

Licence de Chimie L3

Cours de Chimie inorganique UE7 (12 h)

J.P. Bellat

REACTIVITE DES SOLIDES INORGANQUES

Plan du Cours

A – DIAGRAMMES THERMODYNAMIQUES

Application pratique de la thermodynamique chimique à l'étude des matériaux et systèmes chimiques inorganiques

I – Rappels d'oxydoréduction

II – Diagrammes d'Etat d'Oxydation

III – Diagrammes de Pourbaix

IV – Diagrammes d'Ellingham

B – CHIMIE DE COORDINATION

I – Rappels et généralités sur les complexes

II – Théorie du champ cristallin

Un modèle simple de la liaison de coordination pour décrire les propriétés optiques et magnétiques des complexes

DIAGRAMMES THERMODYNAMIQUES

I – RAPPELS D'OXYDOREDUCTION

1 – Nombre d'oxydation

Nombre d'oxydation (ou état d'oxydation) noté n.o. ou δ :

- nombre d'électrons captés ou perdus par un élément quand il est ionisé ou quand il se combine à d'autres éléments pour former une molécule ou un ion.
- écrit en chiffres romains

Ex. : Etat d'oxydation du fer dans :

Fe : $\delta = 0$

Fe²⁺ : $\delta = +II$

FeO : $\delta = +II$

Fe₂O₃ : $\delta = +III$

Méthode pour calculer le nombre d' oxydation :

$$\sum_i n.o.(i) = q$$

avec : i = élément dans la molécule ou l' ion

q = charge de l' ion

Règles à retenir pour le calcul des n.o. :

1 – n.o.(H) = +I sauf dans les hydrures (LiH, MnH) où il vaut –I

2 – n.o.(O) = -II sauf dans les peroxydes (H=O=O=H) où il vaut –I

3 – n.o.(alcalins) = +I

4 – n.o.(alcalino-terreux) = +II

5 – n.o.(halogènes) = -I très souvent mais pas forcément

Remarque : le n.o. peut ne pas être un nombre entier !

Fe_3O_4 : n.o.(Fe) = +VIII/III car oxyde constitué de Fe^{II} et Fe^{III}

$$n_{\text{Fe}^{\text{II}}}(+\text{II}) + n_{\text{Fe}^{\text{III}}}(+\text{III}) = 3(+\text{VIII}/\text{III})$$

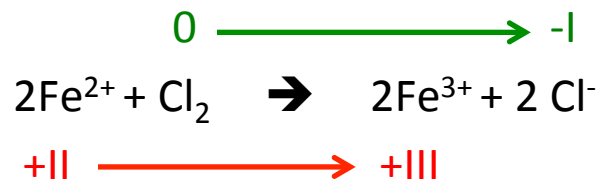
$$n_{\text{Fe}^{\text{II}}} + n_{\text{Fe}^{\text{III}}} = 3$$

$$n_{\text{Fe}^{\text{III}}} = 2 \quad \text{et} \quad n_{\text{Fe}^{\text{II}}} = 1 \quad \left(\frac{2}{3} \text{ de } \text{Fe}^{\text{III}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{3} \text{ de } \text{Fe}^{\text{II}} \right)$$

2 – Couple Redox Ox / Red

Il y a réaction d'oxydoréduction entre deux éléments quand il y a échange d'électrons entre ces deux éléments.

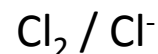
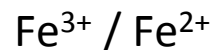
L'état d'oxydation de ces deux éléments change.



Chaque Fe^{2+} a perdu un électron : il est oxydé en Fe^{3+}

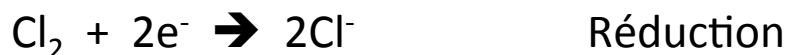
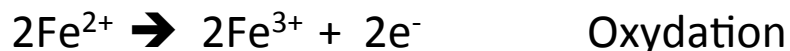
Chaque Cl a capté un électron il est réduit en Cl^- .

On définit alors la notion de couple Oxydant / Réducteur : Ox / Red



L'oxydant est l'espèce qui a le degré d'oxydation le plus grand, le réducteur est celle qui a le degré d'oxydation le plus petit.

L'équation globale se décompose alors en deux demi-réactions :



3 – Equilibrage des réactions chimiques

Equilibrer les réactions d'oxydoréduction suivantes à partir du calcul des nombres d'oxydation :

En milieu acide :



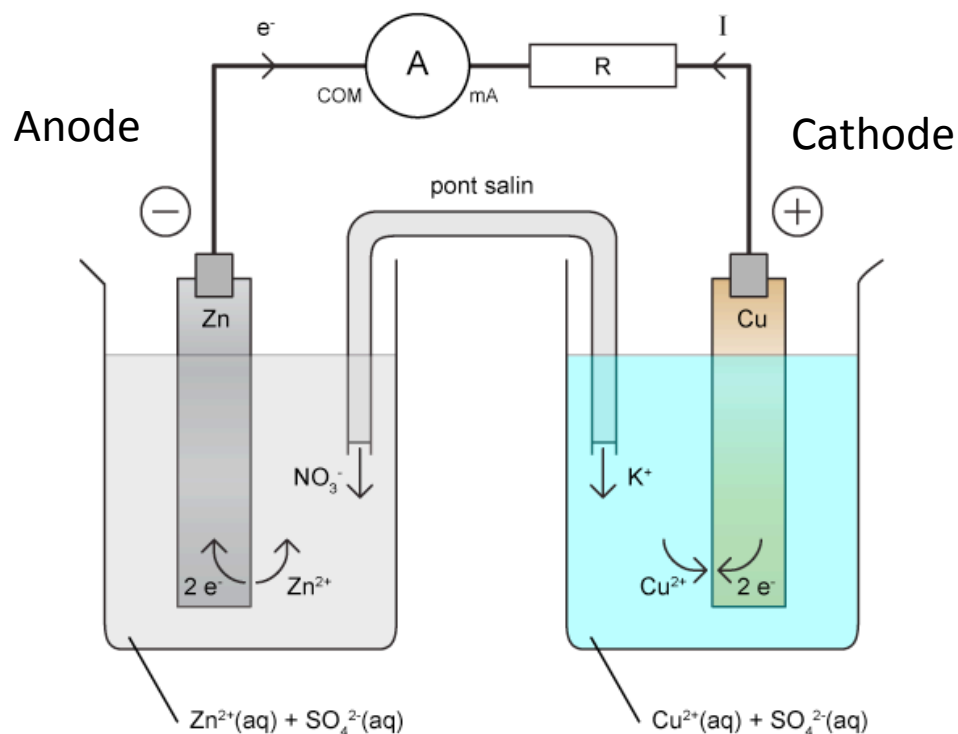
En milieu basique :



4 – Aspect thermodynamique

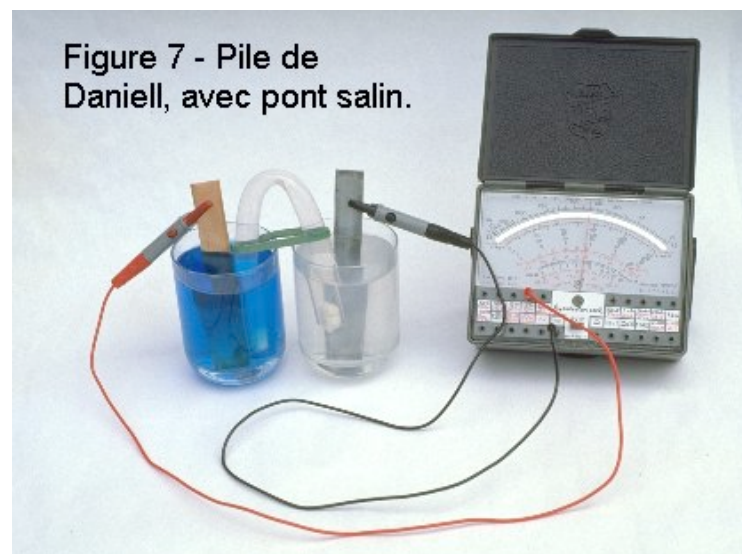
a - Relation entre thermochimie et électrochimie

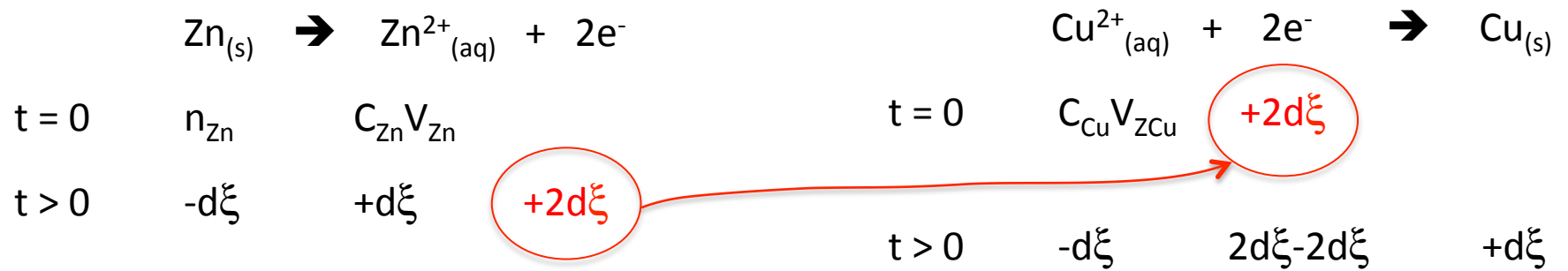
Exemple de la pile Daniell



Oxydation

Réduction





Quantité d'électricité qui traverse le circuit extérieur :

$$dq = 2d\xi Ne^- = 2d\xi F$$

$$(F = Ne^- = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ C})$$

1^{er} Principe :

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W^*$$

(W^* = travail électrique)

$$dG = \delta Q + \delta W^* - TdS$$

Si transformation réversible : $dS = \delta S_e + \delta S_i$

$$TdS = \delta Q$$

$$dG = \delta W^*$$

Energie électrique fournie :

$$\delta W^* = -Edq < 0$$

$E = E_+ - E_- > 0$ fem de la pile
 E_+ et E_- : potentiels d'électrode.

$$\delta W^* = dG = -2EFd\xi$$

à T et p ctes : $dG = \Delta_r G d\xi$

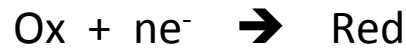
$$\Delta_r G = -2FE$$

Généralisation :

$$\Delta_r G = -nFE$$

(n = nombre de moles d'e⁻ échangés entre oxydant et réducteur)

b – Loi de Nernst



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r < 0 \quad \text{Réaction favorable dans le sens gauche-droite}$$

$$-nFE_{\text{Ox/Red}} = -nFE_{\text{Ox/Red}}^\circ + RT \ln Q_r < 0$$



D'où la loi de Nernst :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{Q_r} \right)$$

> 0 Réaction favorable dans le sens gauche-droite



$E_{\text{Ox/Red}}$ est le potentiel d'électrode.

A 298 K la loi de Nernst s'écrit souvent :

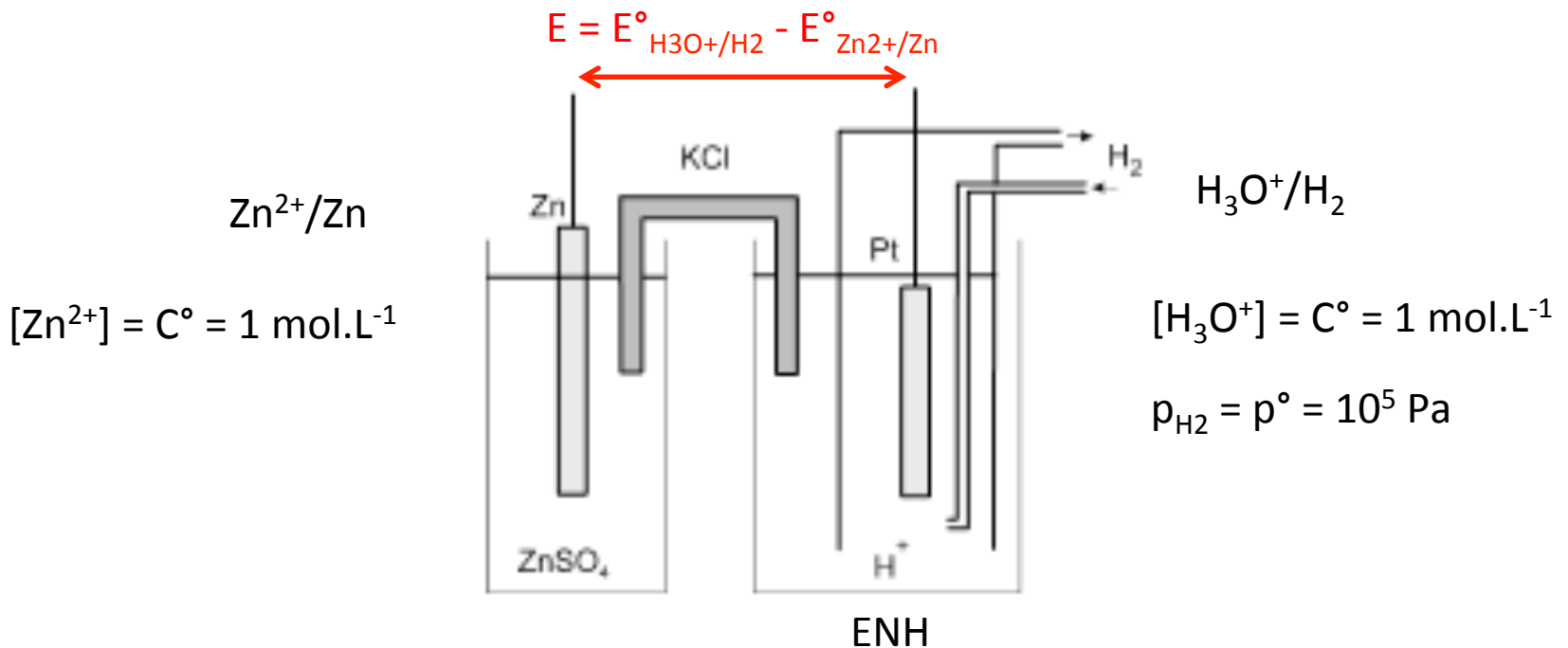
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{1}{Q_r} \right)$$

Avec $\log x = \ln x / \ln 10 = \ln x / 2,3$

c – Classement des couples Redox Ox / Red

Classement selon la valeur de leur potentiel standard d'oxydoréduction $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ mesurée par rapport au couple Ox / Red de référence $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$.

Exemple : Pile électrochimique pour mesurer dans les conditions standard ($Q_r = 1$) le potentiel d'oxydoréduction du couple Zn^{2+}/Zn . Utilisation de l'électrode normale à hydrogène (ENH).



Par convention : $E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0$ \longrightarrow $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$

Valeurs du potentiel standard de quelques couples Ox/Red.

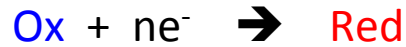
Référence

| Oxydant | Réducteur | E° (V) |
|-----------------------------------|---------------------|--------|
| $F_2(g) + 2e^-$ | $2F^-$ | 2,866 |
| $O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$ | $O_2(g) + H_2O$ | 2,075 |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^-$ | $2SO_4^{2-}$ | 1,964 |
| $3H^+(aq) + HN_3 + 2e^-$ | $NH_4^+ + N_2(g)$ | 1,955 |
| $2H^+(aq) + H_2O_2 + 2e^-$ | $2H_2O$ | 1,763 |
| $2H^+(aq) + 2HClO + 2e^-$ | $Cl_2(g) + 2H_2O$ | 1,630 |
| $Au^{3+} + 3e^-$ | Au | 1,523 |
| $8H^+(aq) + MnO_4^- + 5e^-$ | $Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,512 |
| $4H^+(aq) + PbO_2 + 2e^-$ | $Pb^{2+} + 2H_2O$ | 1,468 |
| $14H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-} + 6e^-$ | $2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1,362 |
| $Cl_2(g) + 2e^-$ | $2Cl^-$ | 1,358 |
| $4H^+(aq) + MnO_2 + 2e^-$ | $Mn^{2+} + 2H_2O$ | 1,232 |
| $4H^+(aq) + O_2(g) + 4e^-$ | $2H_2O$ | 1,229 |
| $12H^+(aq) + 2IO_3^- + 10e^-$ | $I_2(s) + 6H_2O$ | 1,195 |
| $Br_2(l) + 2e^-$ | $2Br^-$ | 1,065 |
| $4H^+(aq) + NO_3^- + 3e^-$ | $NO(g) + 2H_2O$ | 0,957 |
| $2Hg^{2+} + 2e^-$ | Hg_2^{2+} | 0,911 |
| $4H^+(aq) + 2NO_3^- + 2e^-$ | $N_2O_4(g) + 2H_2O$ | 0,803 |
| $Ag^+ + e^-$ | Ag | 0,799 |
| $Hg_2^{2+} + 2e^-$ | $2Hg$ | 0,796 |
| $Fe^{3+} + e^-$ | Fe^{2+} | 0,771 |
| $11H^+(aq) + HN_3 + 8e^-$ | $3NH_4^+$ | 0,695 |
| $2H^+(aq) + O_2(g) + 2e^-$ | H_2O_2 | 0,695 |
| $I_2(s) + 2e^-$ | $2I^-$ | 0,536 |
| $Cu^{2+} + 2e^-$ | Cu | 0,340 |
| $Sn^{4+} + 2e^-$ | Sn^{2+} | 0,154 |
| $2H^+(aq) + S + 2e^-$ | $H_2S(aq)$ | 0,144 |
| $2H^+(aq) + 2e^-$ | $H_2(g)$ | 0,000 |
| $Pb^{2+} + 2e^-$ | Pb | -0,125 |
| $Sn^{2+} + 2e^-$ | Sn | -0,136 |
| $2H^+(aq) + CO_2(g) + 2e^-$ | $HCOOH$ | -0,196 |
| $Ni^{2+} + 2e^-$ | Ni | -0,257 |
| $Cd^{2+} + 2e^-$ | Cd | -0,403 |
| $Fe^{2+} + 2e^-$ | Fe | -0,441 |
| $Zn^{2+} + 2e^-$ | Zn | -0,763 |
| $Al^{3+} + 3e^-$ | Al | -1,676 |
| $AlF_6^{3-} + 3e^-$ | $Al + 6F^-$ | -2,067 |
| $H_2(g) + 2e^-$ | $2H^-$ | -2,256 |
| $Mg^{2+} + 2e^-$ | Mg | -2,356 |
| $Na^+ + e^-$ | Na | -2,713 |
| $Ca^{2+} + 2e^-$ | Ca | -2,840 |
| $K^+ + e^-$ | K | -2,924 |
| $Li^+ + e^-$ | Li | -3,040 |
| $2H^+(aq) + 3N_2(g) + 2e^-$ | $2HN_3$ | -3,100 |

Pouvoir oxydant croissant

Pouvoir réducteur croissant

d – Diagramme de prédominance

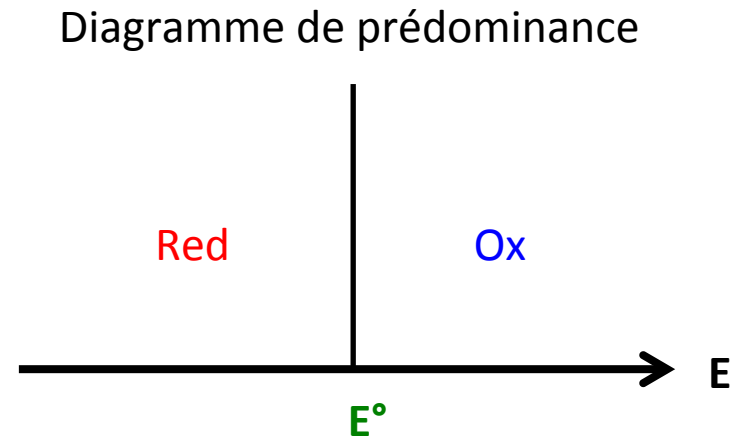
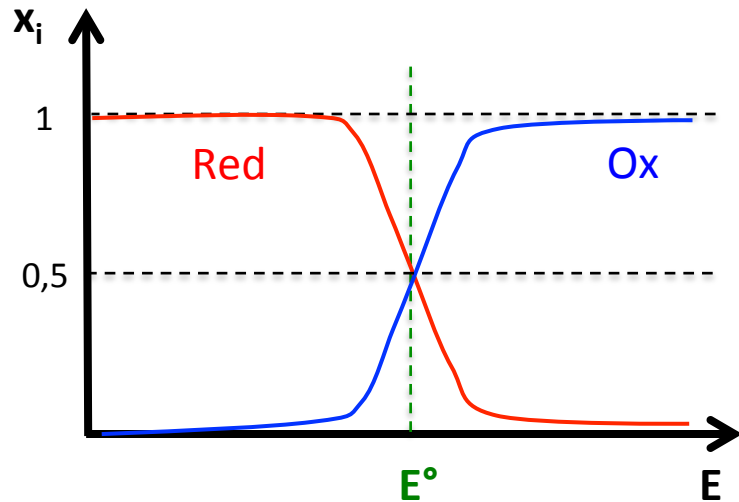


$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{Q_r} \right) = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$$

Si $[\text{Ox}] = [\text{Red}] \rightarrow E = E^{\circ}$ Autant d'oxydant que de réducteur

Si $[\text{Ox}] > [\text{Red}] \rightarrow E > E^{\circ}$ L'oxydant est l'espèce majoritaire

Si $[\text{Ox}] < [\text{Red}] \rightarrow E < E^{\circ}$ Le réducteur est l'espèce majoritaire



e – Prédiction des réactions d'oxydoréduction

En théorie :



$$(R) = m_2 (1) - m_1 (2)$$

Critère d'évolution spontanée :

$$\Delta_r G_R = \Delta_r G_R^\circ + RT \ln Q_{rR} < 0$$

$$\Delta_r G_R = m_2 \Delta_r G_1 - m_1 \Delta_r G_2$$

$$= m_2 \Delta_r G_1^\circ + m_2 RT \ln Q_{r1} - m_1 \Delta_r G_2^\circ - m_1 RT \ln Q_{r2}$$

On :

$$\Delta_r G = -nFE$$

$$\Delta_r G_R = -n_1 n_2 F E_1^0 + n_1 n_2 F E_2^0 + RT \ln \frac{Q_{R1}^{n_2}}{Q_{R2}^{n_1}}$$

$$Q_{R2} = \frac{Q_{R1}^{n_2}}{Q_{R1}^{n_1}}$$

$$\frac{-\Delta_r G_R}{n_1 n_2 F} = \left(E_1^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{1}{Q_{R1}^{n_2}} \right) -$$

$$\left(E_2^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{1}{Q_{R1}^{n_1}} \right)$$

$$E = \underbrace{\left(E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{1}{Q_{R1}} \right)}_{E_1} - \underbrace{\left(E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{1}{Q_{R2}} \right)}_{E_2}$$

$$\Delta_r G_R < 0 \Rightarrow E > 0$$

$$E = E_1 - E_2 > 0$$

$$E = E_{\oplus} - E_{\ominus} > 0$$

(2)

Evolution dans le sens gauche – droite si :

Condition d'équilibre:

$$\Delta_r G_{\text{re}} = 0$$

$$Q_{\text{re}} = K_{\text{re}} = \frac{K_1^{m_2}}{K_2^{m_1}}$$

$$E = 0 \rightarrow E_1 = E_2$$

$$E_1^0 + \frac{RT}{m_1 F} \ln \frac{1}{K_1} = E_2^0 + \frac{RT}{m_2 F} \ln \frac{1}{K_2}$$

$$E_1^0 + \frac{RT}{m_1 m_2 F} \ln \frac{1}{K_1^{m_2}} = E_2^0 + \frac{RT}{m_1 m_2 F} \ln \frac{1}{K_2^{m_1}}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{m_1 m_2 F} \ln \frac{K_1^{m_2}}{K_2^{m_1}} = \frac{RT}{m_1 m_2 F} \ln K_{\text{re}}$$

$$\ln K_{\text{re}} = \frac{m_1 m_2 F}{RT} (E_1^0 - E_2^0)$$

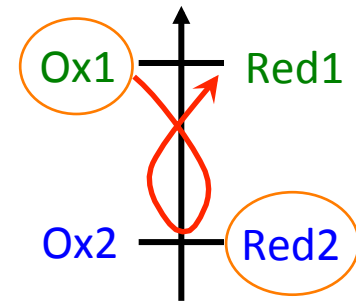
(3)

En pratique : utilisation des diagrammes de prédominance



Si $E^\circ_1 > E^\circ_2$

La règle du gamma marche



Les domaines de prédominance de Ox1 et Red2 sont disjoints.

Ox1 et Red2 sont deux espèces incompatibles qui ne peuvent pas coexister au même potentiel.

La réaction est très favorable dans le sens gauche – droite.



