcium absorbe la vapeur d'eau de l'air.

- L'eau salée contient des ions Na^+ et Cl^- .
- L'eau bouillie est désaérée.
- L'eau du robinet contient quelques ions.
- L'eau distillée est pure.

MONTRER LA NATURE ELECTROCHIMIQUE DE LA FORMATION DE LA ROUILLE

1) L'expérience d'Evans

* Dans un becher, introduisons de l'eau salée (30 g.L^{-1}) bouillie et ajoutons plusieurs gouttes de phénolphthaleine et d'une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{K}^+$. Plongeons une lame de fer dégraissée et décapée.

* Observons au bout d'une demi-heure.

– Au voisinage de la surface du liquide, la phénolphthaleine rosit.

– Dans la partie inférieure, une coloration bleu apparaît.

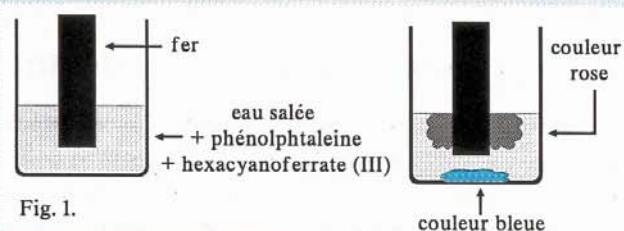
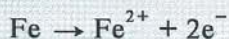


Fig. 1.

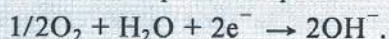
Interprétation

– La couleur bleue met en évidence les ions Fe^{2+} . Ceux-ci forment en effet un précipité bleu avec les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Les ions Fe^{2+} sont produits par l'oxydation du fer selon :



– La couleur rose met en évidence les ions OH^- . Ceux-ci, en effet, font virer la phénolphthaleine au rose.

Les ions OH^- se forment par suite de la consommation des électrons produits par le fer selon :



2) Mise en présence du fer avec un autre métal.

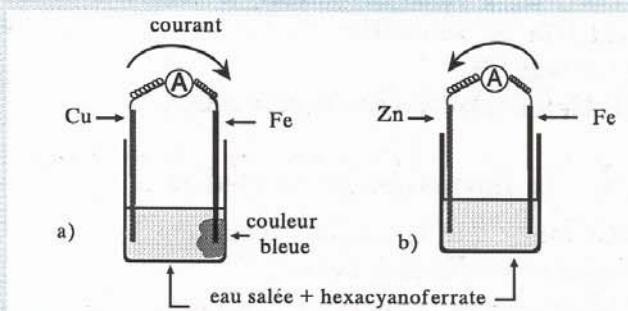
– Mettre de l'eau salée dans deux bechers.

– Dans l'un des bechers, plonger une lame de cuivre et une lame de fer.

Puis relier les deux lames par un ampèremètre.

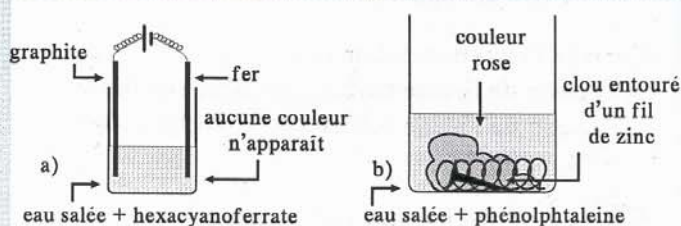
– Dans l'autre becher, plonger une lame de zinc et une lame de fer puis relier les deux lames par un ampèremètre.

– Déposer quelques gouttes de solution d'hexacyanoferrate au voisinage de chaque lame de fer. Les observations faites sont indiquées sur les schémas ci-dessous.



3) Protection du fer

Réaliser les deux expériences suivantes



Activités

Dans l'expérience 2 a), quel est le métal qui constitue la borne négative de la pile ? Ecrivez la transformation qui montre que des électrons sont libérés par ce métal ?