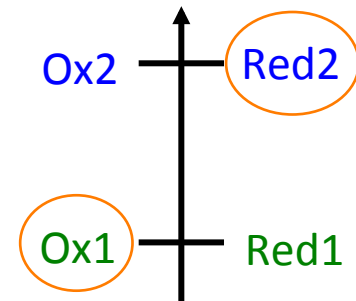
La constante d'équilibre $K_{(T)}$ est d'autant plus grande que la différence $(E^\circ_1 - E^\circ_2)$, qui est positive dans ce cas, est grande.

En pratique : utilisation des diagrammes de prédominance



Si $E^\circ_1 < E^\circ_2$

La règle du gamma ne marche pas



Les domaines de prédominance de Ox1 et Red2 se recouvrent.

Ox1 et Red2 sont deux espèces compatibles qui peuvent coexister au même potentiel.

Il ne se produit quasiment pas de réaction.

La constante d'équilibre $K_{(T)}$ est d'autant plus petite que la différence $(E^\circ_1 - E^\circ_2)$, qui est négative dans ce cas, est grande.

II - DIAGRAMMES D'ETAT D'OXYDATION

DEO

1 – Définition

Le diagramme d'état d'oxydation (DEO ou diagramme de Frost) est le diagramme $\delta E^\circ_{\text{Ox/Red}} = f(\delta)$.

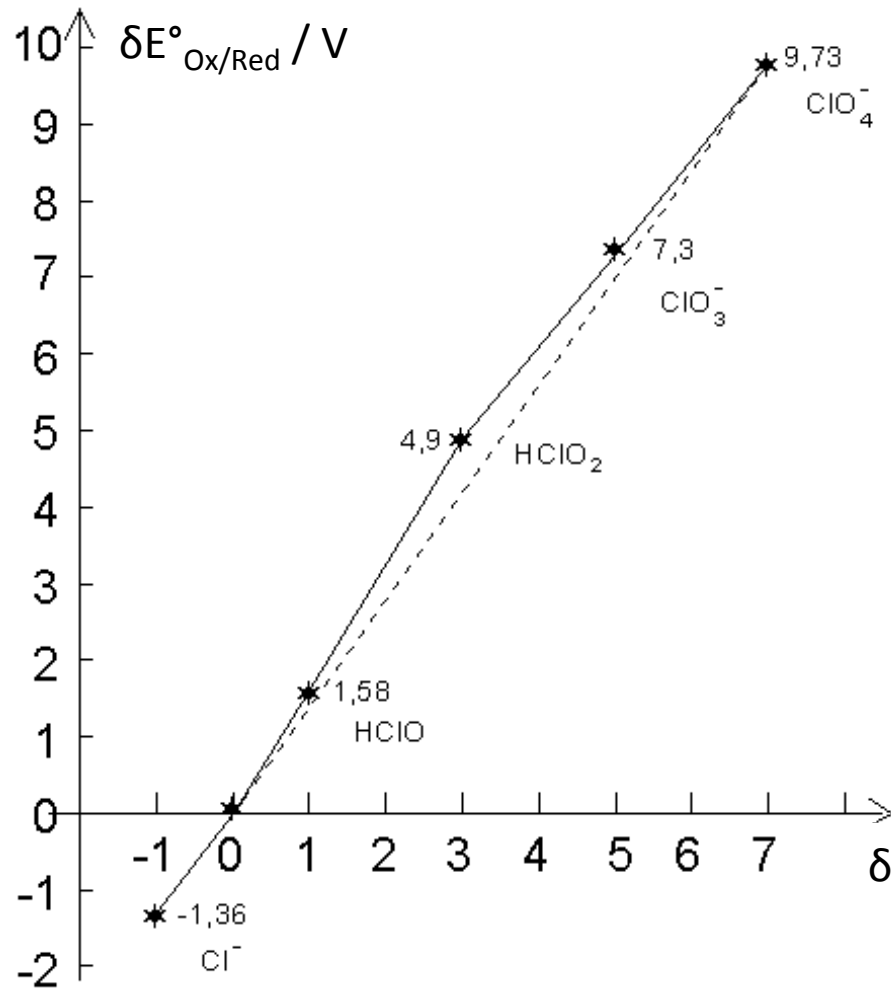


Diagramme d'état d'oxydation du chlore.

2 – Construction du DEO

Soit un élément X (ou un ion) , δ est son degré d'oxydation

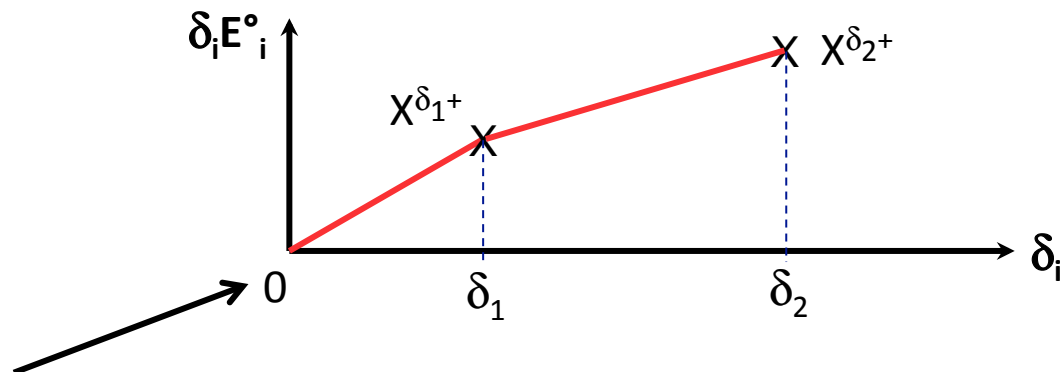
Soient les deux degrés d'oxydation δ_1 et δ_2

X est au degré d'oxydation 0



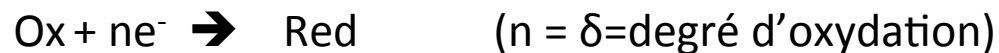
E°_i = potentiel standard ($p = p^\circ$ et $a_i = 1$ donc $Q_r = 1$)

DEO = diagramme $\delta_i E^\circ_i = f(\delta_i)$



$\delta = 0$: degré d'oxydation de référence en général

Remarque :

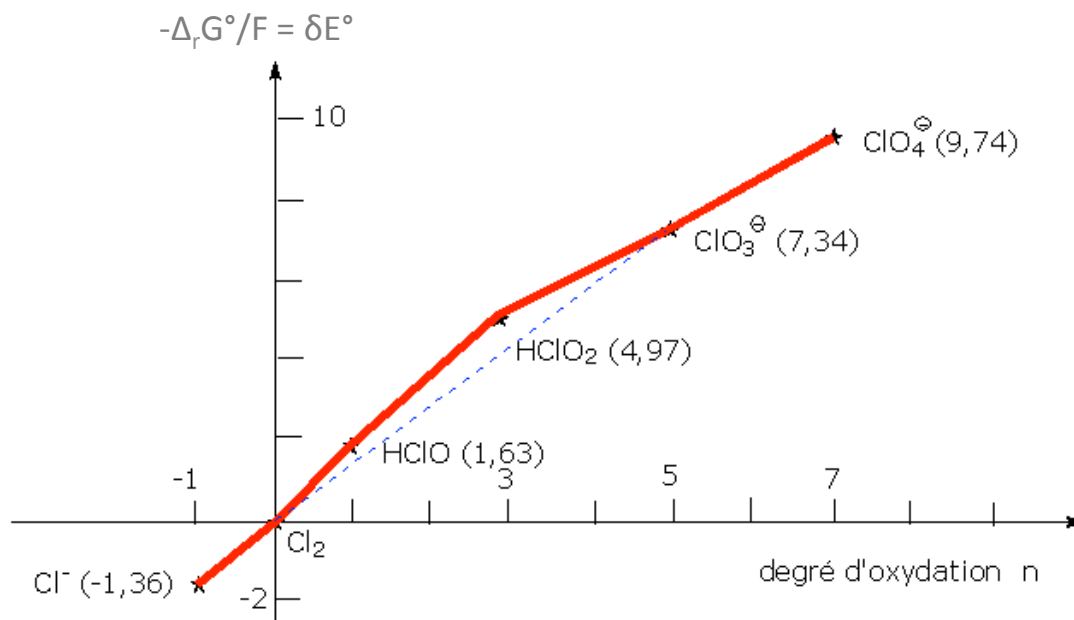


Comme : $\Delta_r G^\circ_{\text{Ox/Red}} = -nFE^\circ_{\text{Ox/Red}} = -\delta FE^\circ_{\text{Ox/Red}}$

$$\Delta_r G^\circ_{\text{Ox/Red}} = \Delta_f G^\circ_{(\text{Red})} - \Delta_f G^\circ_{(\text{Ox})} = 2\Delta_f G^\circ_{(\text{Cl}^-)} - \Delta_f G^\circ_{(\text{Cl}_2)} = -2\Delta_f G^\circ_{(\text{Cl}^-)}$$

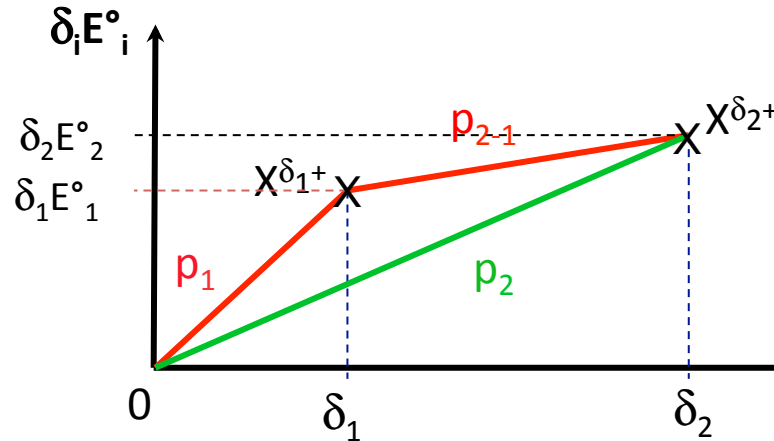
Au terme "F" et au signe "-" près on obtient la même allure de diagramme en traçant :

$\Delta_r G^\circ_{(\text{Ox/Red})} = f(\delta)$ ou le même diagramme en traçant : $-\Delta_r G^\circ/F = f(\delta)$.



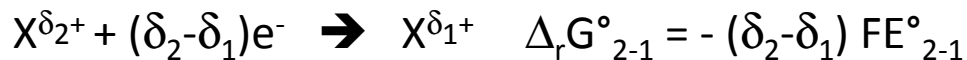
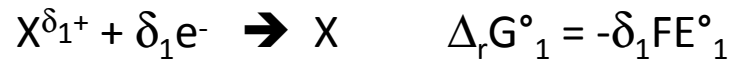
3 – Propriétés fondamentales du DEO

PENTES DES DROITES



1 - La pente des droites joignant l'origine à chaque point du DEO est égale à : $p_i = \frac{\delta_i E_i^0}{\delta_i} = E_i^0$

2 - La pente des droites joignant deux points i et j du DEO est égale à E_{j-i}^0 :



$$-(\delta_2 - \delta_1) F E^{\circ}_{2-1} = -\delta_2 F E^{\circ}_2 + \delta_1 F E^{\circ}_1$$

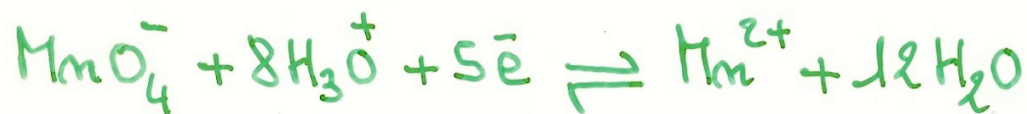
$$E^{\circ}_{2-1} = \frac{\delta_2 E^{\circ}_2 - \delta_1 E^{\circ}_1}{(\delta_2 - \delta_1)} = p_{2-1}$$

$$\delta_2 E^{\circ}_2 = \delta_1 E^{\circ}_1 + (\delta_2 - \delta_1) E^{\circ}_{2-1}$$

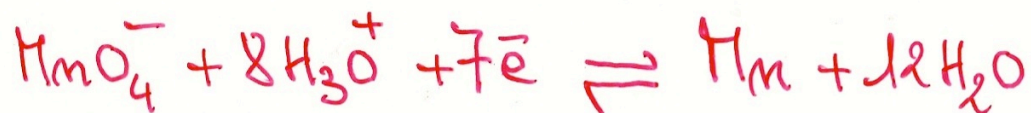
Exemple d'application :



$$\Delta_r G_1^\circ = -2FE_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^\circ$$



$$\Delta_r G_2^\circ = -5FE_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ$$



$$\Delta_r G_3^\circ = -7FE_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}}^\circ$$

$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$$

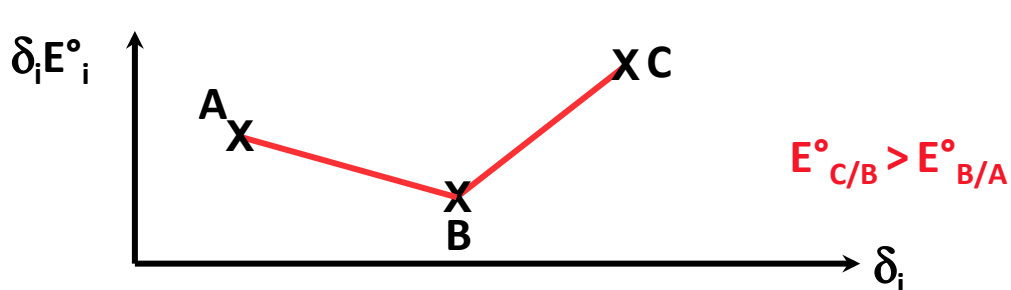
$$-7FE_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}}^\circ = -2FE_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^\circ - 5FE_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ$$

$$\Rightarrow 7E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}}^\circ = 2E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^\circ + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ$$

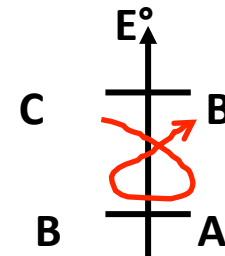
\downarrow
(7-2)

POSITIONS RELATIVES DES POINTS

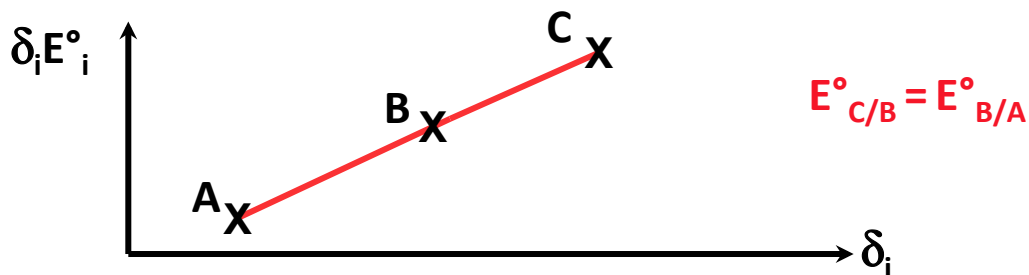
Soient A, B, et C trois états d'oxydation d'un même élément



Le point le plus bas correspond à l'espèce la plus stable

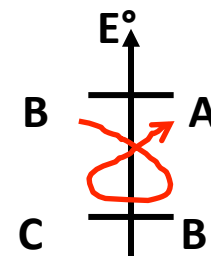
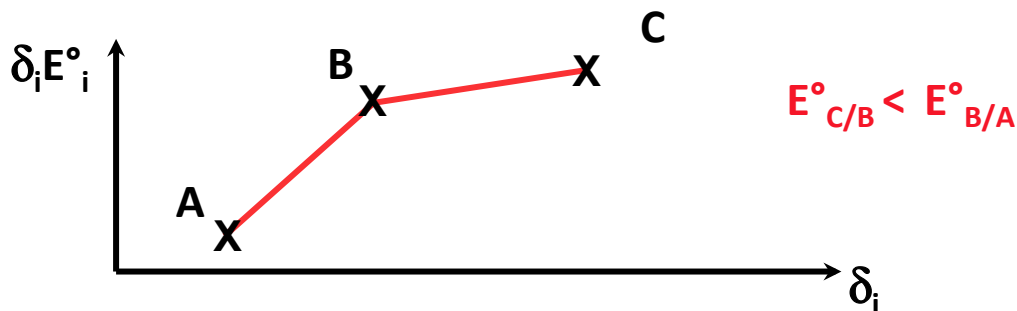


réaction de médismutation



A, B et C coexistent

pas de réaction (équilibre)

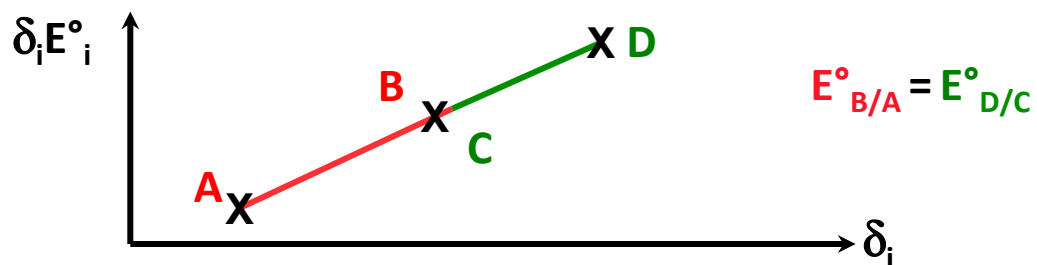
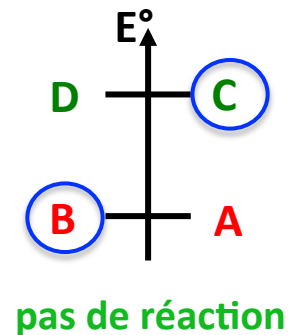
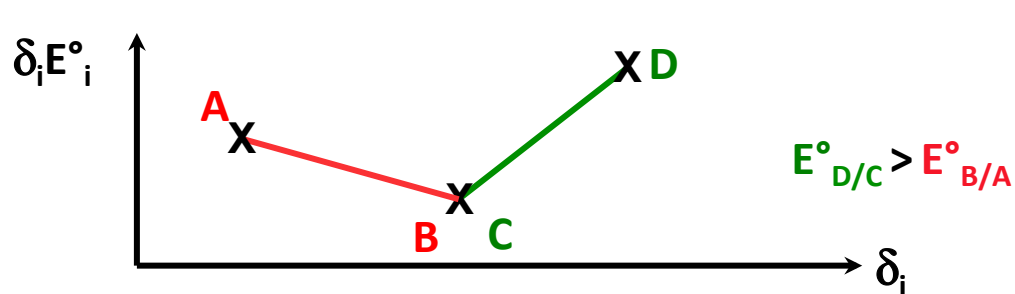


réaction de dismutation

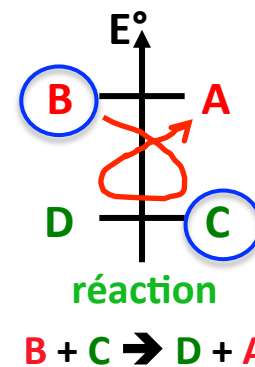
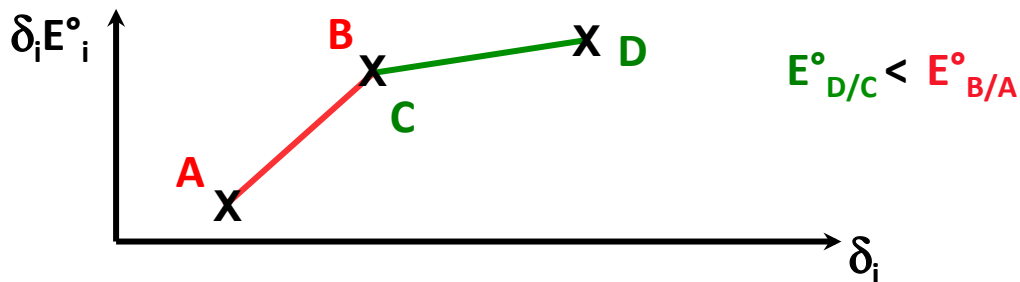
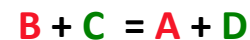


POSITIONS RELATIVES DES POINTS

Soient deux couples redox **B/A** et **D/C**. On fait réagir **B** avec **C**. Que se passe-t-il ?



A, B, C et D coexistent
pas de réaction (équilibre)



4 – Application : DEO du fer

Principaux degrés d'oxydation du fer :

| | |
|----------|--|
| δ | |
| 0 | Fe, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (fer pentacarbonyle) |
| +II | FeO , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ |
| +III | Fe_2O_3 , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ |
| +VI | $[\text{FeO}_4]^{2-}$ (ion tetraoxoferrate (III)) |

Données de la littérature :

Potentieux standard :

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

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

$$E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}) = 2,2 \text{ V}$$

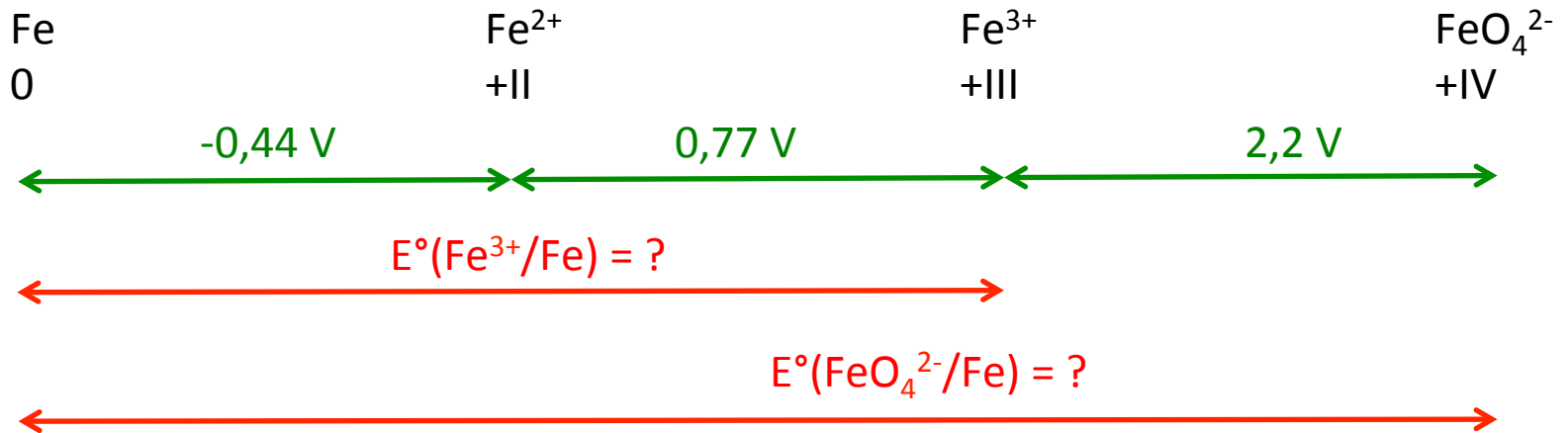
Produits de solubilité :

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

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

a – DEO du fer en milieu acide : pH = 0

Diagramme de Latimer



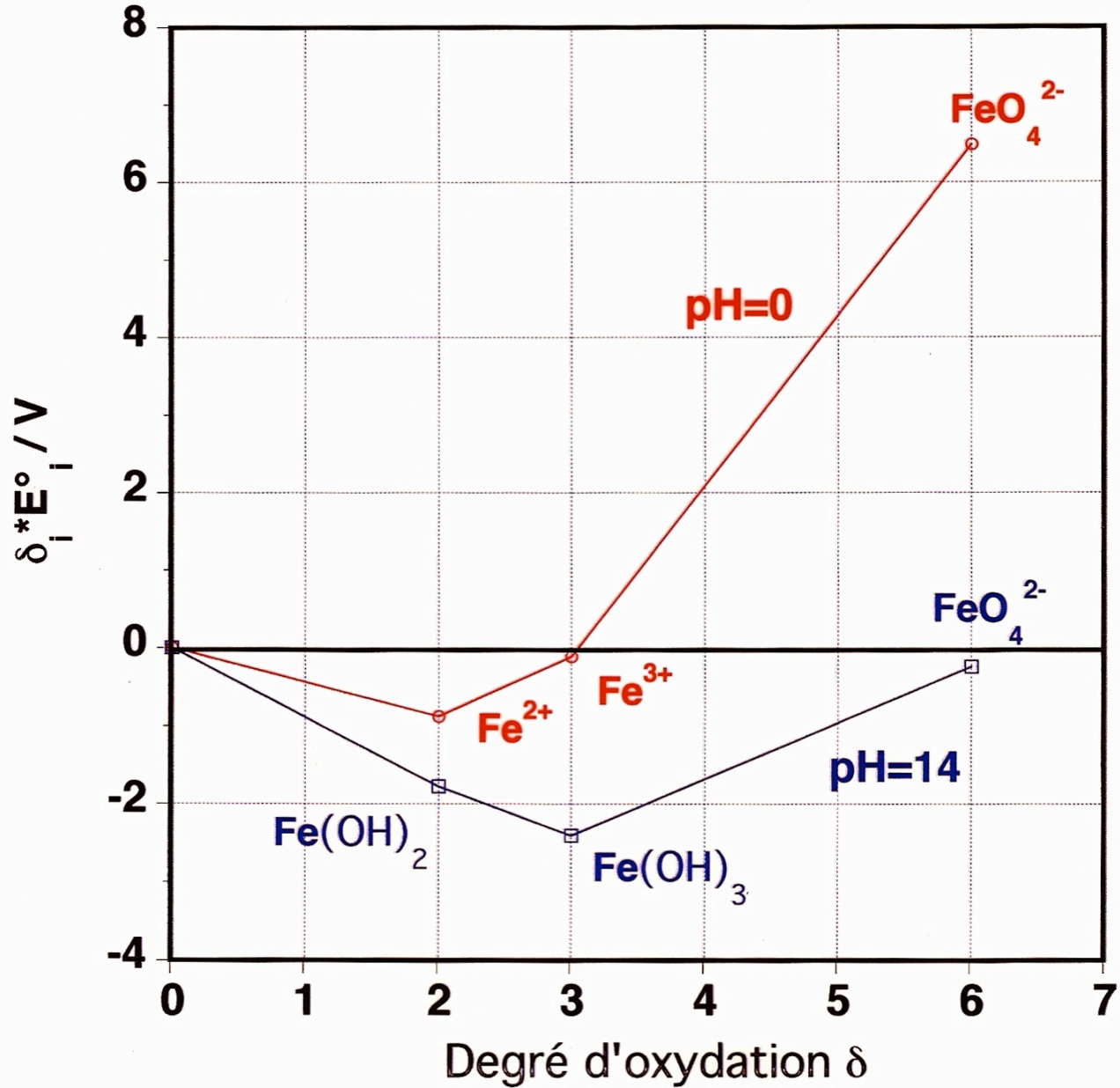
b – DEO du fer en milieu basique

A faire à la maison

c – DEO du fer en milieu cyanure

A faire à la maison

DEO du Fer

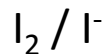
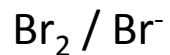
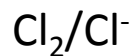
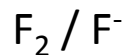


5 – Exemple d'utilisation du DEO

Action des halogénures sur le fer.

Données de la littérature :

Couple halogène / halogénure



Potentiel standard E° en V

2,87

1,39

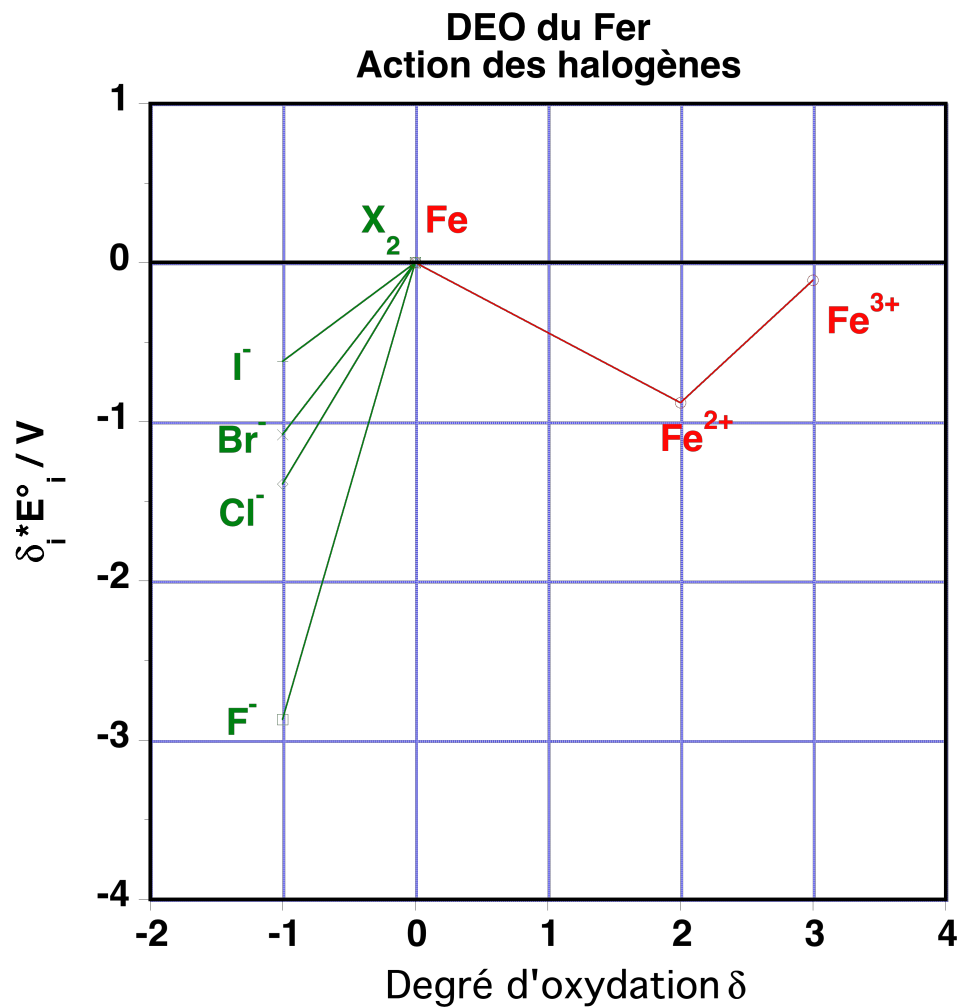
1,085

0,62

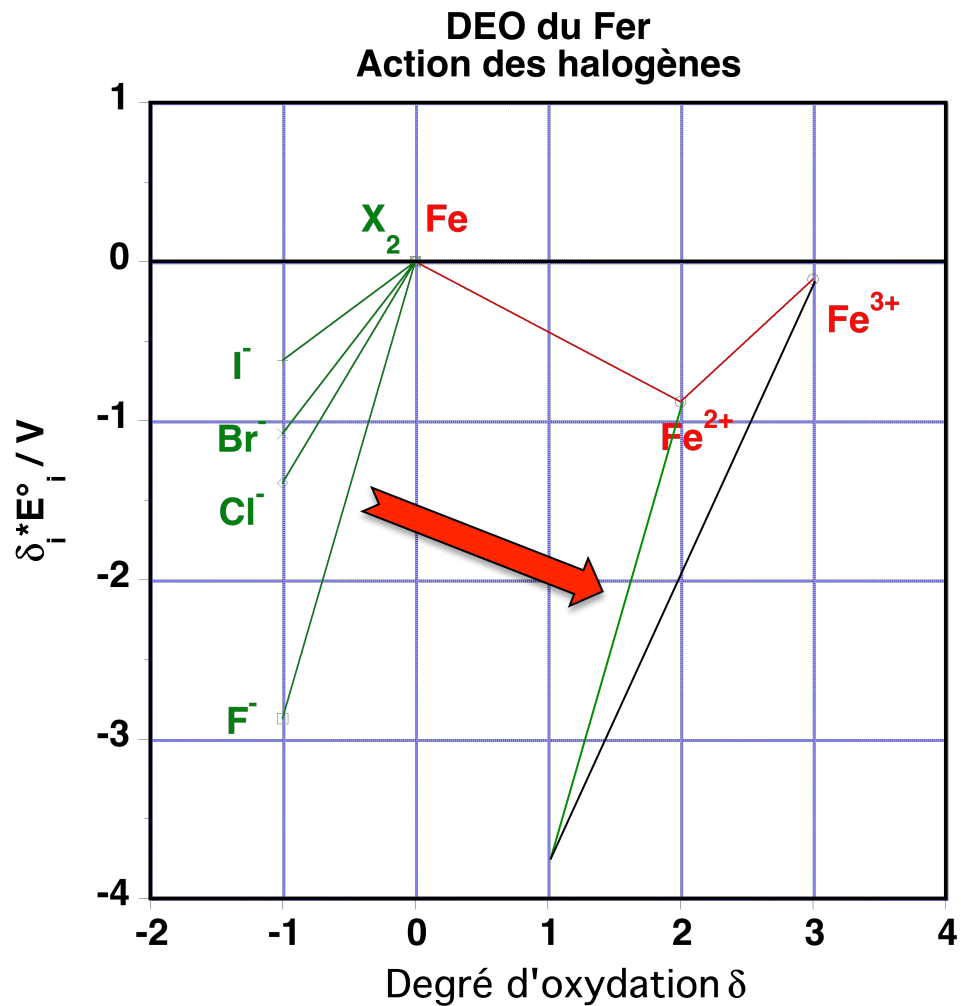


Pouvoir oxydant décroissant

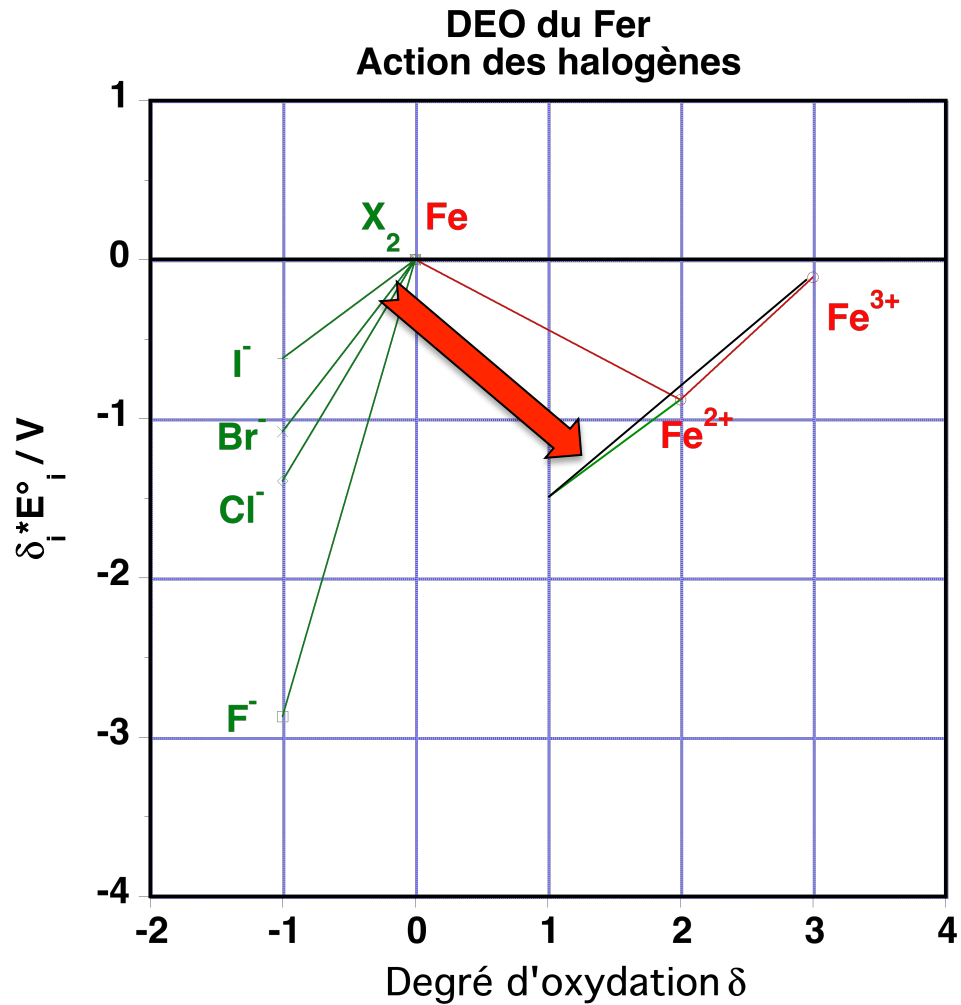
Action des dihalogénures sur le fer à pH = 0



Action de F_2 sur le fer à pH = 0



Action de I_2 sur le fer à pH = 0

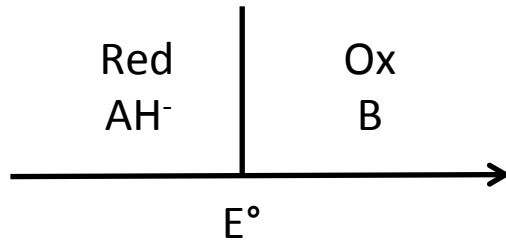
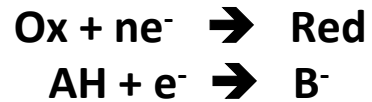


III - DIAGRAMME DE POURBAIX

1 – Définition

Diagramme E – pH : constitué de diagrammes de prédominance Redox, Acide-Base, Solubilité et Complexation.

Redox



Acide/Base

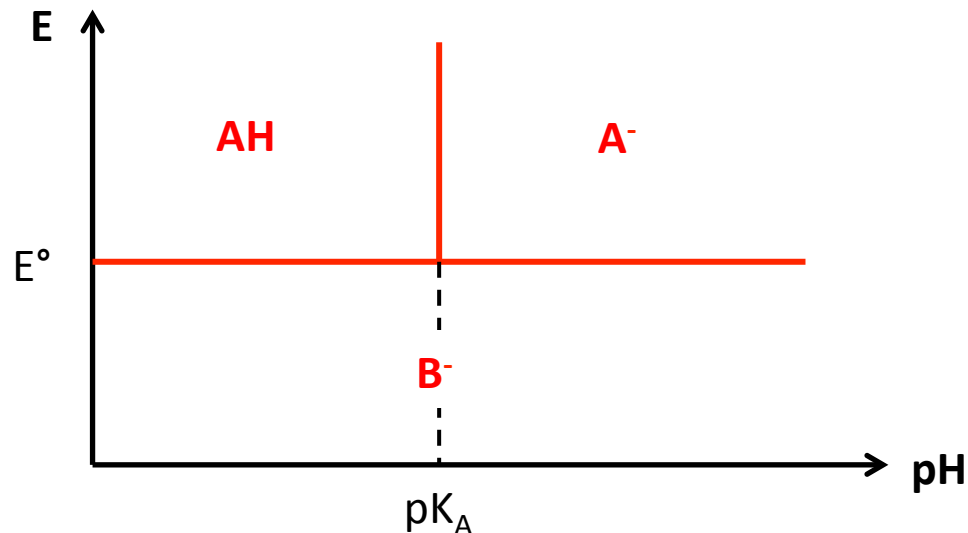
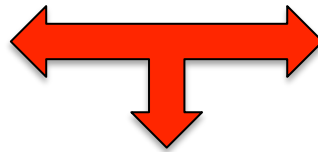
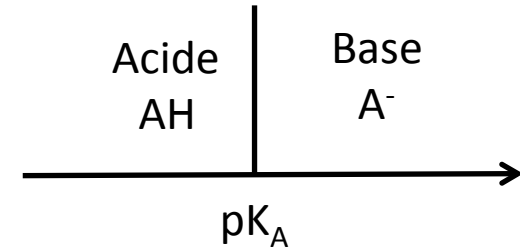
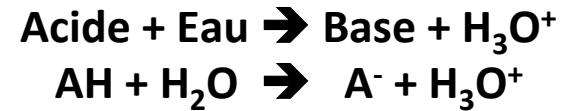
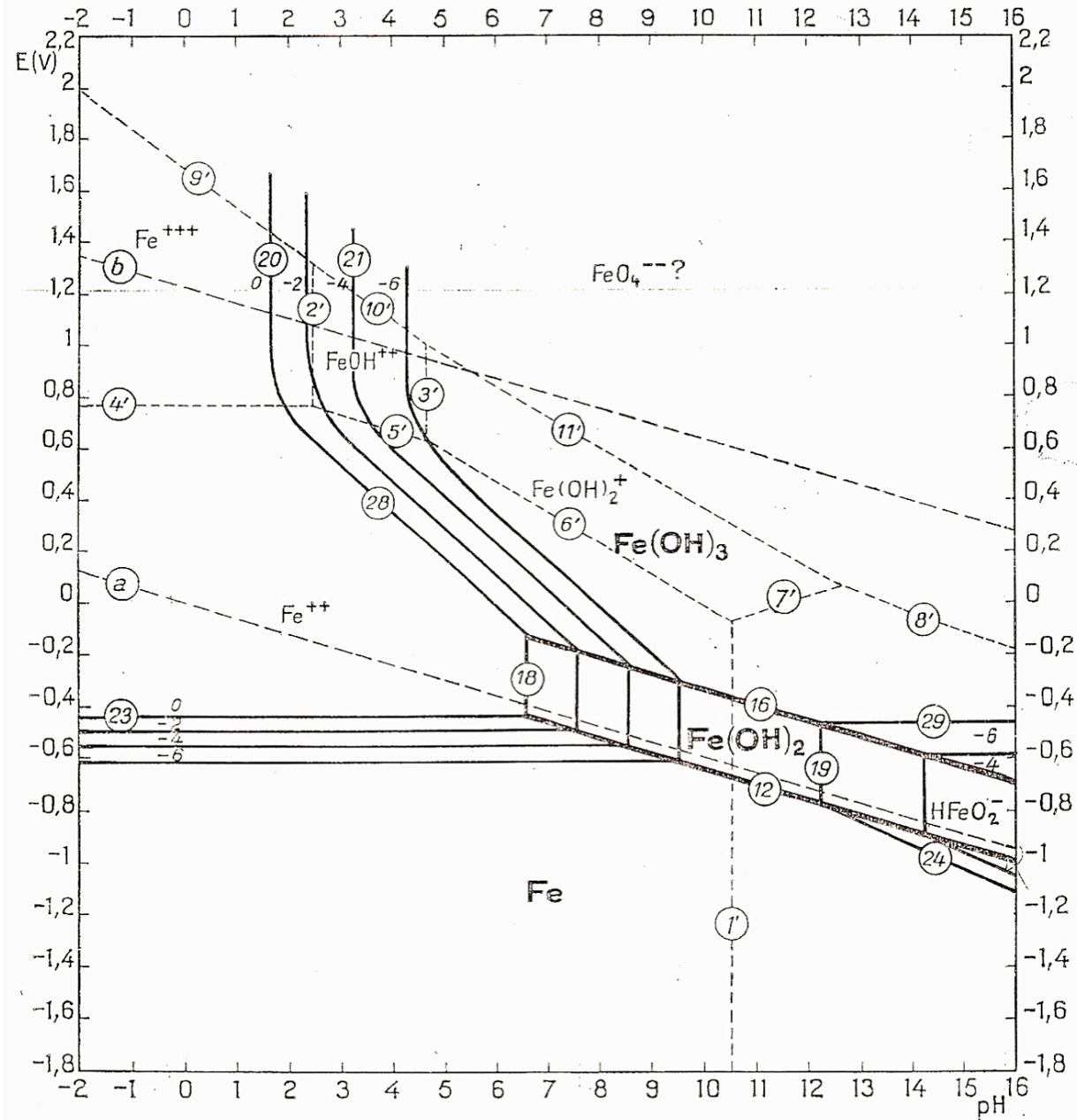


Diagramme de Pourbaix du fer



2 – Conventions pour l'établissement des diagrammes de Pourbaix

- Nombre d'espèces fixées choisi
- $T = 298 \text{ K}$ et $p = p^\circ$ (conditions standard)
- Espèces solubles dans l'eau : écrites en caractère fin. Solution aqueuse parfaite ($\gamma_i = 1$)
- Espèces solides : écrites en caractère gras
- Convention sur la concentration :

- conservation de la matière :

$$\sum_i n_i C_i = C$$

n_i : atomicité de l'élément dans le composé
 C : concentration totale en élément i

$C = 10^0 \text{ mol/L}$ indiqué par « 0 » sur la frontière

$C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ indiqué par « -2 » sur la frontière

$C = 10^{-4} \text{ mol/L}$ indiqué par « -4 » sur la frontière

$C = 10^{-6} \text{ mol/L}$ indiqué par « -6 » sur la frontière

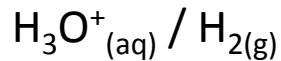
- sur une frontière délimitant deux domaines de prédominance d'espèces A et B : $[A] = [B]$

- Frontières :
 - entre 2 espèces solubles : -----
 - entre 2 espèces solides : **—————**
 - entre 1 espèce solide et une espèce soluble : **—————**

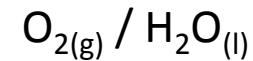
3 – Diagramme E-pH de l'eau

Les diagrammes de Pourbaix étant définis en solution aqueuse il est nécessaire avant tout de tracer le diagramme E-pH de l'eau.

Avec l'eau il faut considérer les deux couples oxydant/réducteur :



$$E^\circ_{\text{H}} = 0$$



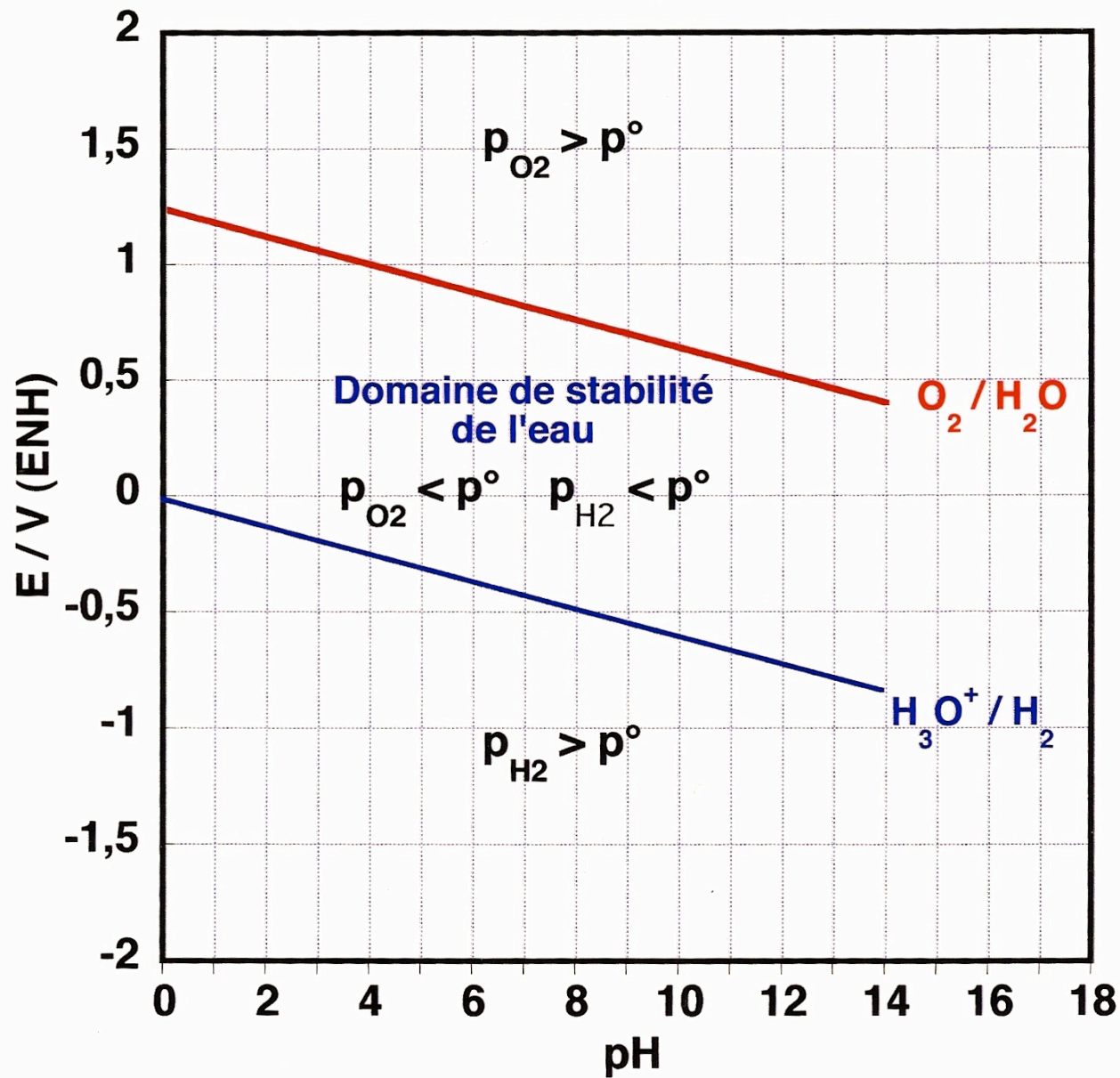
$$E^\circ_{\text{O}} = 1,23 \text{ V}$$

Pour chaque couple Ox / Red :

- écrire et équilibrer en milieu acide la demi réaction d'oxydoréduction
- exprimer la loi de Nernst
- déterminer la relation entre $E=f(\text{pH})$ dans les conditions standard

Tracer alors le diagramme E-pH de l'eau.