2) Dans l'expérience 2b, quel est le métal qui joue le rôle de la borne négative de la pile ?

Pourquoi n'observe-t-on pas de couleur bleue ?

3) Comment choisir un métal qui, associé au fer, protège ce dernier ?

4) En considérant les expériences du § 3 :

– Pourquoi parle-t-on de protection cathodique dans le cas du 3 a ?

– Pourquoi parle-t-on d'anode sacrifiée dans le cas du 3 b ?

Tests

Vérifiez vos connaissances sur...

1 la carte d'identité du fer

NOM	SYMBOLE.....
1) Aspect : 2) Constantes physiques : g/cm ³ °C °C. 3) Quelques propriétés physiques : (résumé de 2 lignes). 4) Comportement vis à vis du dioxygène (résumé de 5 lignes). 5) Comportement vis à vis des acides (résumé de 5 lignes).	

2 la combustion du fer dans le dioxygène

- Décrivez, à l'aide de phrases, le protocole expérimental de la combustion du fer dans le dioxygène (fig. 2 page 178).
- Ecrivez l'équation-bilan de cette combustion.

3 la formation de la rouille

- Qu'est-ce que la rouille ? Pourquoi le fer est-il attaqué en profondeur lorsqu'il se rouille ?
- Quels sont les facteurs qui favorisent la formation de la rouille ?

4 l'action de l'acide sulfurique sur le fer

Ecrivez l'équation-bilan de :

- l'action de l'acide sulfurique dilué sur le fer ;
- l'action de l'acide sulfurique concentré sur le fer.

5 l'action de l'acide nitrique sur le fer

- Pourquoi dit-on qu'avec l'acide nitrique l'oxydation du fer est plus poussée ?
- l'acide nitrique a pour formule HNO₃ et sa solution aqueuse contient les ions H⁺ et NO₃⁻. Quel fait expérimental montre que les ions NO₃⁻ interviennent lorsque le fer est attaqué par l'acide nitrique ?
- Qu'est-ce que la passivation du fer ?

6 la corrosion du fer

- * Le fer galvanisé (c'est-à-dire recouvert de zinc) ne rouille pas : pourquoi ?
* Le fer étamé (c'est-à-dire recouvert d'étain) ne rouille pas : pourquoi ?
 - * Le fer galvanisé rayé en plusieurs endroits avec un couteau ne rouille pas : pourquoi ?
* le fer étamé rayé en plusieurs endroits rouille : pourquoi ?
- Données : Zn²⁺/Zn : e = -0,76 V.
Fe²⁺/Fe : e = -0,44 V. Sn²⁺/Sn : e = -0,14 V.

7 une réaction du fer vue au chapitre 23

Un viticulteur a conservé dans un fût en acier la solution de sulfate de cuivre qu'il vient d'utiliser. Au bout de quelques heures, il constate que l'intérieur du fût est recouvert de cuivre. Que s'est-il passé ? Ecrivez l'équation-bilan de la réaction qui s'est produite.

8 la nature électrochimique de la corrosion du fer

La formation de la rouille commence par l'oxydation du fer selon $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Les électrons produits circulent dans le fer et sont consommés par le dioxygène en présence d'eau selon : $1/\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$.

- Ecrivez l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction. Que deviennent les ions Fe²⁺ et OH⁻ ?
- A l'air, un précipité d'hydroxyde de fer (II), Fe(OH)₂, s'oxyde en hydroxyde de fer (III), Fe(OH)₃. Ce dernier, par déshydratation donne un oxyde de fer constituant essentiel de la rouille. Ecrivez la réaction de déshydratation de Fe(OH)₃.

Exercices

Appliquez vos connaissances

9 les nombres d'oxydation

Pour étudier les réactions d'oxydoréduction par voie sèche (c'est-à-dire ici, non en solution aqueuse), on utilise des règles faisant intervenir les nombres d'oxydation (n.o).