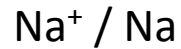
Diagramme E-pH de l'eau



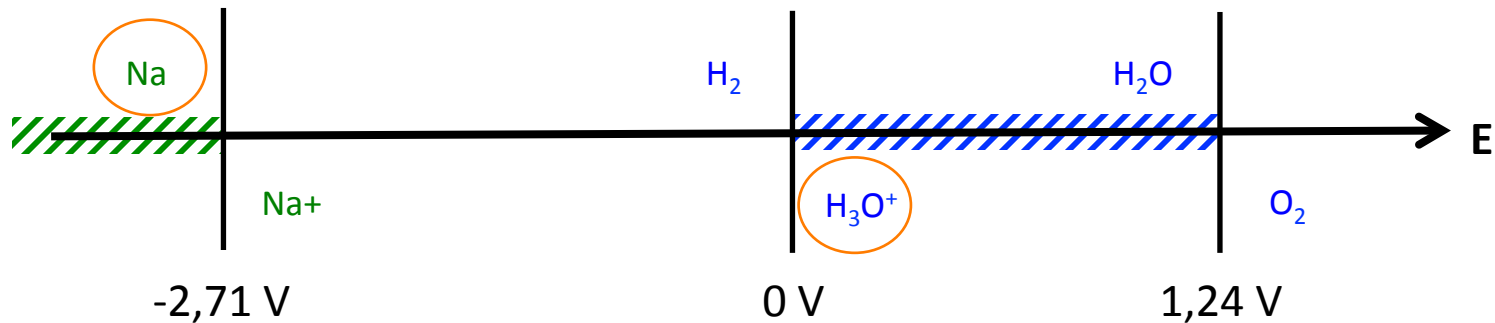
4 – Stabilité thermodynamique d'une espèce chimique dans l'eau

Considérons une espèce chimique oxydant ou réducteur d'un couple Ox/Red donné.
Cette espèce est-elle stable dans l'eau ? (Peut-elle exister dans l'eau ?)

Exemple du sodium métallique :



$$E^\circ = -2,71 \text{ V}$$



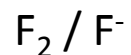
Le réducteur Na et l'oxydant H_3O^+ de l'eau sont deux espèces incompatibles.

La réaction favorable est : $2\text{Na} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

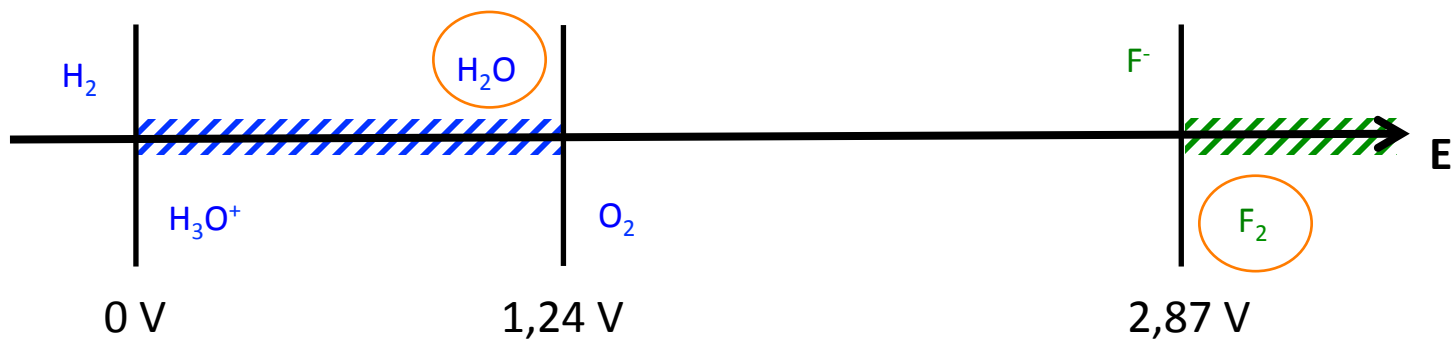
Le sodium est oxydé par les protons de l'eau. Il y a dégagement d'hydrogène.

Le sodium n'est pas stable dans l'eau.

Exemple du difluor :



$$E^\circ = +2,87 \text{ V}$$



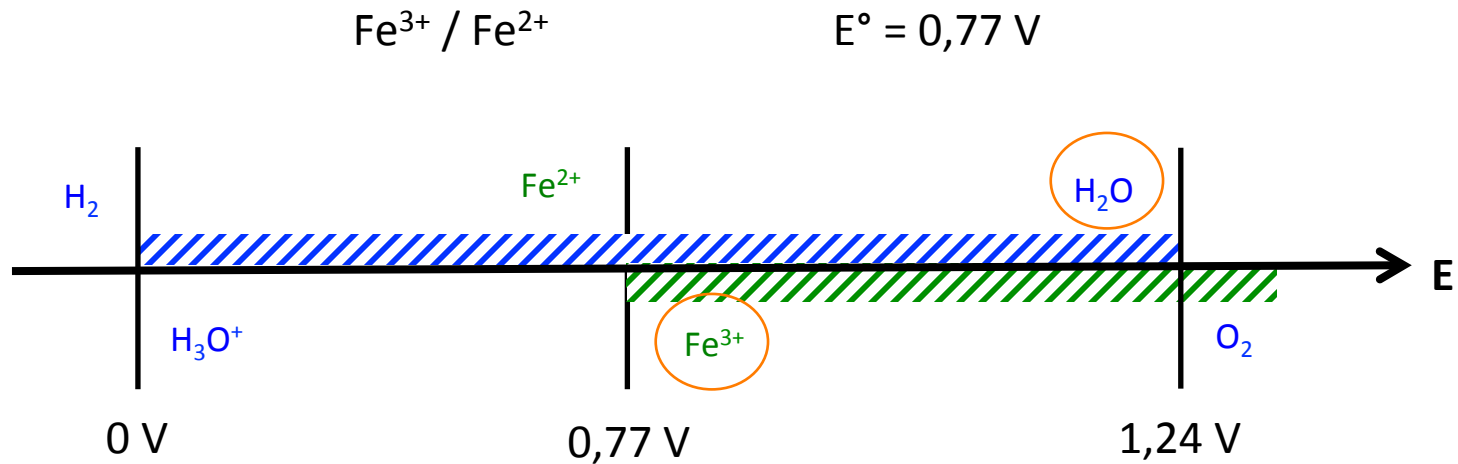
Le réducteur H_2O et l'oxydant F_2 sont deux espèces incompatibles.

La réaction favorable est : $3\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{F}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$

Le fluor est oxydé par l'eau. Il y a dégagement d'oxygène.

Le fluor n'est pas stable dans l'eau.

Exemple du fer^{III} et du fer^{II} :



Le réducteur H_2O et l'oxydant Fe^{3+} sont deux espèces compatibles. De même le réducteur Fe^{2+} et l'oxydant H_3O^+ de l'eau sont deux espèces compatibles.

Il n'y a pas de réaction.

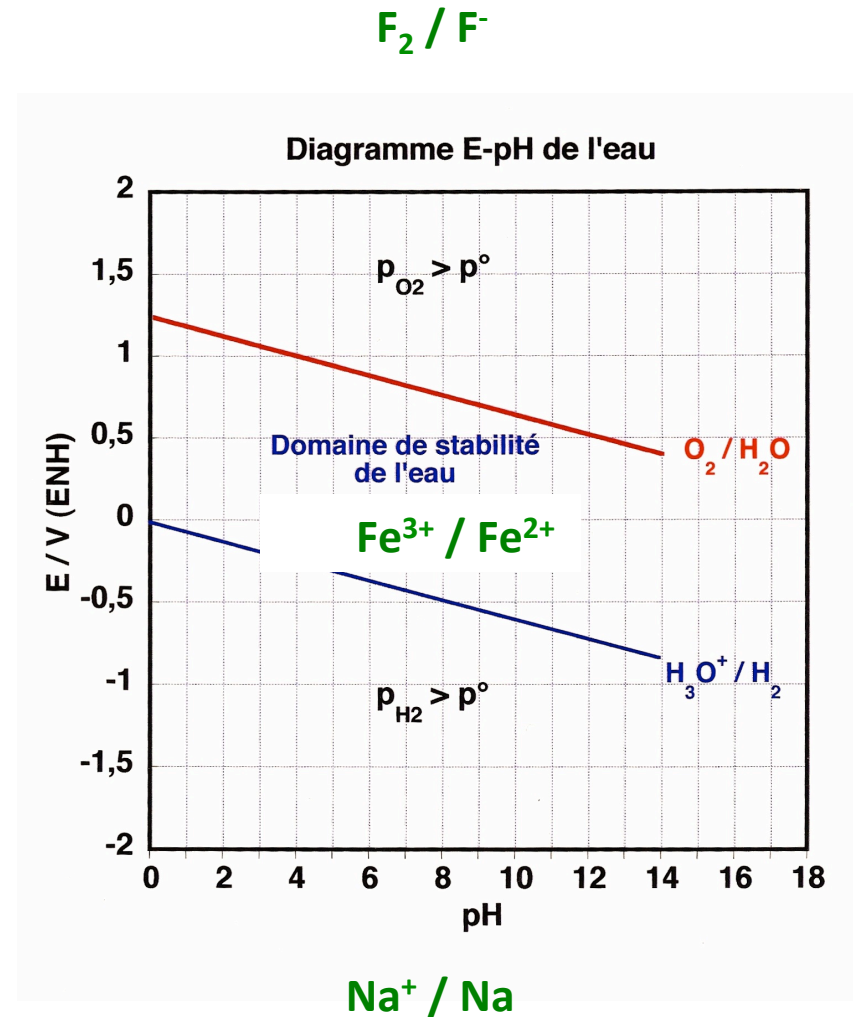
Fe^{3+} est stable dans l'eau. Fe^{2+} aussi.

Conclusion : Soit un couple Ox / Red.

Si $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ se situe au- dessus du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau : l'oxydant du couple est réduit par l'eau avec dégagement d'oxygène. L'eau est oxydée.

Si $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ se situe dans le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau il ne se passe rien. Oxydant et réducteur du couple sont stables dans l'eau. Ils peuvent coexister avec l'eau.

Si $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ se situe en dessous du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau : le réducteur du couple est oxydé par les protons de l'eau avec dégagement d'hydrogène. L'eau est réduite.



5 – Diagramme de Pourbaix du fer

a – Diagramme simplifié du fer

| | | | | |
|------------------------------|----------|------------------|---------------------|---------------------|
| <u>Espèces considérées :</u> | solides | Fe | Fe(OH) ₂ | Fe(OH) ₃ |
| | solubles | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | |

Données de la littérature :

$$E^{\circ}_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,44 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0,77 \text{ V}$$

$$K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = 10^{-15}$$

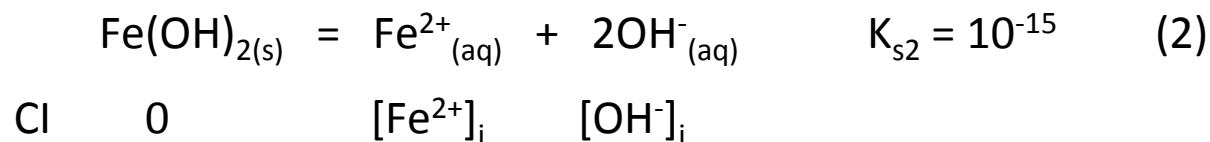
$$K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = 10^{-38}$$

Conventions : $C = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Sur une frontière : $[\text{A}]/[\text{B}] = 1$

Calcul du pH de précipitation des hydroxydes

Précipitation du fer II



Réaction spontanée dans le sens droite-gauche si :

$$\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^\circ + RT \ln Q_{r2} > 0$$

$$\Delta_r G_2 = -RT \ln K_{s2} + RT \ln Q_{r2} > 0$$

$$Q_{r2} \geq K_{s2}$$

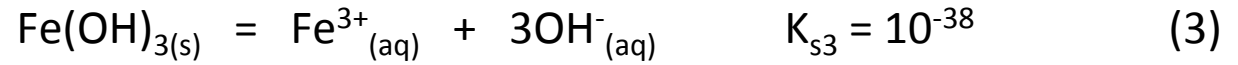
$$Q_{r1} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i [\text{OH}^{-}]_i^2}{C^{\circ 3}} \geq 10^{-15}$$

$$C^\circ = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_i = 1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ par convention}$$

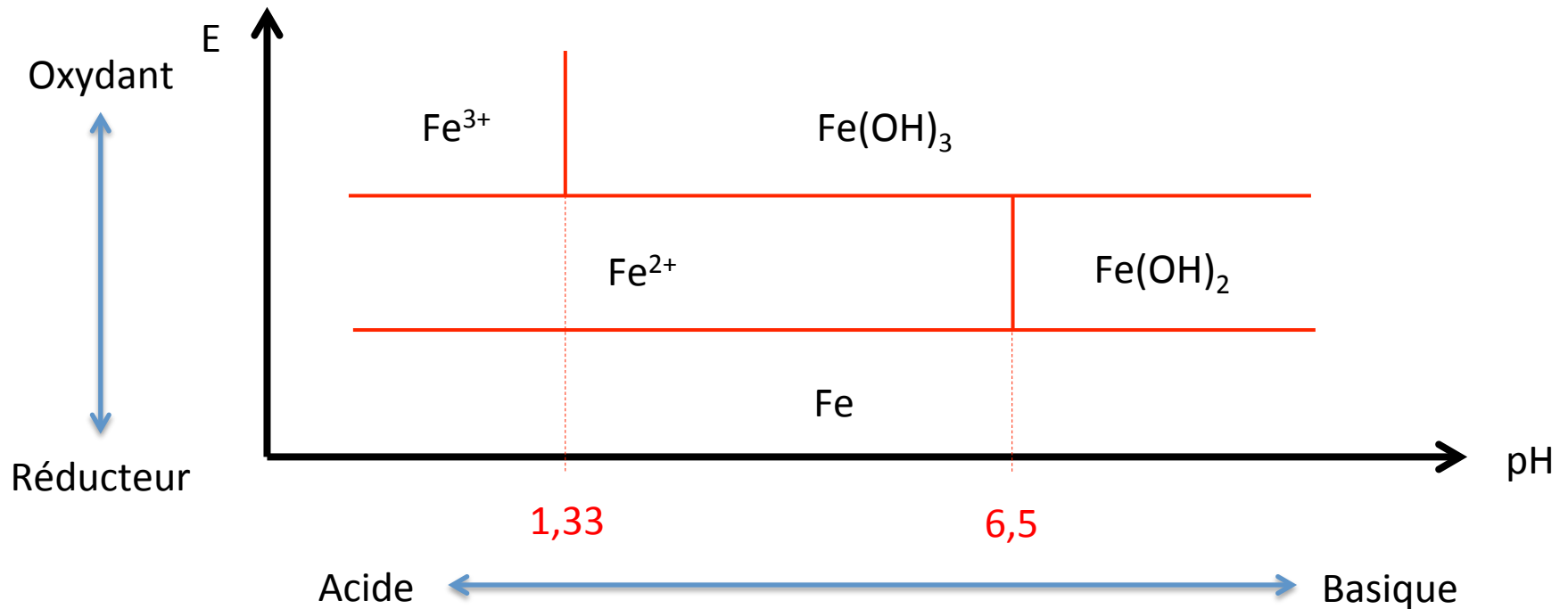
Précipitation de Fe(OH)_2 si : **pH $\geq 6,5$**

Précipitation du fer III



En suivant le même raisonnement on a précipitation de Fe(OH)_3 si : **pH $\geq 1,33$**

Diagramme de prédominance



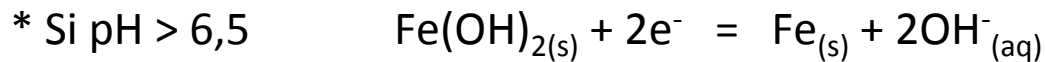
Détermination de la relation $E = f(\text{pH})$ à chaque frontière :

Frontières du couple $\text{Fe}^{+II}/\text{Fe}$:



$$E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^\circ} \right) = -0,44\text{V}$$

➔ Frontière (1) : droite horizontale jusqu'à $\text{pH} = 6,5$



$$E_2 = E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C^{O^2}}{[\text{OH}^-]^2} \right) = -0,05 - 0,06 \text{pH}$$

(voir calcul du E° au tableau)

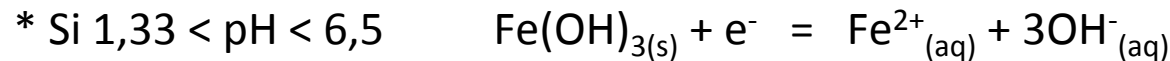
➔ Frontière (2) : droite de pente -0,06 et d'ordonnée à l'origine -0,05 (à partir de $\text{pH} = 6,5$)

Frontières du couple $\text{Fe}^{+III}/\text{Fe}^{+II}$:



$$E_3 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = 0,77\text{V}$$

➔ Frontière (3) : droite horizontale à 0,77 V jusqu'à $\text{pH} = 1,33$



$$E_4 = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{C^{\circ 4}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^3} \right) = 1,01 - 0,18 \text{ pH}$$

➔ Frontière (4) : droite de pente -0,18 et d'ordonnée à l'origine 1,01 V (à partir de $\text{pH} = 1,33$)

- Si $\text{pH} > 6,5$ $\text{Fe(OH)}_{3(s)} + e^- = \text{Fe(OH)}_{2(s)} + \text{OH}^-_{(aq)}$

$$E_5 = E^\circ_{\text{Fe(OH)}_3 / \text{Fe(OH)}_2} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{C^\circ}{[\text{OH}^-]} \right) = 0,23 - 0,06 \text{ pH}$$

➔ Frontière (5) : droite de pente -0,06 et d'ordonnée à l'origine 0,23 V (à partir de $\text{pH} = 6,5$)

Frontière du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe(OH)}_3$: droite verticale à $\text{pH} = 1,33$

Frontière du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(OH)}_2$: droite verticale à $\text{pH} = 6,5$

➔ Tracé du diagramme simplifié $E = f(\text{pH})$ du fer

Diagramme E-pH simplifié du Fer

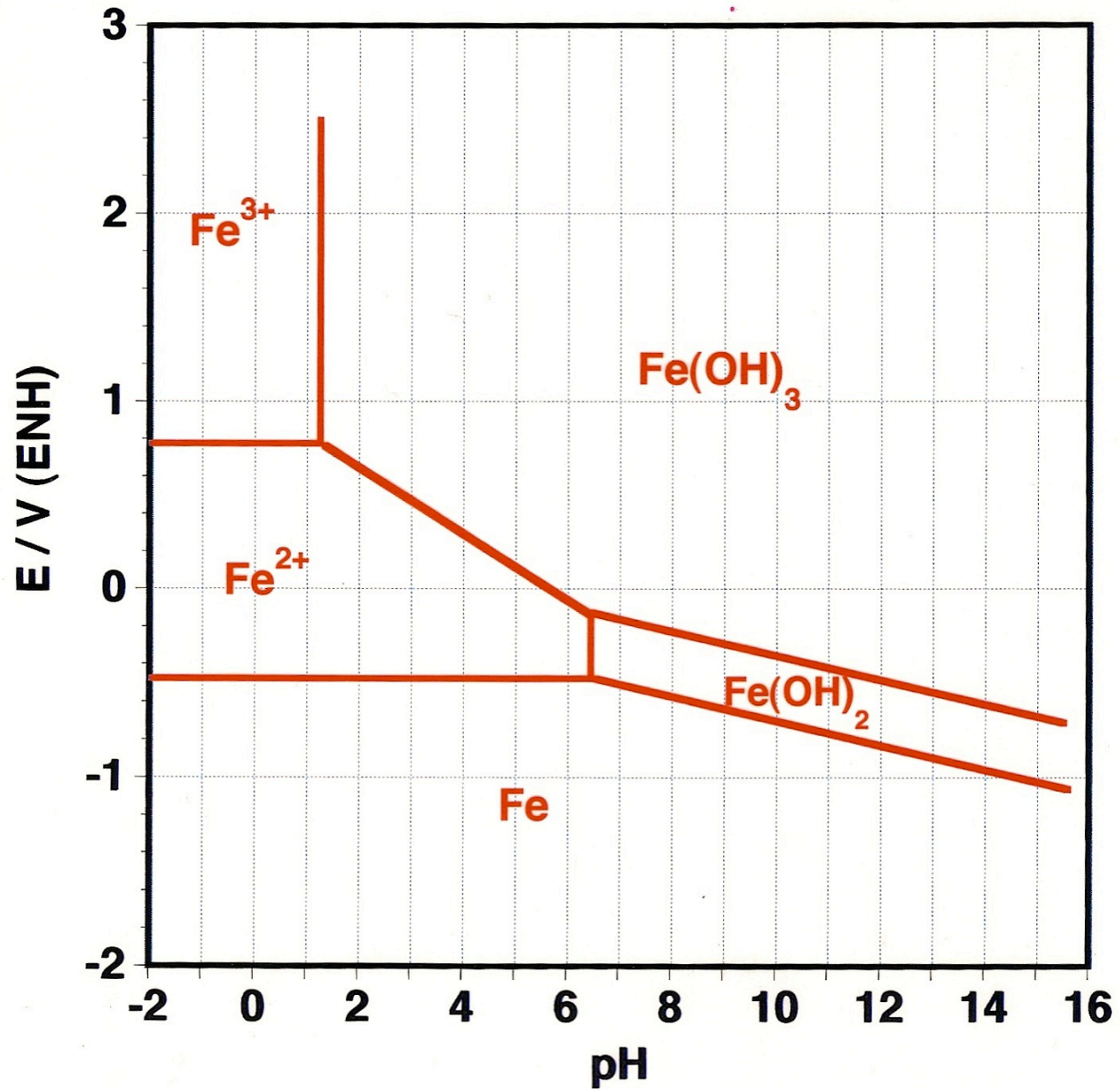
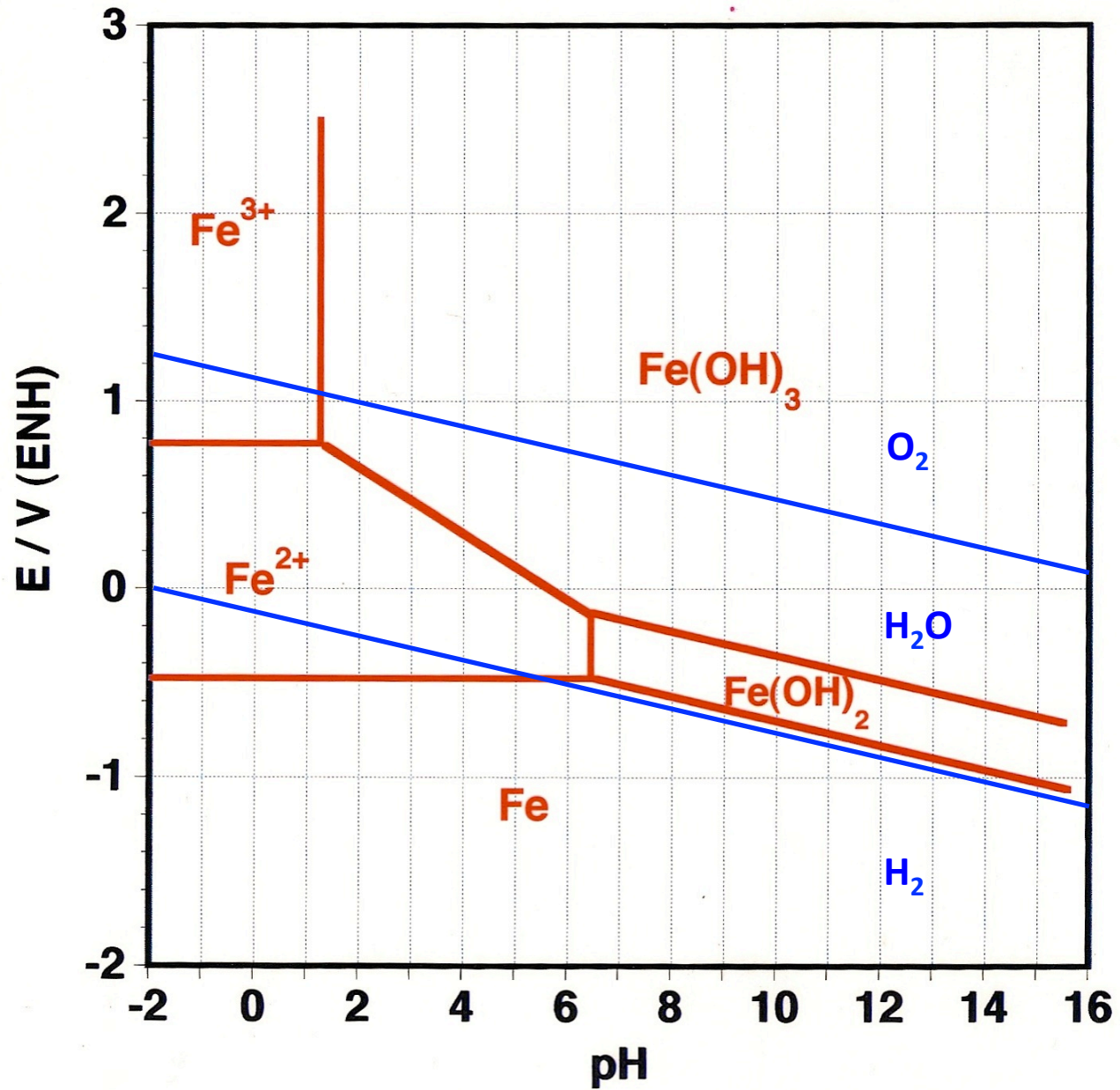


Diagramme E-pH simplifié du Fer



b – Diagramme E-pH complet du fer : diagramme de Pourbaix

En réalité il y a d'autres espèces que Fe^{2+} et Fe^{3+} en solution aqueuse. En effet, dans l'eau, le fer^{II} et le fer^{III} se trouvent sous la forme de complexes hexaquafer(+II) et hexaquafer(+III).



Ces ions complexes ont un caractère acidobasique plus ou moins prononcé. (C'est ce qui explique pourquoi les solutions de sels ferreux et ferriques sont toujours acides).

Par ailleurs, en milieu fortement basique les hydroxydes de fer II repassent en solution.

D'autre part, en milieu très oxydant (fort potentiel) le fer peut se trouver à l'état d'oxydation +VI dans FeO_4^{2-} .

Il y a donc toute une série de réaction de complexation, de réaction acidobasique, de réaction de précipitation et de réaction d'oxydoréduction entre espèces solubles à considérer.

Equilibres de complexation du fer soluble dans l'eau



Equilibres acido-basiques

pK_A



En milieu fortement basique, redissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



En milieu très oxydant :



Dans le diagramme de Pourbaix du fer, ces espèces seront notées de la façon simplifiée suivante :

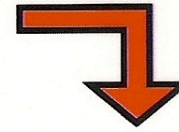
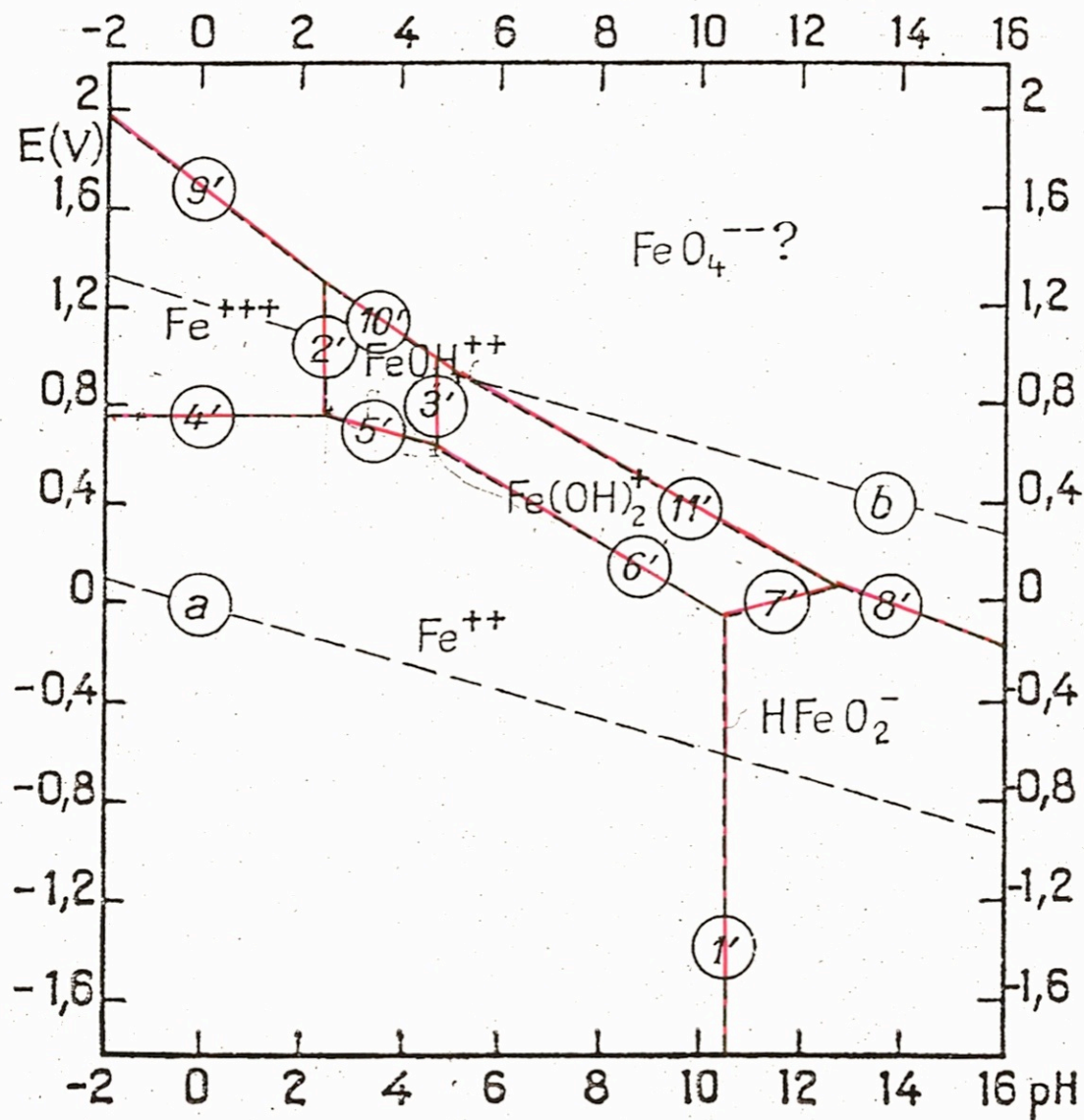


Diagramme E-pH des espèces du fer solubles dans l'eau



Le diagramme E-pH complet du fer

=

le diagramme E-pH simplifié auquel on rajoute l'espèce FeO_4^{2-} déterminé à une

concentration $C = 10^0 \text{ mol.dm}^{-3}$

+

celui déterminé à une concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$

+

celui déterminé à une concentration $C = 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$

+

celui déterminé à une concentration $C = 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$

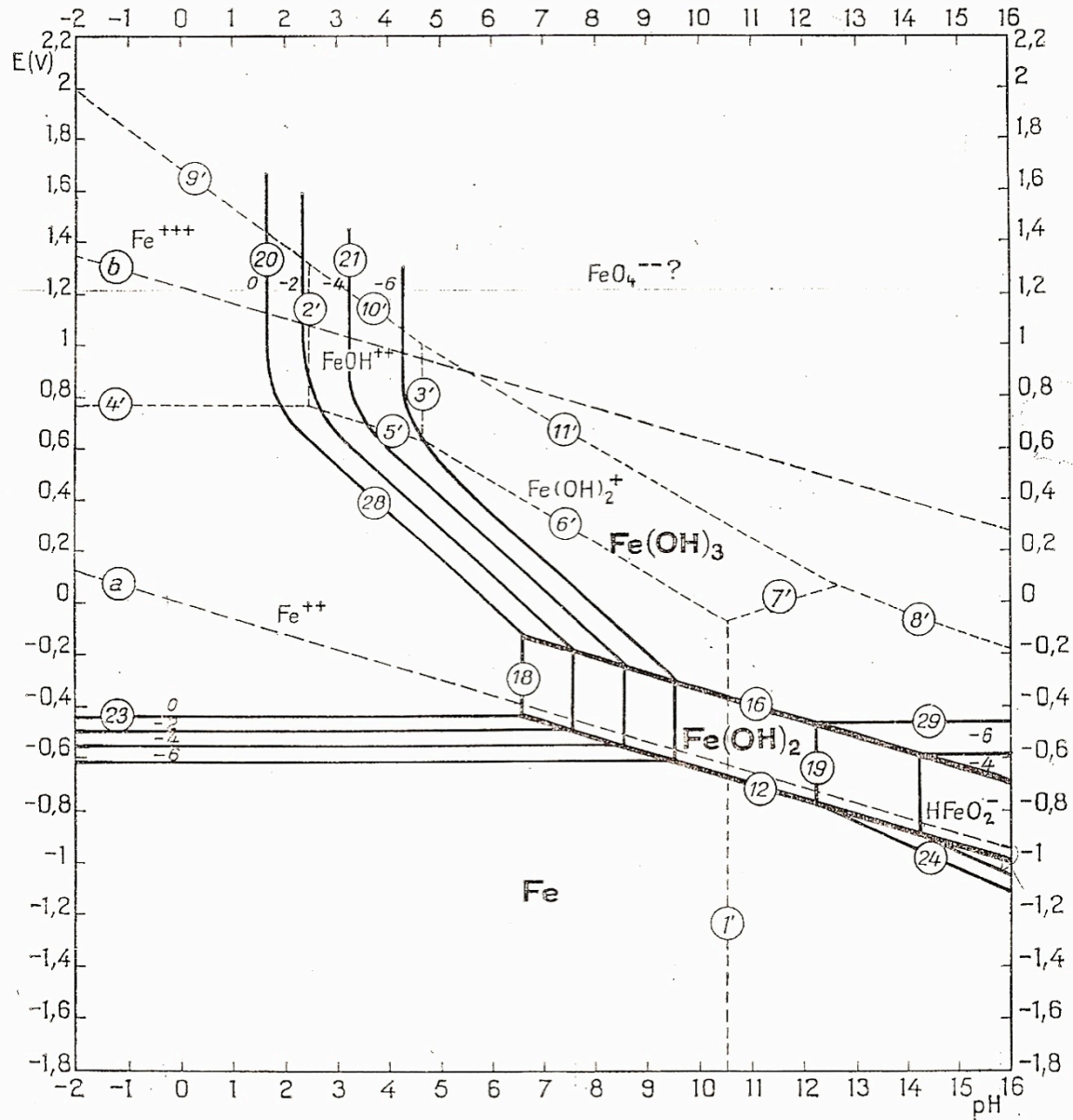
+

diagramme E-pH des espèces du fer solubles dans l'eau

+

diagramme E-pH de l'eau

Diagramme de Pourbaix complet du fer



6 – Application à la corrosion du fer

a – Définition de la corrosion humide

Il y a corrosion humide d'un métal en général si celui-ci en présence d'eau :

- donne un hydroxyde qui ne le protège pas et laisse la réaction se propager dans le métal
- se dissout (sans donner d'hydroxyde) en engendrant des cations métalliques en concentration suffisante.

On considère qu'un métal est corrodé si la concentration en ions métalliques en solution est supérieure à $10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Le fer sera corrodé si : $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] \geq 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$

b – Action de l'eau sur le fer

On plonge du fer dans de l'eau à pH = 7 et à 298 K. Que se passe-t-il ?

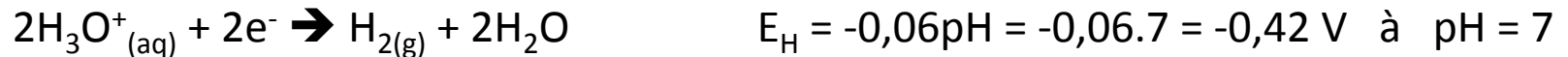
Comment prévoir le comportement du matériau du point de vue thermodynamique à l'aide du diagramme de Pourbaix ?

➔ On travaille sur le diagramme de Pourbaix du fer tracé pour une concentration de $10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$ (on ne retient que les frontières annotées d'un "-6").

➔ **En l'absence d'oxygène** (à l'abri de l'air et eau dégazée)

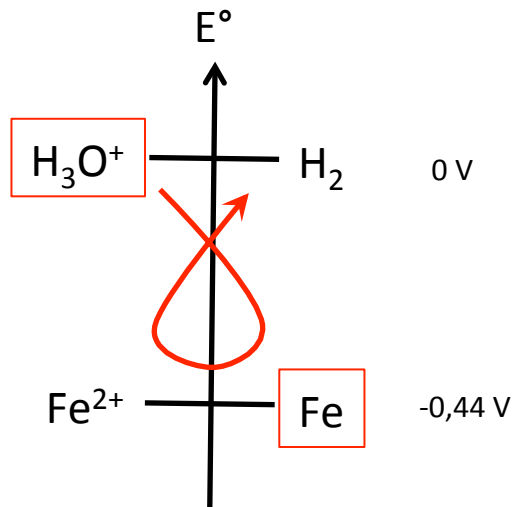
Le couple O_2/H_2O n'intervient pas car pas d'oxygène ($p_{O_2} = 0$).

Le couple à considérer est H_3O^+/H_2



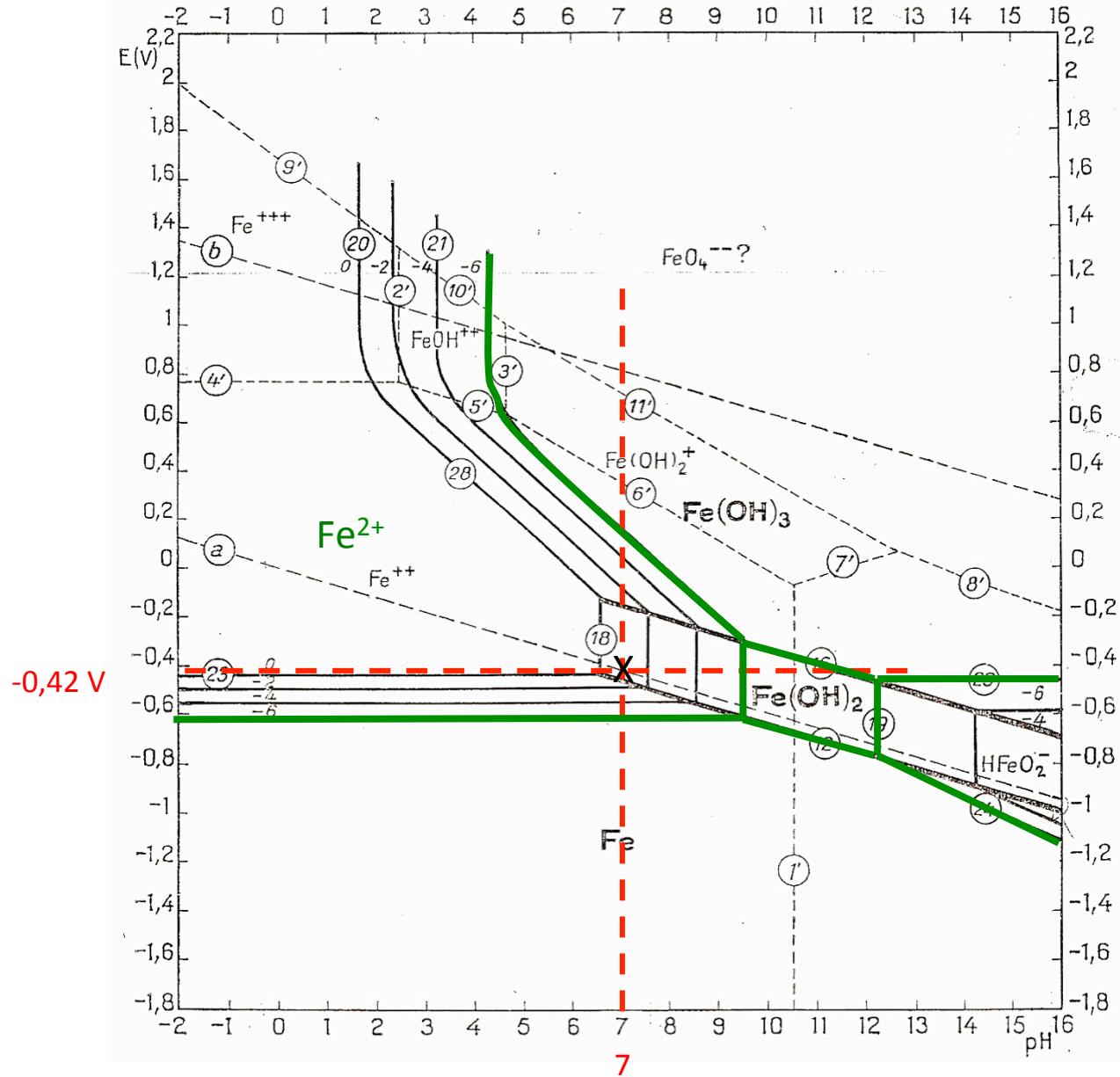
Sur le diagramme de Pourbaix, le point de coordonnées $E = -0,42 \text{ V}$ et $pH = 7$ se trouve dans le domaine de prédominance de Fe^{2+} .

Le fer sera oxydé en Fe^{2+} .



Il y a oxydation du fer en Fe^{2+} avec dégagement d'hydrogène.

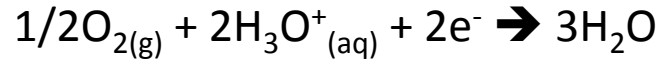
Action de l'eau sur le fer à pH = 7 en l'absence d'oxygène



→ **En présence d'oxygène** (sous air ambiant)

Le couple O_2/H_2O intervient dans ce cas : $p_{O_2} = x_{O_2} \cdot P^\circ = 0,2p^\circ$

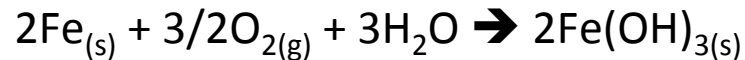
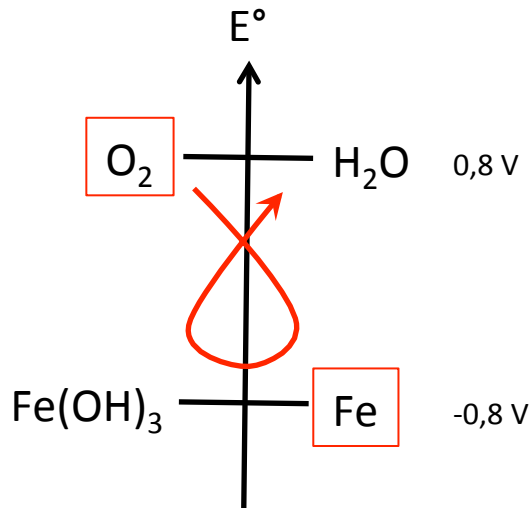
Le couple à considérer est O_2/H_2O



$$E_O = 1,23 - 0,06pH + 0,015 \cdot \log(p_{O_2}/p^\circ) = 0,8 \text{ V} \quad \text{à} \quad pH = 7$$

Sur le diagramme de Pourbaix, le point de coordonnées $E = 0,8 \text{ V}$ et $pH = 7$ se trouve dans le domaine de prédominance de $Fe(OH)_3$.

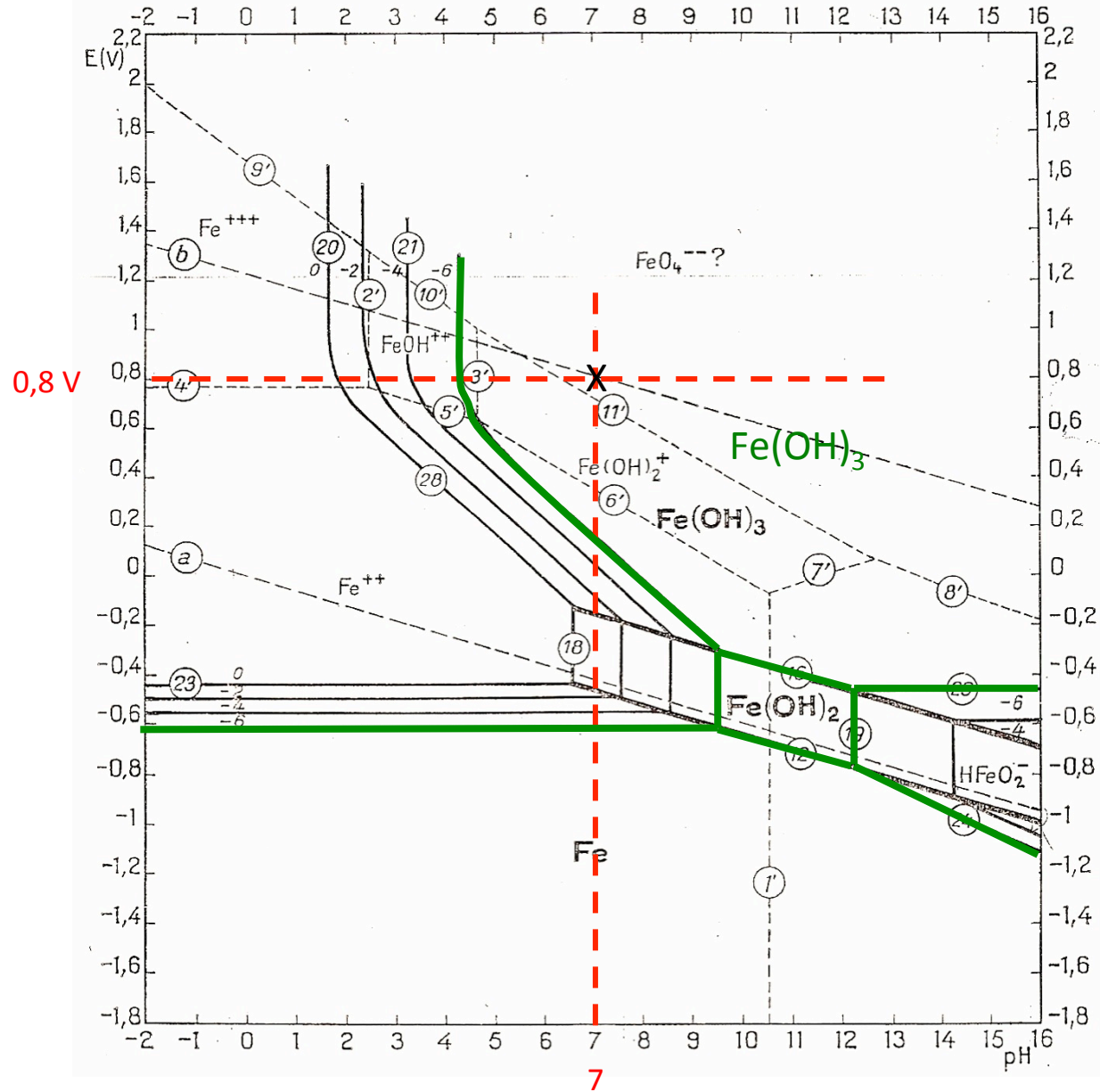
Le fer sera oxydé en $Fe(OH)_3$.



Il y a oxydation du fer en $Fe(OH)_3$.

O_2 est un oxydant plus fort que H_3O^+ .