Règles.

- 1) Le n.o d'un élément dans un corps simple est égal à zéro.
- 2) Le n.o de l'élément H dans un corps composé est égal à +I.
- Le n.o de l'élément O dans un corps composé est égal à -II.
- 3) La somme des n.o des éléments d'un corps composé est égale à 0.
- 4) Quand un élément s'oxyde, son n.o augmente.

Montrez que le fer s'oxyde dans les réactions suivantes :

- a) $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$.
 - b) $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$
 - c) $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Données : pour S dans FeS, le n.o de S = -II.
Pour S dans FeSO_4 le n.o de S = +VI.

10 les oxydes de fer

Il existe trois oxydes de fer : FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 .

- a) Calculez le n.o du fer dans chacun de ces oxydes (voir exercice 9). Quel est l'oxyde correspondant à l'oxydation la plus poussée du fer ?
- b) Calculez le pourcentage massique en fer pour chacun de ces oxydes. Quel est l'oxyde le plus riche en fer.

$$M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}.$$

11 Analyse de l'air

Un tampon de paille de fer est introduit dans une éprouvette graduée de capacité 0,5 L, retournée sur une cuve à eau (figure ci-après).

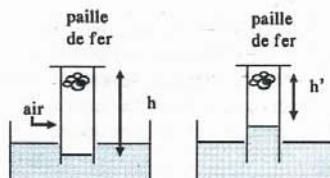
On mesure la hauteur h au dessus de la surface de l'eau dans l'éprouvette et on trouve $h = 20 \text{ cm}$.

Quelques jours plus tard, on constate que de l'eau a pénétré à l'intérieur de l'éprouvette. On mesure

la hauteur h' au dessus de la surface de l'eau dans l'éprouvette et on trouve $h' = 16 \text{ cm}$.

- a) Interprétez la pénétration de l'eau dans l'éprouvette.

- b) Que devient le fer qui réagit ? Faut-il que le fer soit en excès ou en défaut ?
- c) Calculez le quotient h'/h . Que représente ce quotient ?
- d) Déduisez la composition de l'air en volumes.



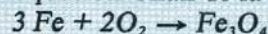
12 Exercice résolu

Dans un bocal de 500 mL contenant du dioxygène, on fait brûler du fer. La masse de fer initiale est de 4,6 g.

- a) Calculez la masse de fer restant.
 - b) Calculez la masse d'oxyde de fer formé.
 - c) Calculez le volume du bocal qu'il faudrait utiliser pour brûler la totalité du fer.
- Données : $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.
Volume molaire : 25 L.mol^{-1} .

Solution

- a) * Écrivons l'équation-bilan de la combustion.



- * Traduisons en moles :

3 moles Fe réagissent avec 2 moles O_2 et donnent 1 mole Fe_3O_4 .

- * Traduisons en masses ou en volumes pour le gaz.

$3 \times 56 \text{ g}$ de fer + $2 \times 25 \text{ L}$ de dioxygène
 $\rightarrow 232 \text{ g}$ de Fe_3O_4 .

- * Calculons la masse m de fer qui a réagi.

$$m/(3 \times 56) = 0,5/(2 \times 25),$$
$$\text{d'où } m = (3 \times 56)/100 = 1,68 \text{ g}.$$

Il reste donc : $4,6 \text{ g} - 1,68 \text{ g} = 2,92 \text{ g}$ de fer.

- b) calculons la masse m' d'oxyde formé.

$$0,5/(2 \times 25) = m'/232,$$
$$\text{d'où } m' = (0,5 \times 232)/(2 \times 25) = 2,32 \text{ g}.$$

- c) Le volume V du bocal pour brûler 4,6 g de fer est tel que :

$$4,6/(3 \times 56) = V/(2 \times 25),$$
$$\text{d'où } V = (4,6 \times 2 \times 25)/(3 \times 56) = 1,37 \text{ L}.$$