Action de l'eau sur le fer à pH = 7 en présence d'oxygène (sous air)



c – Diagramme de corrosion du fer

Le diagramme E-pH qu'il faut considérer dans ce cas est celui faisant intervenir les oxydes Fe_3O_4 et Fe_2O_3 issus de la décomposition thermique des hydroxydes :

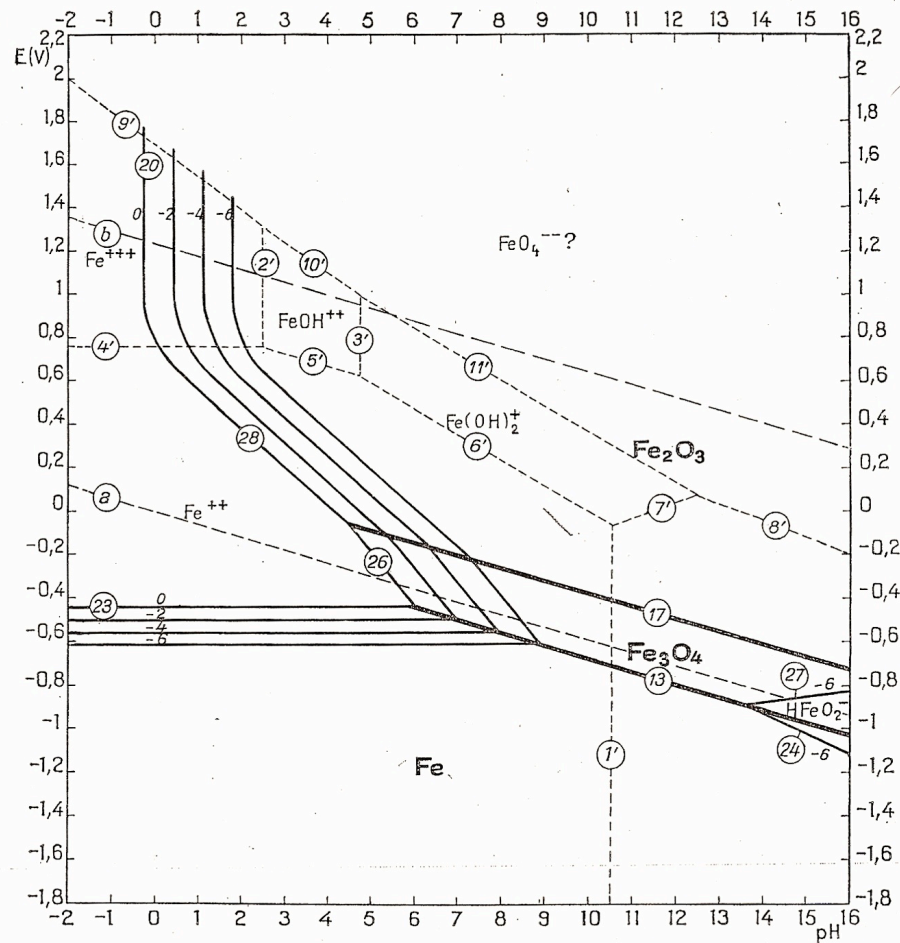
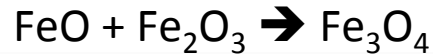
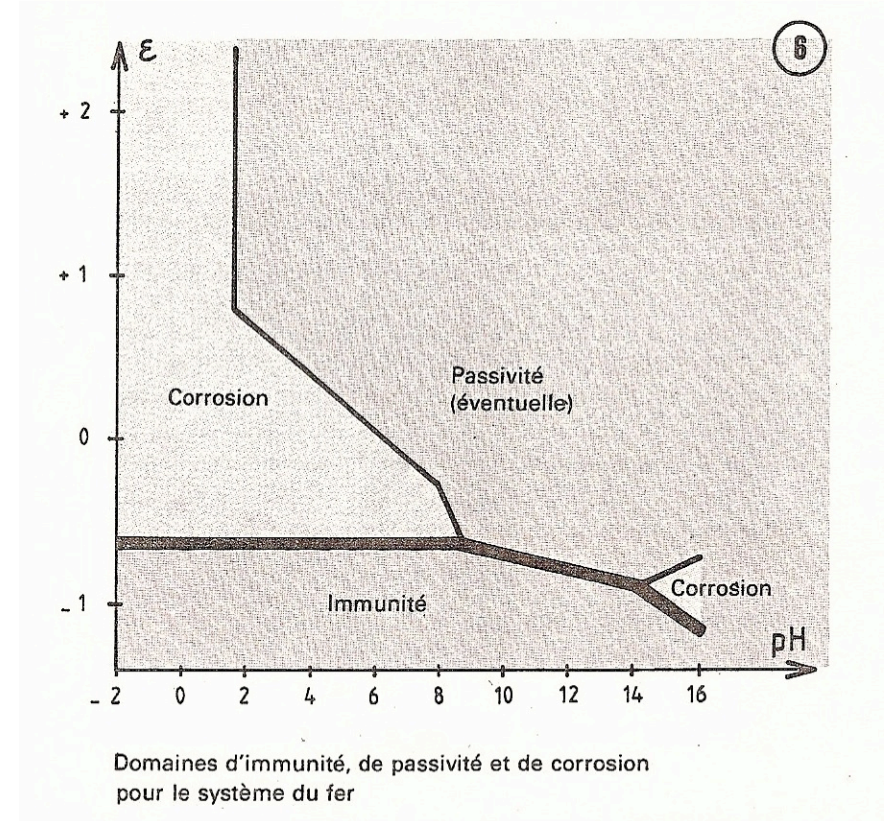
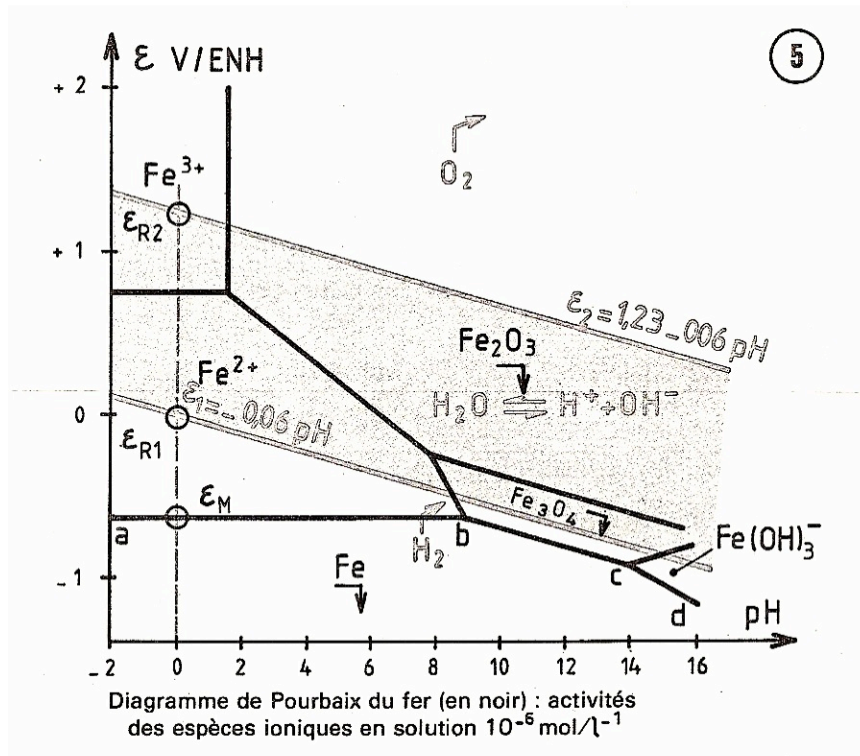


Diagramme de corrosion du fer



Domaine d'immunité : domaine de prédominance du métal à l'état d'oxydation 0 : Fe

Domaine de corrosion : ensemble des domaines de prédominance des espèces solubles du métal : Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$

Domaine de passivation : ensemble des domaines de prédominance des oxydes susceptibles de former une couche protectrice à la surface du métal : Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .

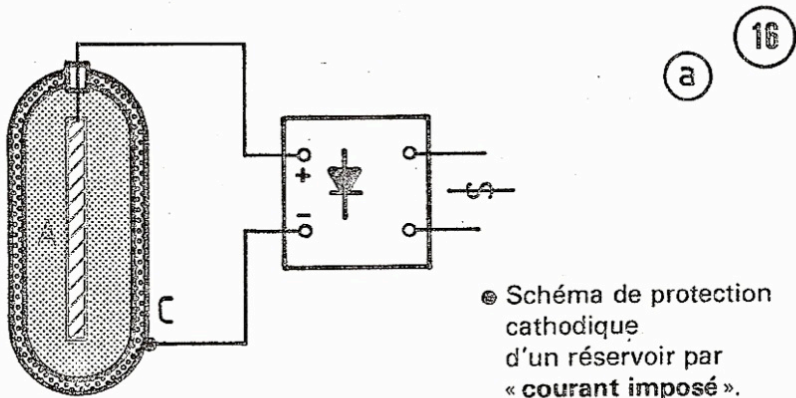
d – Protection contre la corrosion (du point de vue thermodynamique)

Protection cathodique

Consiste à abaisser la tension métal-milieu de manière à amener le métal dans sa zone d'immunité.

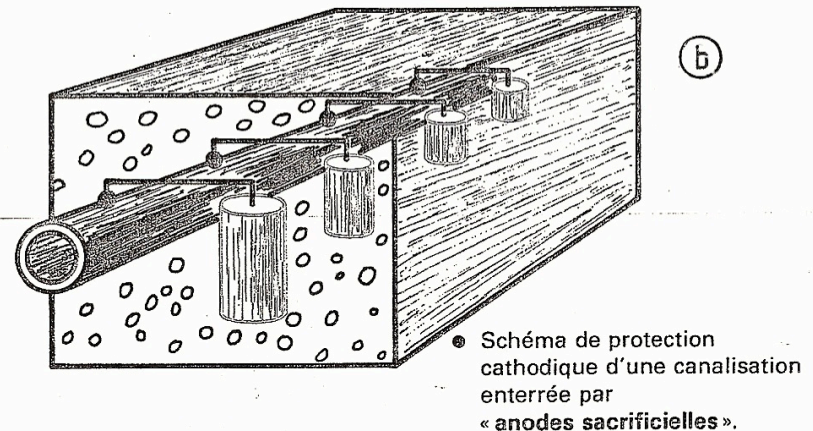
Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

Par courant imposé



Le courant est imposé par un générateur extérieur et une anode auxiliaire

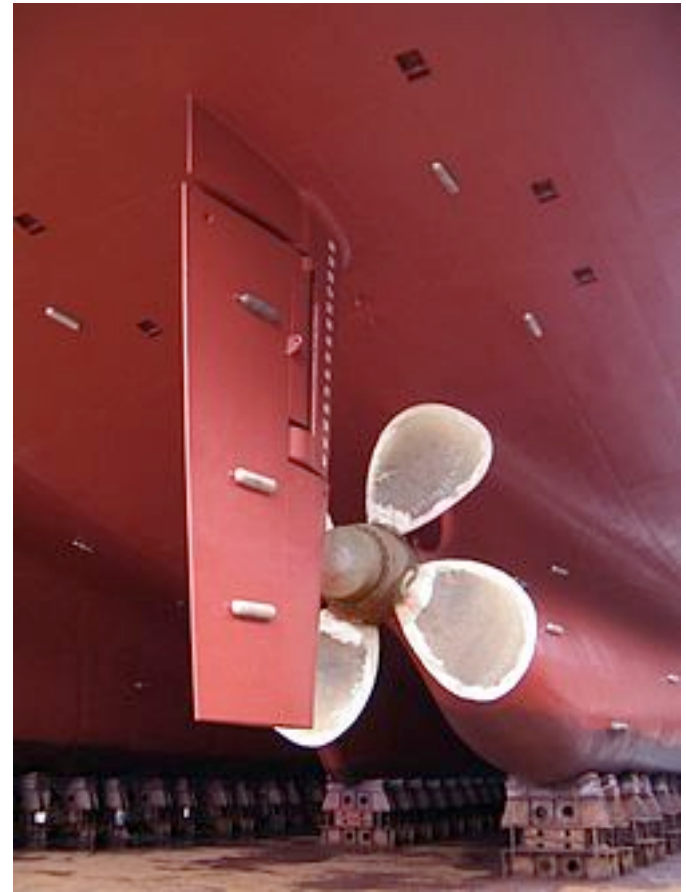
Par anode sacrificielle



Création d'une pile électrochimique avec une anode sacrificielle en métal moins noble que celui à protéger.



Résistance chauffante et anode
auxiliaire d'un chauffe eau
domestique



Anodes sacrificielles sur la coque et le
safran d'un navire

Protection anodique

Même principe mais dans ce cas on élève le potentiel du milieu pour amener le métal dans sa zone de passivation soit en imposant un courant (le métal est alors l'anode) ou soit en utilisant des cathodes statiques constituées d'un métal plus noble.

Procédé moins courant car il faut que la couche passivante protège bien le métal.

e – Protection contre la corrosion par revêtement

- Revêtements non métalliques :

peintures, plastiques, caoutchouc, phosphatation par immersion dans un bain de dihydrogénophosphate de Mn, Zn, Ni...

- Revêtements métalliques :

par électrolyse : Zn (galvanisation), Ni, Cr...

par immersion à chaud : Zn, Sn, Al

par diffusion : Cr (chromisation), colorisation (Al) shérardisation (Zn), siliciuration (Si)

par projection : Zn, Al

par placage par laminage à chaud : Cu, Ni...

7 - Résistance des métaux à l'eau

D'une manière générale les métaux résistants à l'eau sont ceux pour lesquels les diagrammes E-pH présentent à pH = 7 des domaines d'immunité et/ou de passivation communs avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

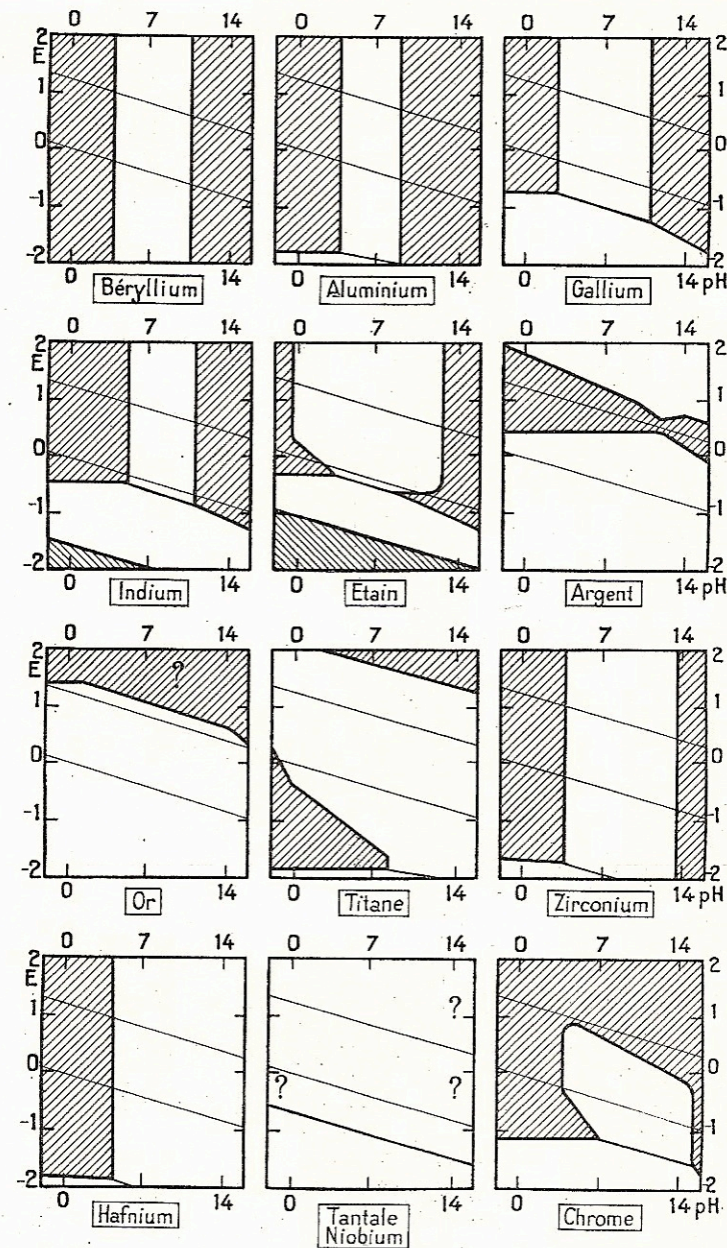


Fig. 1. — Métaux résistant à l'eau pure.

Les zones hachurées indiquent les domaines théoriques de corrosion.
Les zones non hachurées indiquent les domaines théoriques d'immunité et de passivation.

4.3. Métaux passivables et activables (fig. 2).

D'une manière générale, les métaux passivables par oxydation et activables par réduction seront ceux qui, ayant un oxyde supérieur moins soluble qu'un oxyde inférieur, présenteront un domaine de corrosion d'allure triangulaire; le métal sera d'autant plus aisément passivable par oxydation que la limite supérieure de ce triangle sera située plus bas dans le diagramme.

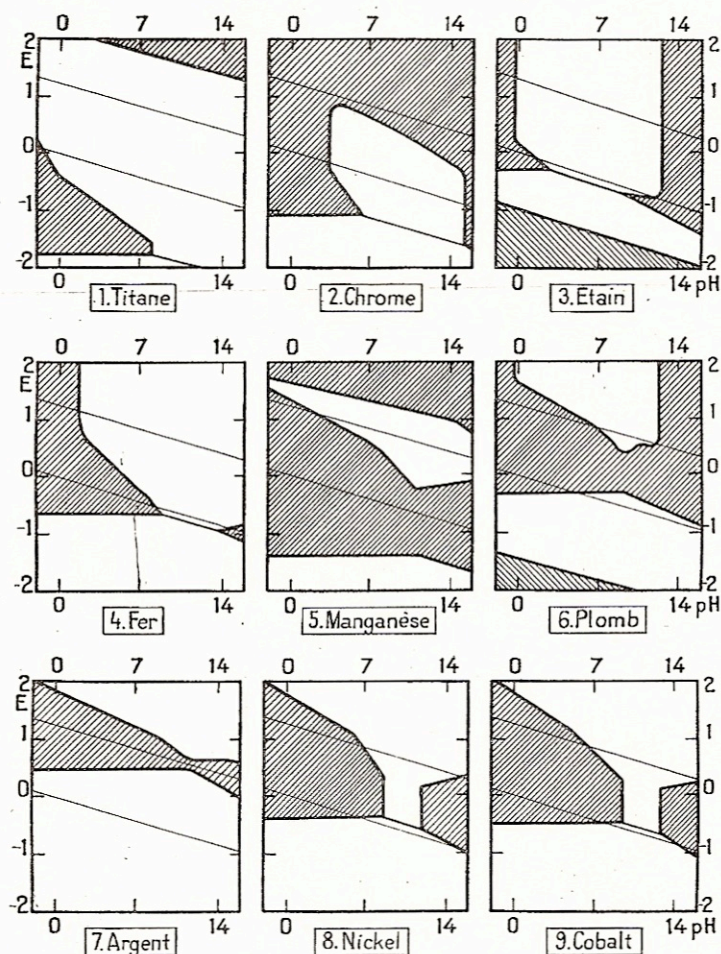


Fig. 2. — Métaux passivables et activables.

Les zones hachurées indiquent les domaines théoriques de corrosion.
Les zones non hachurées indiquent les domaines théoriques d'immunité et de passivation.

Tels sont, sensiblement par ordre de passivabilité décroissante : le titane, le chrome, l'étain, le fer, le manganèse, le plomb, l'argent, le nickel ⁽¹⁾ et le cobalt ⁽¹⁾.

Degré de noblesse des métaux

Les métaux sont classés par ordre de noblesse en fonction de leur potentiel standard d'oxydoréduction correspondant à la réaction de dissolution du métal sous la forme d'un ion simple.

Sont considérés comme nobles les métaux dont le potentiel de dissolution est supérieur au potentiel standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ (0 V). Ce sont ceux dont la droite E-pH du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est confondue avec le domaine d'immunité du métal.

On distingue deux types de noblesse :

- noblesse thermodynamique : le seul critère est le domaine d'immunité. Plus le domaine d'immunité recouvre le domaine de stabilité de l'eau, plus le métal est noble.
- noblesse pratique : deux critères : domaine d'immunité + domaine de passivation. Plus ces deux domaines recouvrent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau, plus le métal est noble.

Classement de métaux et métalloïdes par ordre de noblesse

Métaux nobles

| | | | |
|----|------------|------------|----|
| 1 | Or | Rhodium | 1 |
| 2 | Iridium | Niobium | 2 |
| 3 | Platine | Tantale | 3 |
| 4 | Rhodium | Or | 4 |
| 5 | Ruthénium | Iridium | 5 |
| 6 | Palladium | Platine | 6 |
| 7 | Mercure | Titane | 7 |
| 8 | Argent | Palladium | 8 |
| 9 | Osmium | Ruthénium | 9 |
| 10 | Sélénium | Osmium | 10 |
| 11 | Tellure | Mercure | 11 |
| 12 | Polonium | Gallium | 12 |
| 13 | Cuivre | Zirconium | 13 |
| 14 | Technétium | Argent | 14 |
| 15 | Bismuth | Etain | 15 |
| 16 | Antimoine | Cuivre | 16 |
| 17 | Arsenic | Hafnium | 17 |
| 18 | Carbone | Béryllium | 18 |
| 19 | Plomb | Aluminium | 19 |
| 20 | Rhénium | Indium | 20 |
| 21 | Nickel | Chrome | 21 |
| 22 | Cobalt | Sélénium | 22 |
| 23 | Thallium | Technétium | 23 |
| 24 | Cadmium | Tellure | 24 |
| 25 | Fer | Bismuth | 25 |
| 26 | Etain | Polonium | 26 |
| 27 | Molybdène | Tungstène | 27 |
| 28 | Tungstène | Fer | 28 |
| 29 | Germanium | Nickel | 29 |
| 30 | Indium | Cobalt | 30 |
| 31 | Gallium | Antimoine | 31 |
| 32 | Zinc | Arsenic | 32 |
| 33 | Niobium | Carbone | 33 |
| 34 | Tantale | Plomb | 34 |
| 35 | Chrome | Rhénium | 35 |
| 36 | Vanadium | Cadmium | 36 |
| 37 | Manganèse | Zinc | 37 |
| 38 | Zirconium | Molybdène | 38 |
| 39 | Aluminium | Germanium | 39 |
| 40 | Hafnium | Vanadium | 40 |
| 41 | Titane | Magnésium | 41 |
| 42 | Béryllium | Thallium | 42 |
| 43 | Magnésium | Manganèse | 43 |

Métaux non nobles

A

B

NOBLESSE THERMODYNAMIQUE
(immunité)

NOBLESSE PRATIQUE
(immunité et passivation)

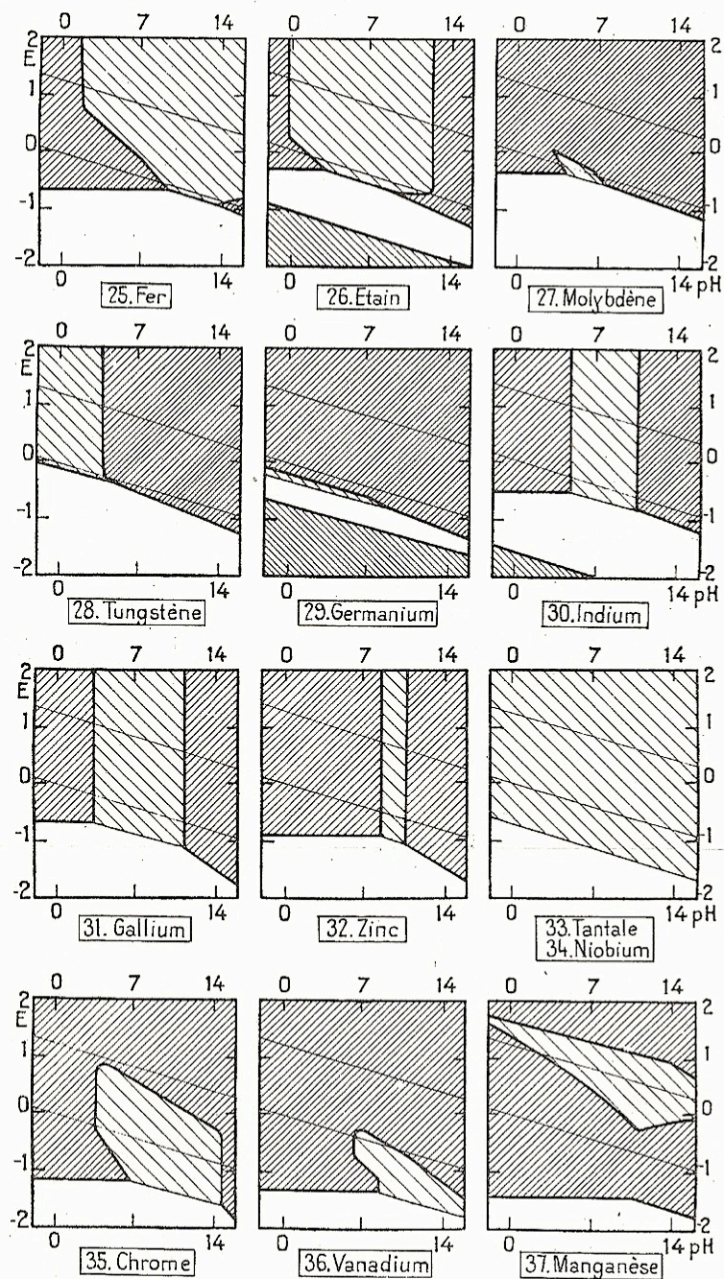


Fig. 4 (suite).

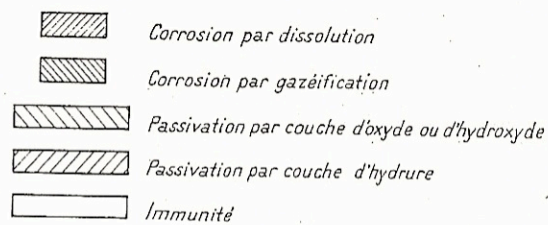
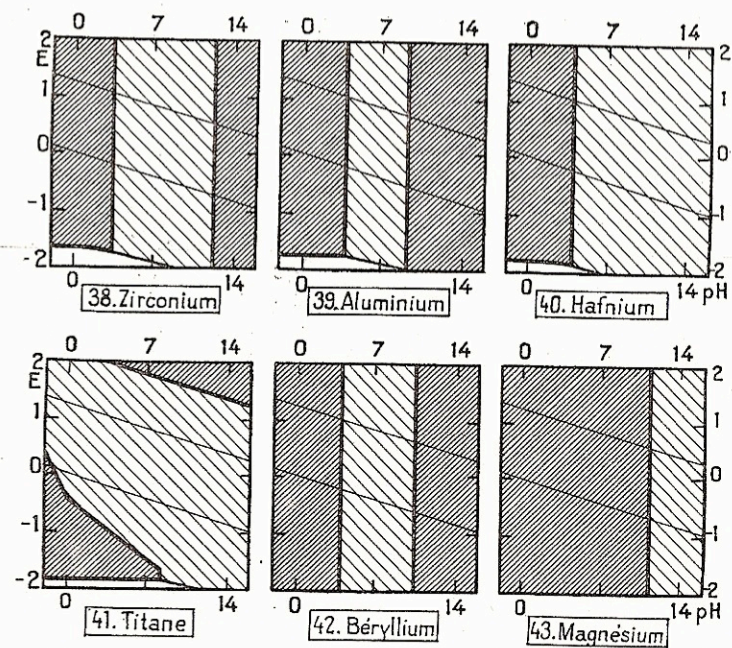


Fig. 4 (fin).

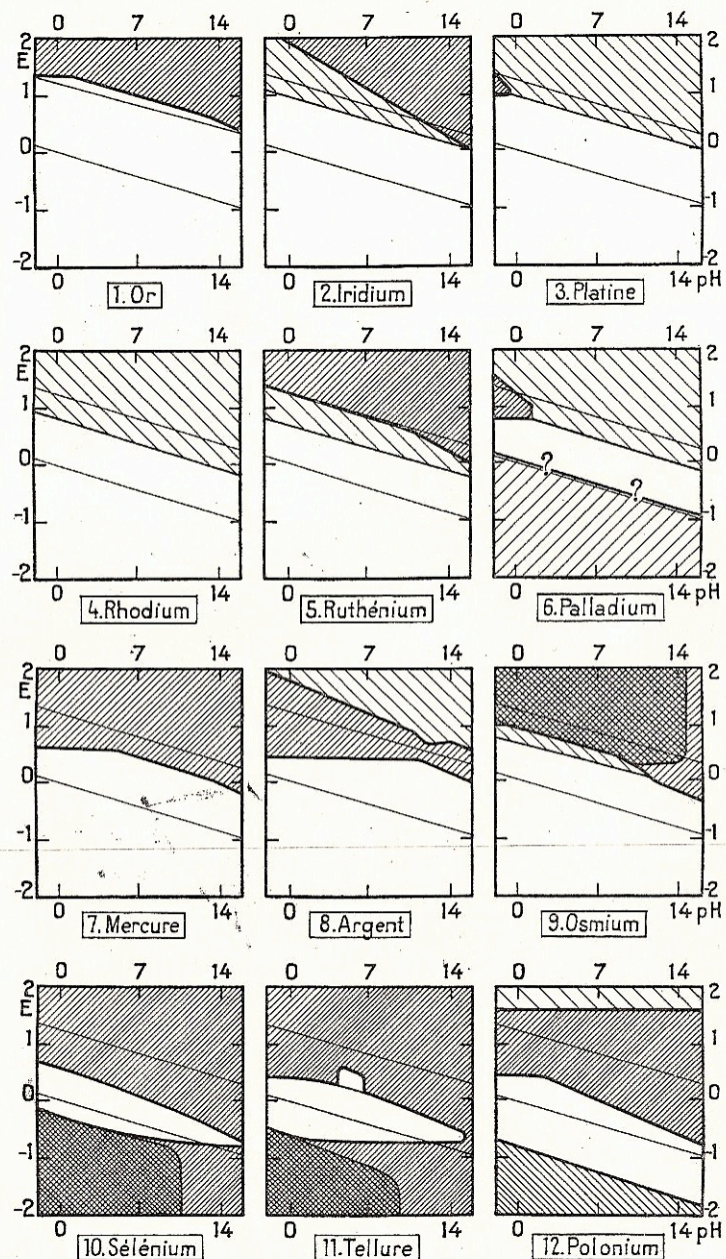


Fig. 4. — Domaines de corrosion, d'immunité et de passivation de métaux et de métalloïdes.
Classement par ordre de noblesse thermodynamique.

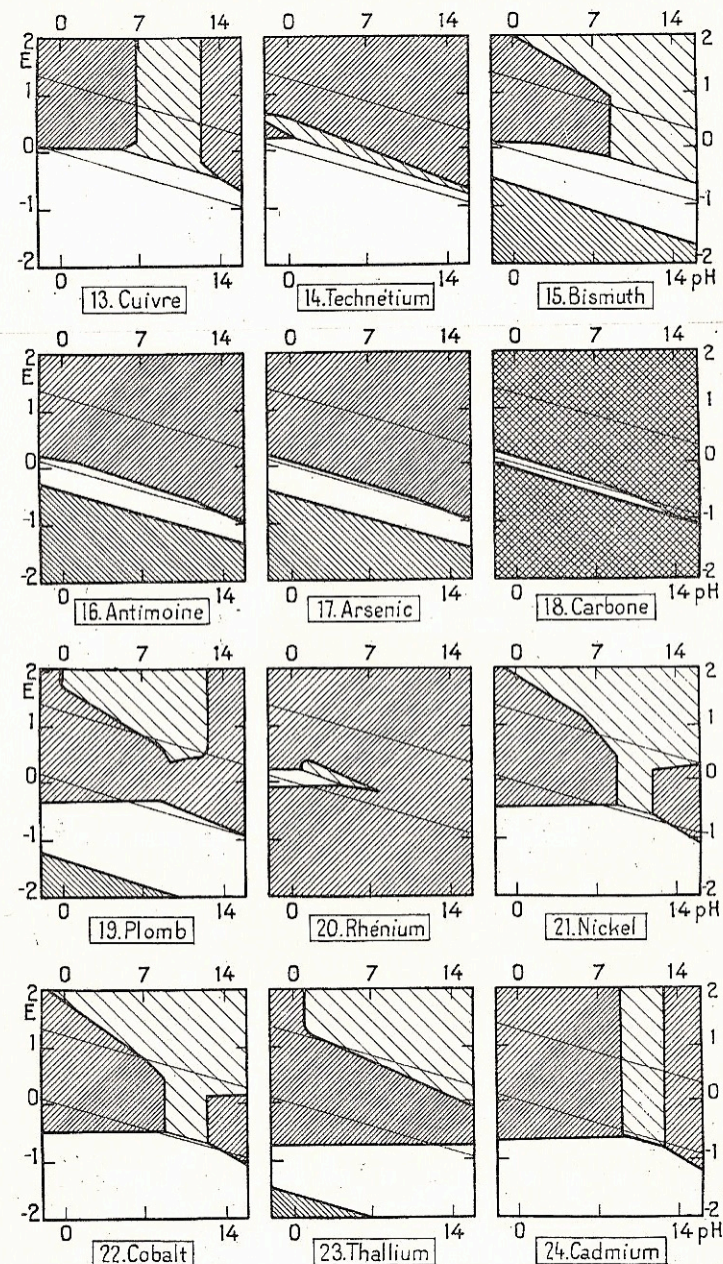


Fig. 4 (suite):

IV - DIAGRAMME D'ELLINGHAM

INTRODUCTION

ΔE^0
Diag E-pH } Etat d'oxydation du
matériau en solution
aqueuse

Diag d'ELLINGHAM $\rightarrow \Delta_r G^\circ = f(T)$

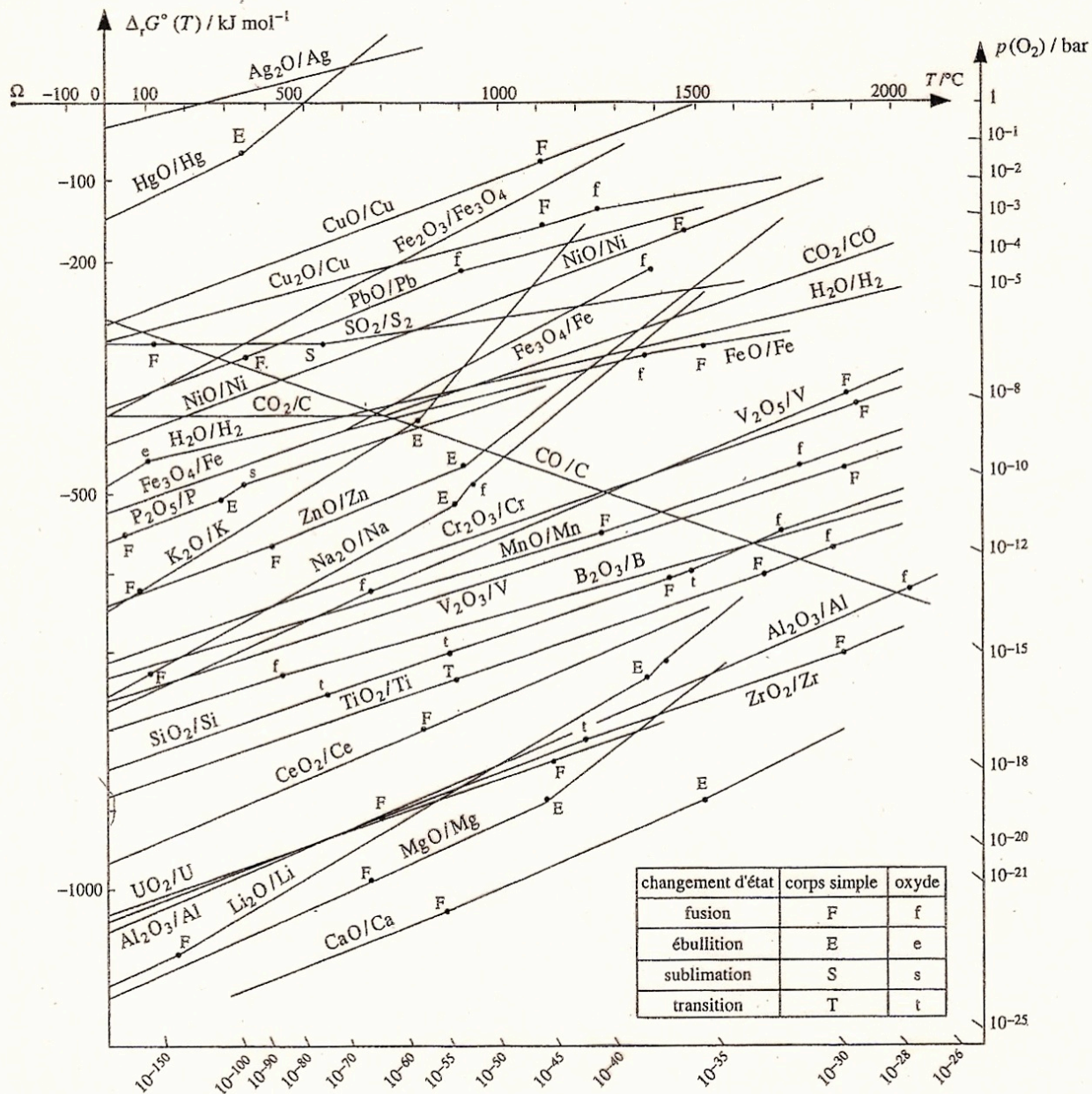
Etat d'oxydation d'un matériau
(solide, liquide, gaz) en interaction
avec un gaz (O_2).

\hookrightarrow Prédire les réactions solide - gaz

\Rightarrow Corrosion des métaux par voie sèche

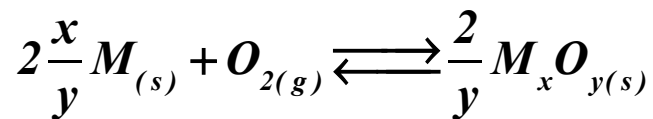
Elaboration des métaux par réduction
d'oxydes (métallurgie).

Diagrammes d'Ellingham de divers métaux

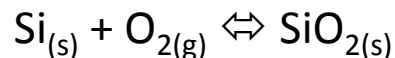
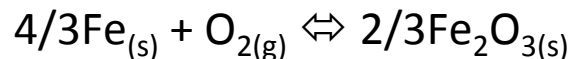
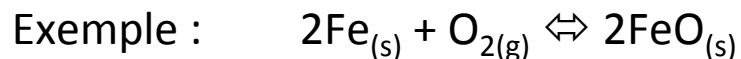


1 – Formation d'un oxyde

Soit la réaction de formation d'un oxyde :



Equation écrite volontairement avec une stoechiométrie de 1 en dioxygène.



On définit la notion de couple Ox / Red : Réducteur + $O_2 \rightleftharpoons$ Oxydant

Couple Ox / Red : M_xO_y/M FeO/Fe Fe_2O_3/Fe SiO_2/Si

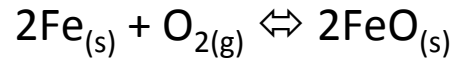
(L'oxydant est toujours l'espèce qui a le degré d'oxydation le plus grand).

Remarque : On peut avoir une réaction entre deux sous-oxydes :



Couple Ox/Red = Fe_2O_3/FeO

Aspect thermodynamique :



Variance de l'équilibre : $v = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$ équilibre monovariant, si T est fixée la pression l'est aussi.

Cette réaction est spontanée si : $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r < 0$

Q_r , le quotient réactionnel s'écrit dans ce cas :

$$Q_r = \frac{a_{i,FeO}^2}{a_{i,Fe}^2 \cdot a_{i,O_2}} = \frac{p^\circ}{p_{i,O_2}}$$

Dans les conditions standard, $p_{i,O_2} = p^\circ$ et $Q_r = 1 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ$

Si $\Delta_r G^\circ < 0$ Oxydation du métal (réaction dans le sens \rightarrow)

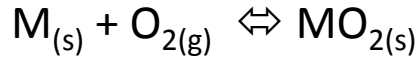
Si $\Delta_r G^\circ > 0$ Réduction de l'oxyde (réaction dans le sens \leftarrow)

Si $\Delta_r G^\circ = 0$ Equilibre entre métal et oxyde $K_{(T)} = \frac{p^\circ}{p_{O_2}}$

2 – Diagramme d'ELLINGHAM

a – Construction du diagramme

Soit la réaction d'oxydation d'un métal :



$$\Delta_r G^\circ_{(T)} = \Delta_r H^\circ_{(T)} - T \Delta_r S^\circ_{(T)}$$

Approximation d'Ellingham : on considère que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T :

$$\Delta_r H^\circ_{(T)} = \Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})}$$

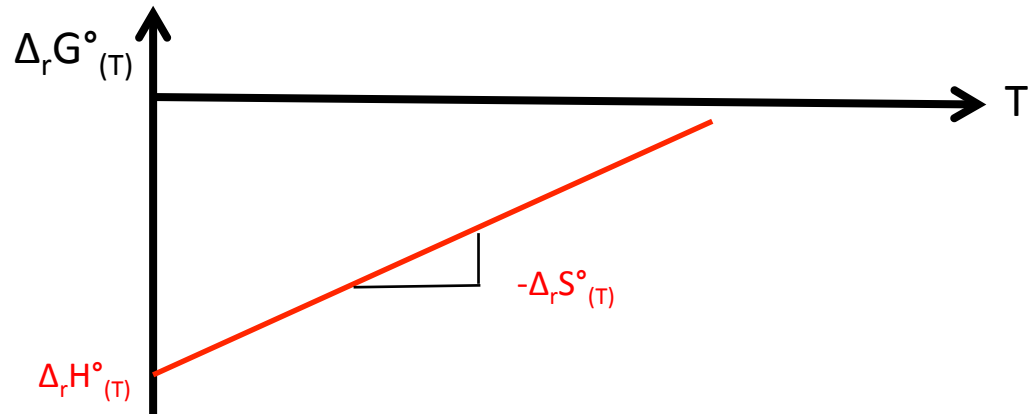
et

$$\Delta_r S^\circ_{(T)} = \Delta_r S^\circ_{(298\text{ K})}$$

D'où :

$$\Delta_r G^\circ_{(T)} = \Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})} - T \Delta_r S^\circ_{(298\text{ K})}$$

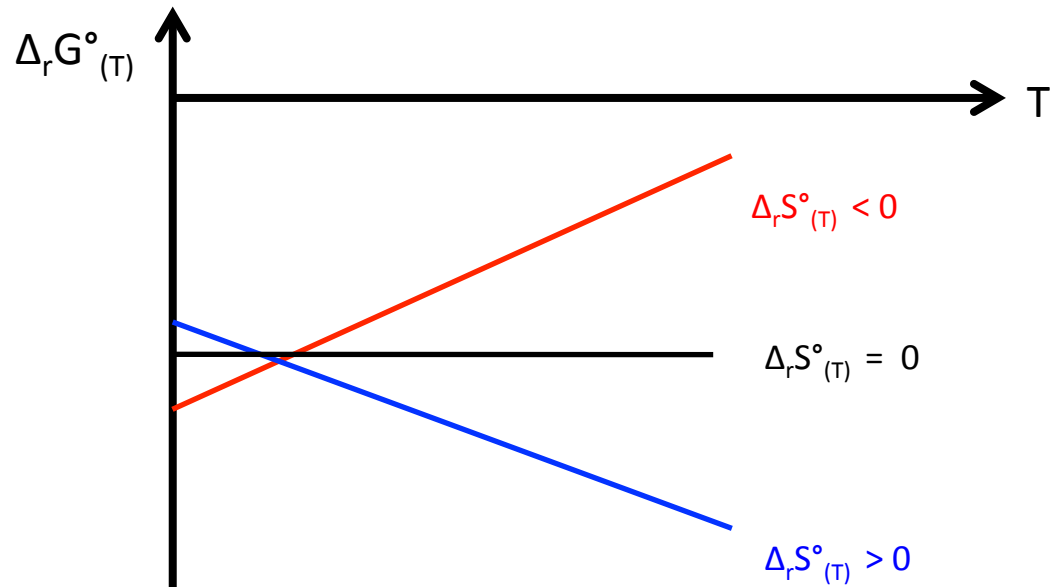
Le diagramme d'Ellingham est la courbe $\Delta_r G^\circ_{(T)} = f(T)$. C'est donc une droite d'ordonnée à l'origine $\Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})}$ et de pente $-\Delta_r S^\circ_{(298\text{ K})}$.



Remarques :

La réaction de formation d'un oxyde est exothermique : $\Delta_r H^\circ_{(298K)} < 0$ (toujours)

La pente de la droite d'Ellingham dépend du signe de $\Delta_r S^\circ_{(298K)}$.

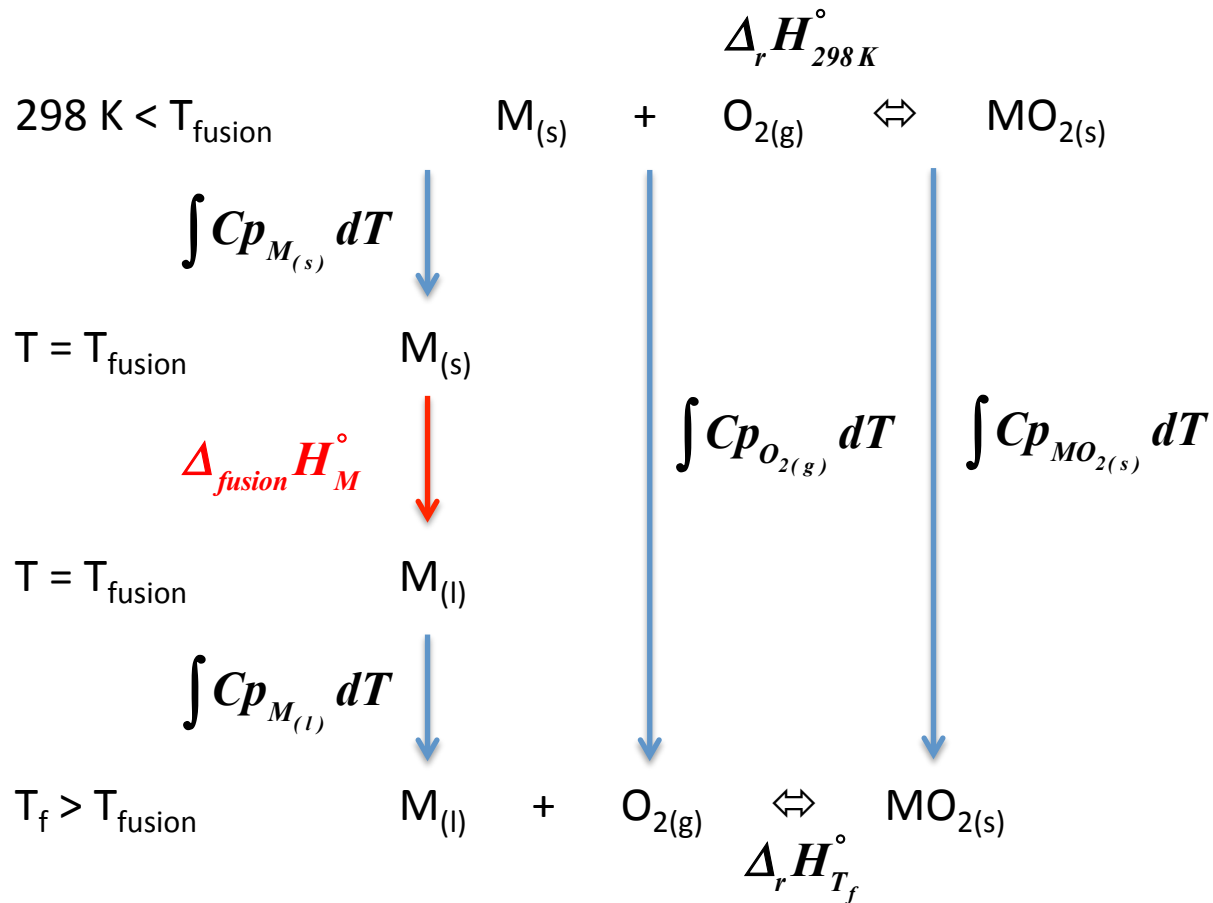


Attention aux unités : $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ en kJ.mol^{-1} alors que $\Delta_r S^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ généralement.
 T toujours en K.

Attention à la stoechiométrie en oxygène : généralement $\nu_{\text{O}_2}=1$. Pour comparer des couples Ox/Red dans un même diagramme il faut prendre la même stoechiométrie en oxygène pour chacun des couples.

Cas d'un changement de phase :

Il se peut que dans le domaine de température exploré un des constituants de la réaction (métal, oxyde) change d'état (fusion, ébullition). Il faut alors prendre en compte ce changement d'état dans l'expression de $\Delta_r G^\circ = f(T)$.



Approximation d'Ellingham : les termes en $\int Cp dT$ sont négligeables.

En faisant le bilan sur le cycle on obtient :

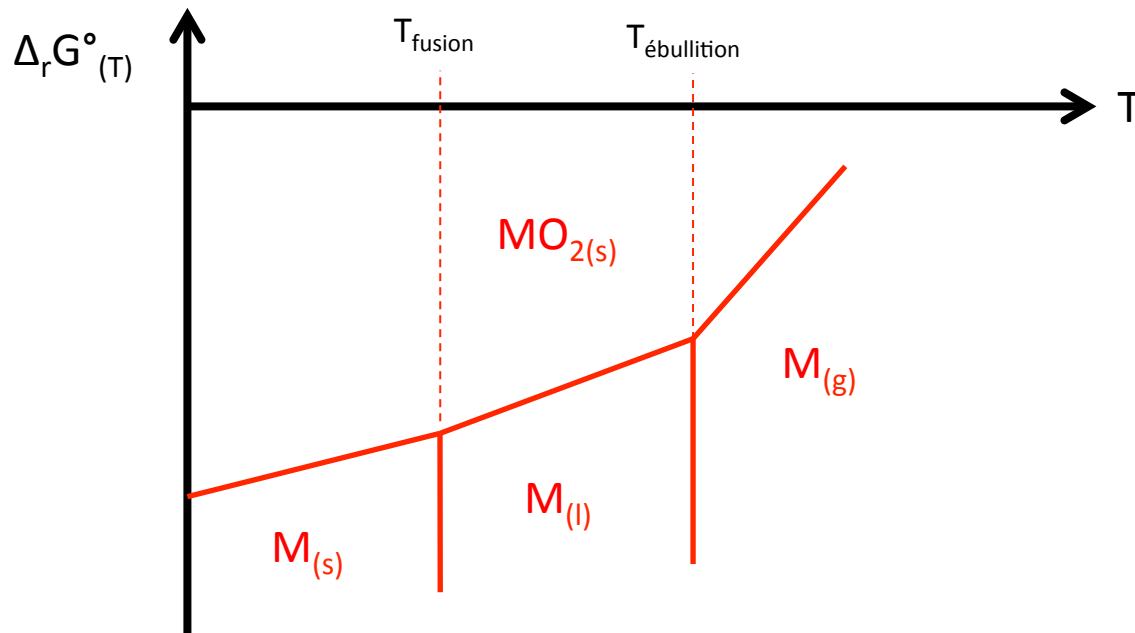
$$\Delta_r H_{T_f}^\circ = \Delta_r H_{298 K}^\circ - \Delta_{fusion} H_M^\circ$$

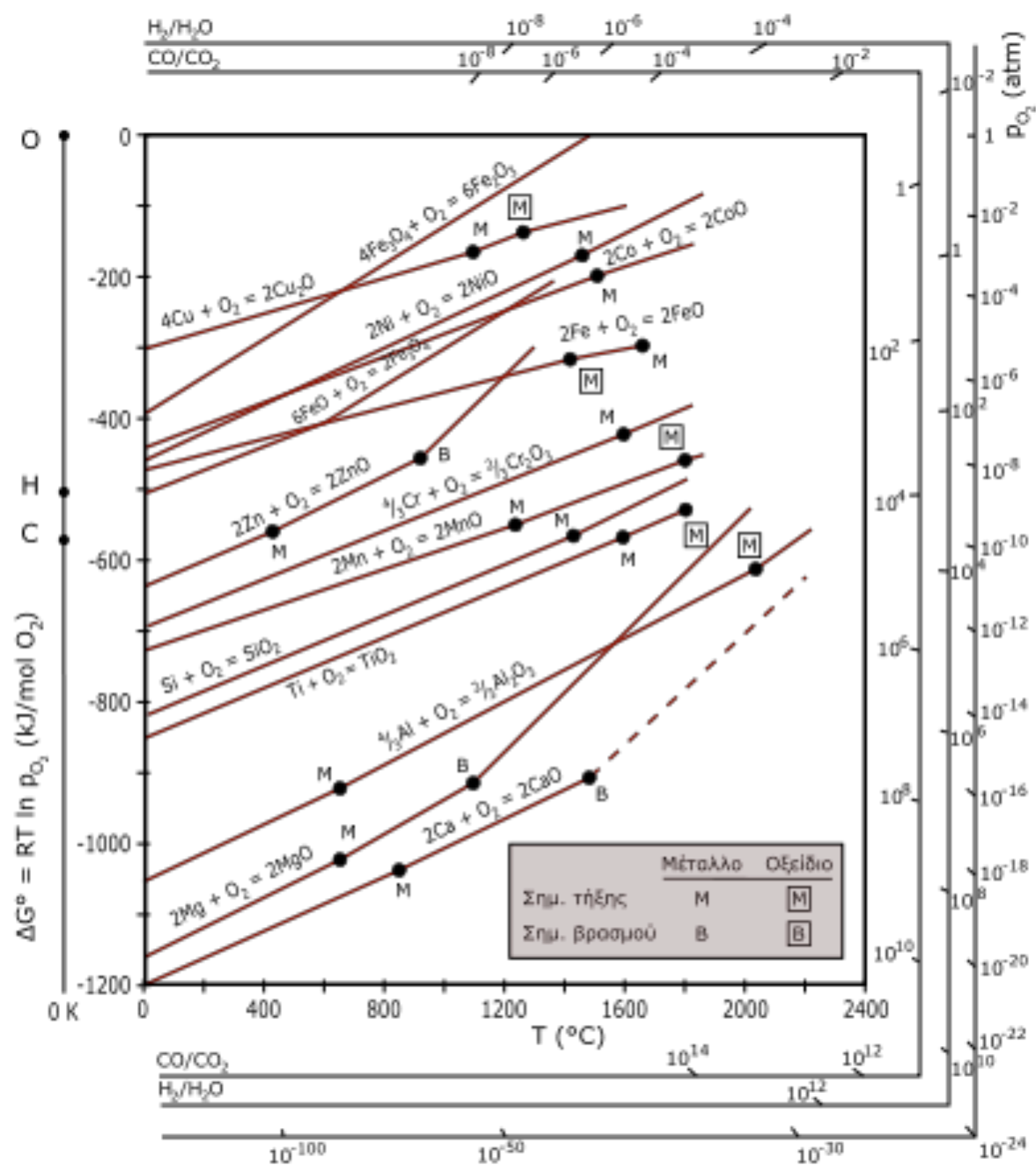
$< 0 \qquad \qquad > 0$

$$\Delta_r H_{T_f}^\circ < \Delta_r H_{298 K}^\circ$$

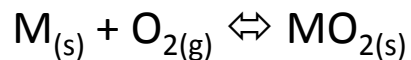
De même en faisant le même bilan avec l'entropie de réaction on obtient : $\Delta_r S_{T_f}^\circ < \Delta_r S_{298 K}^\circ$

Ce qui se traduit par des changements de pente et d'ordonnée à l'origine de la droite d'Ellingham du couple MO_2/M .

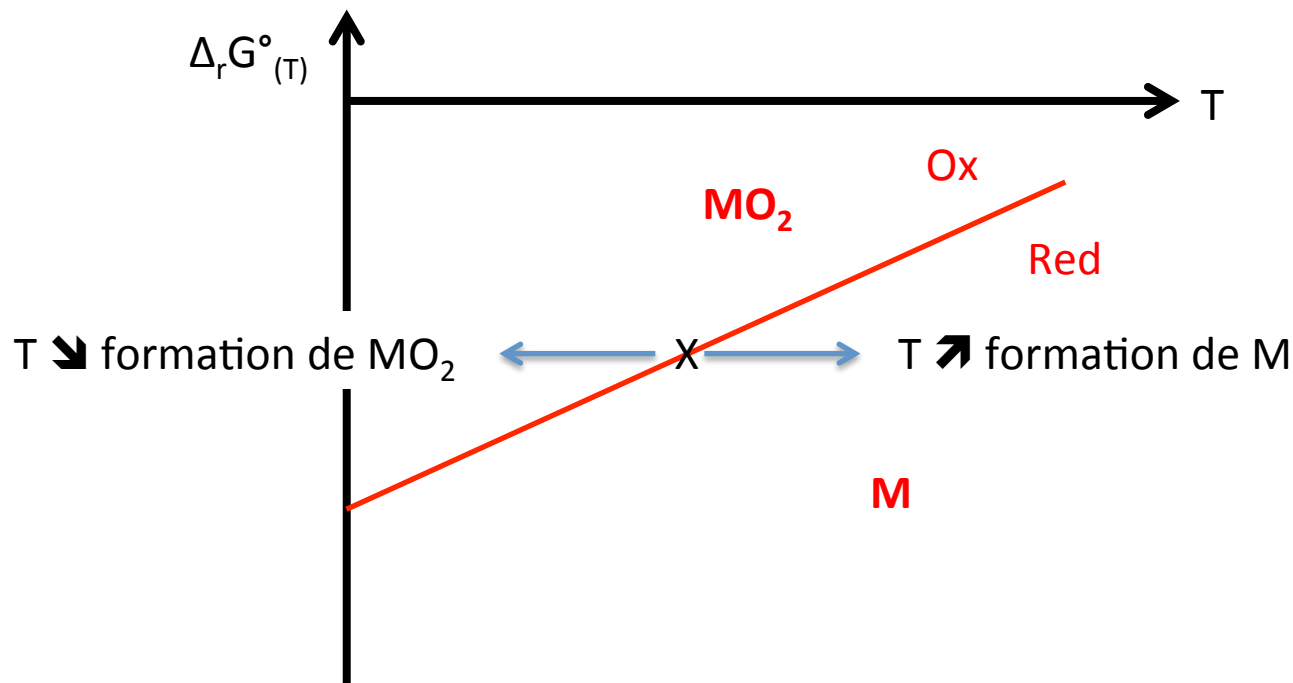




b – Domaines de stabilité



Cette réaction est exothermique : $\Delta_r H^\circ < 0$



Considérons le système à l'équilibre à T donné. On augmente la température. Selon la règle de Le Chatelier, le système évolue dans le sens endothermique, donc dans le sens de la formation du métal. Au contraire si la température diminue, il se formera davantage d'oxyde.

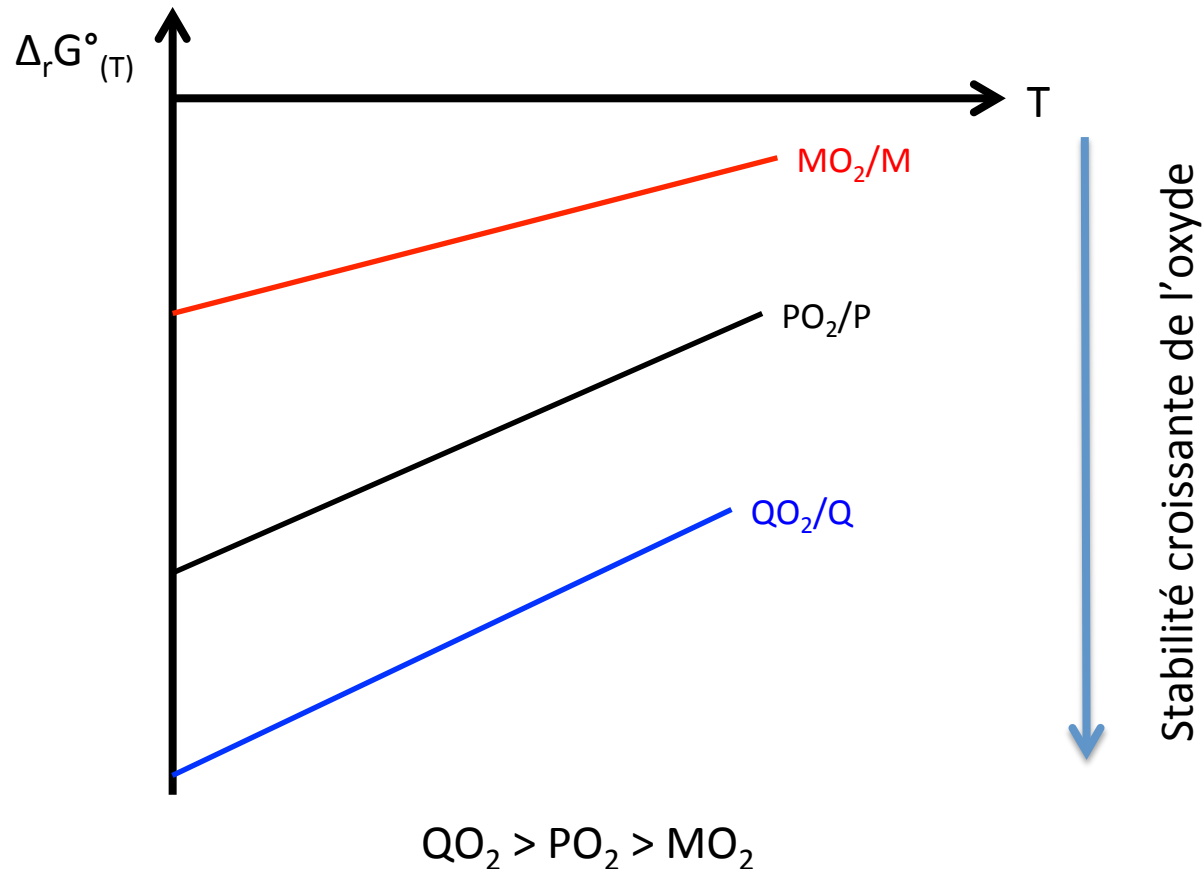
Le domaine en-dessous de la droite d'Ellingham est le domaine de stabilité du métal (Réducteur), celui qui est au-dessus est le domaine de stabilité de l'oxyde (Oxydant).

3 – Utilisation du diagramme d'Ellingham

a – Stabilité thermodynamique

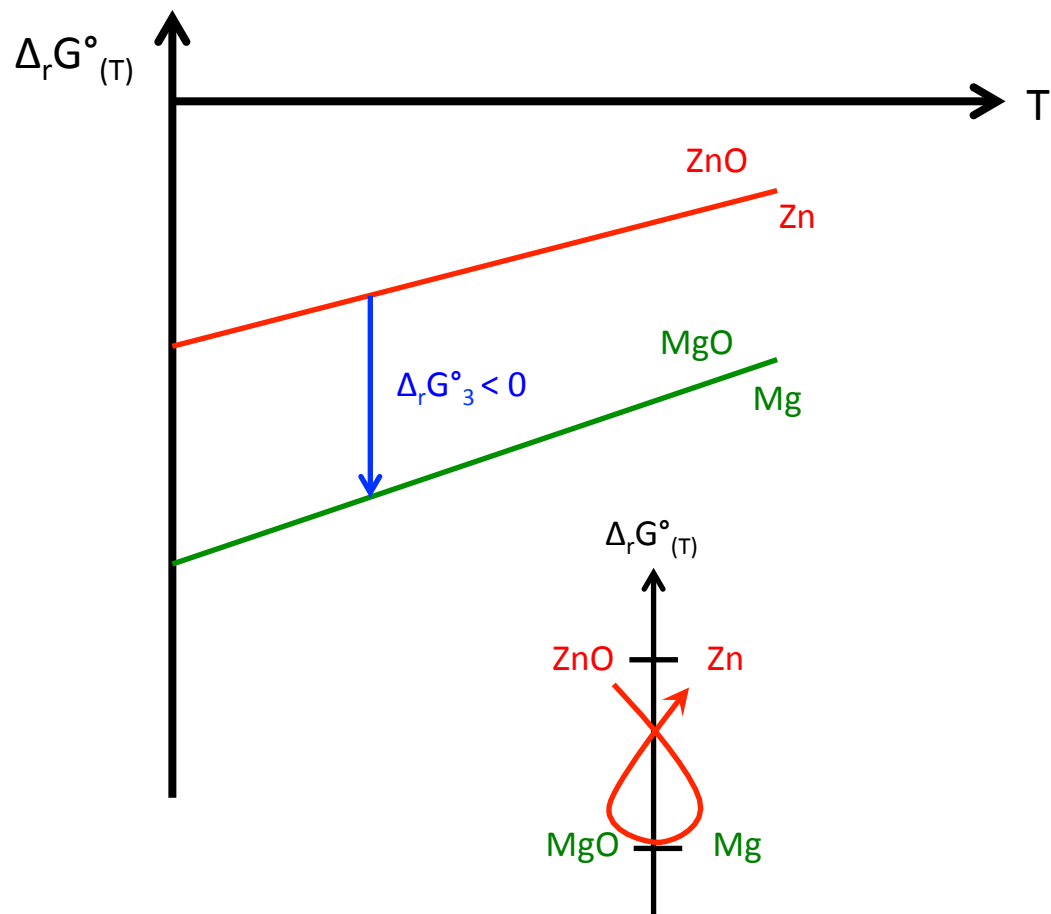
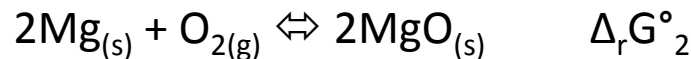
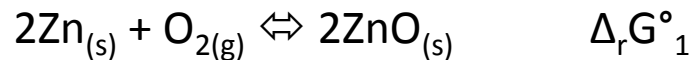


Plus $\Delta_r G^\circ$ est < 0 , plus la constante d'équilibre est grande donc plus l'oxyde est stable.



Dans un diagramme d'Ellingham, la droite la plus basse correspond à l'oxyde le plus stable.

b – Réduction d'un oxyde



Réaction spontanée si :

$$\Delta_r G_3 = \Delta_r G^\circ_3 + RT \ln Q_{r3} < 0$$

$Q_{r3} = 1$ (solides seuls dans leur phase)

$$\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_1 < 0$$

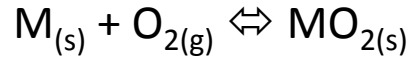


Réaction favorable



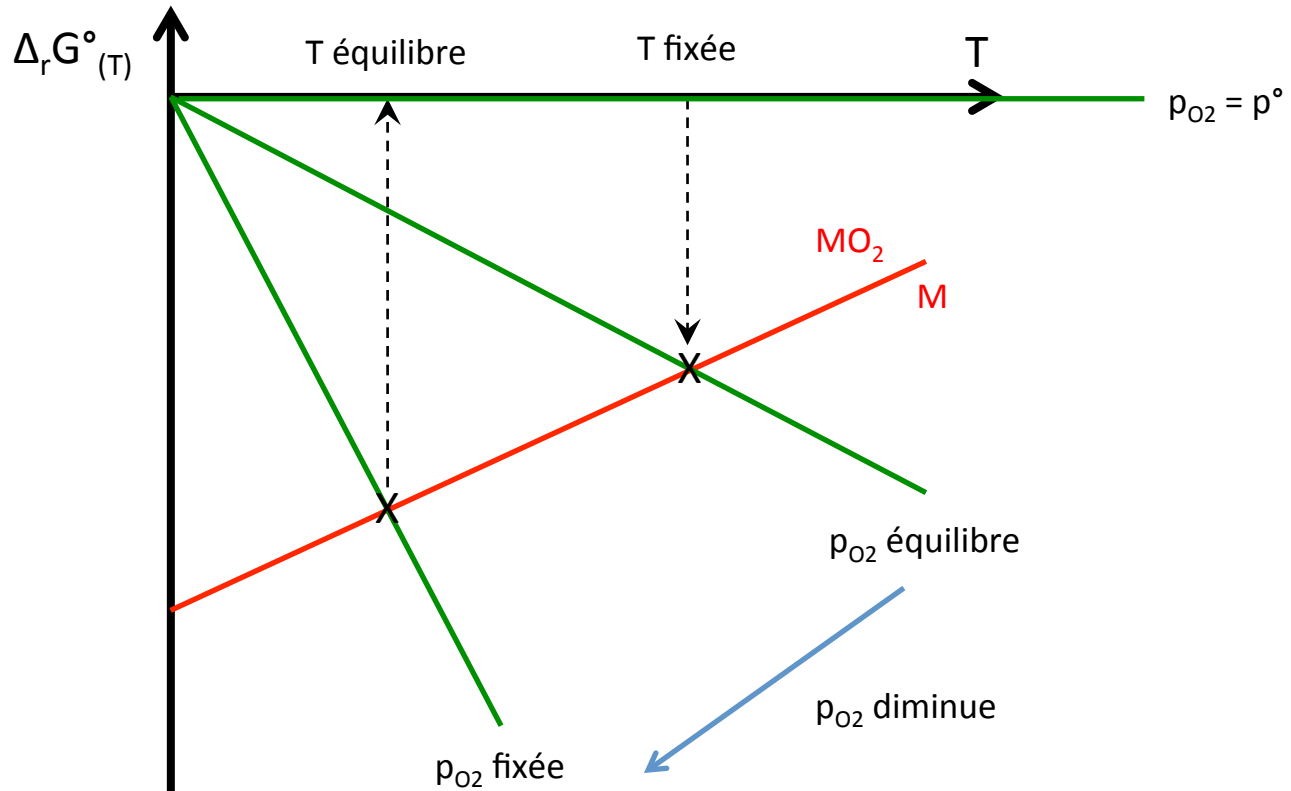
Réduction de ZnO par Mg

c – Oxydation d'un métal



$$\Delta_r G^\circ_{(T)} = \Delta_r H^\circ_{(298K)} - T \Delta_r S^\circ_{(298K)}$$

$$\Delta_r G^\circ_{(T)} = -RT \ln K_T = RT \ln (p_{\text{O}_2}/p^\circ)$$



L'intersection des droites rouge et verte donne le point d'équilibre.

On peut déterminer la température d'oxydation si la pression est fixée ou inversement la pression d'oxydation si la température est fixée.

3 – Diagramme d'Ellingham du carbone

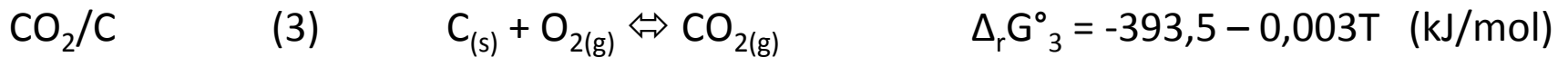
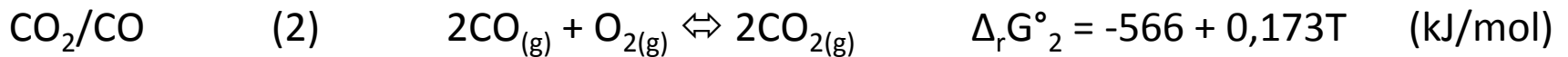
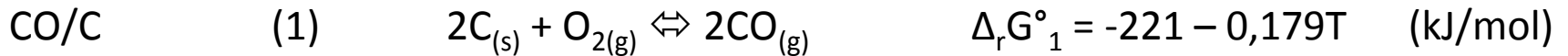
Carbone : 3 états d'oxydation

C
0

CO
+II

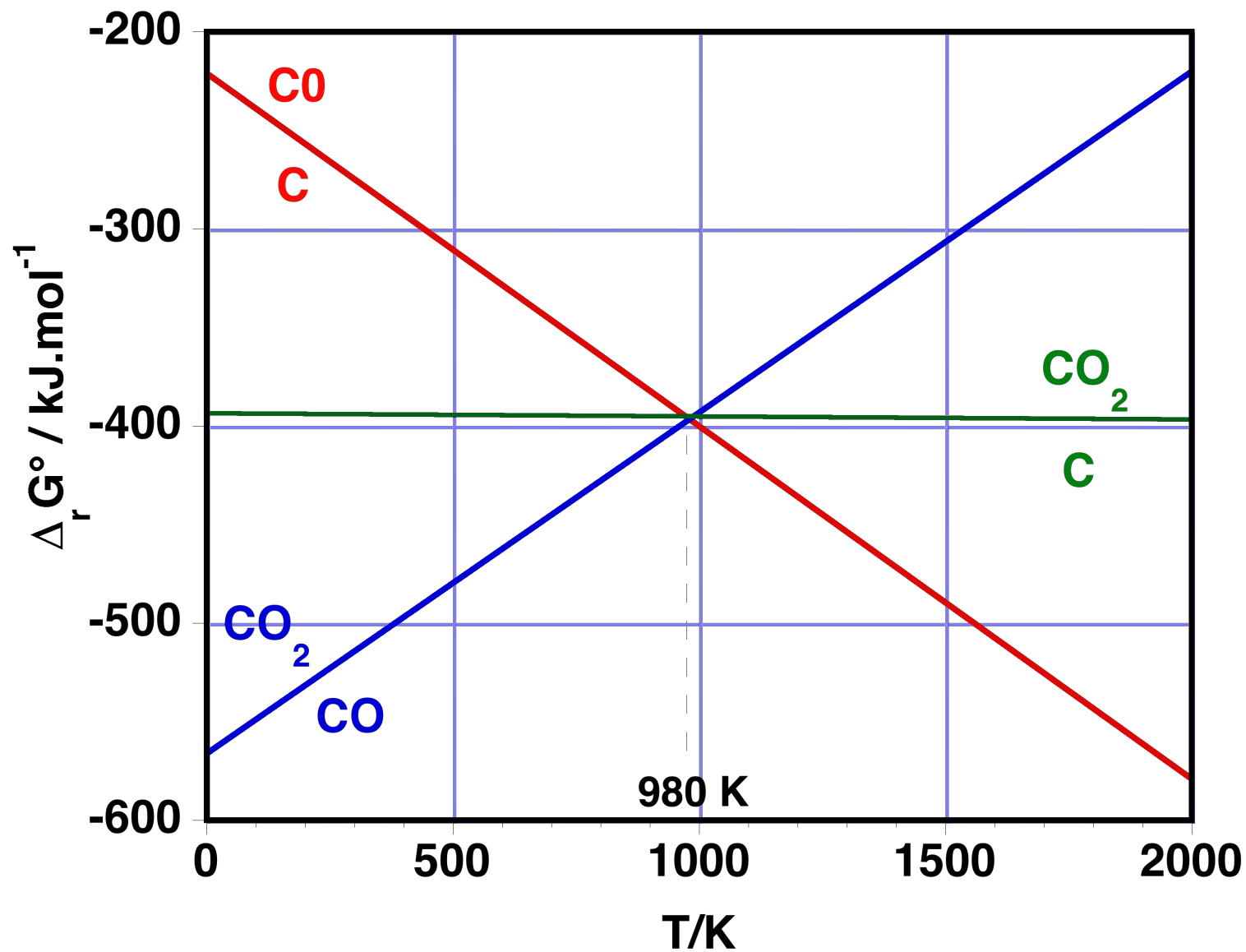
CO₂
+IV

3 couples Ox / Red :



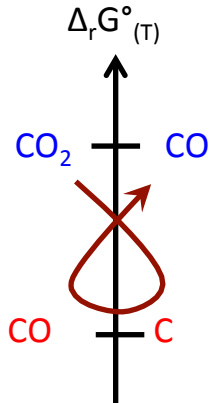
Tracer le diagramme d'Ellingham du carbone dans le domaine de température 0 – 2000 K.

Diagramme d'Ellingham du carbone



Détermination des domaines de stabilité de C, CO et CO₂.

T > 980 K



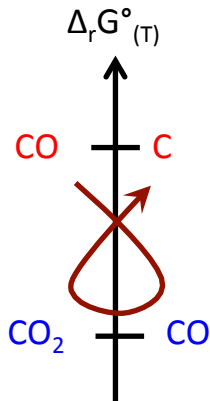
La réaction favorable est : $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$

CO₂ et C ne peuvent pas coexister

CO est stable (Médiamutation)

On élimine la droite du couple CO₂/C

T < 980 K



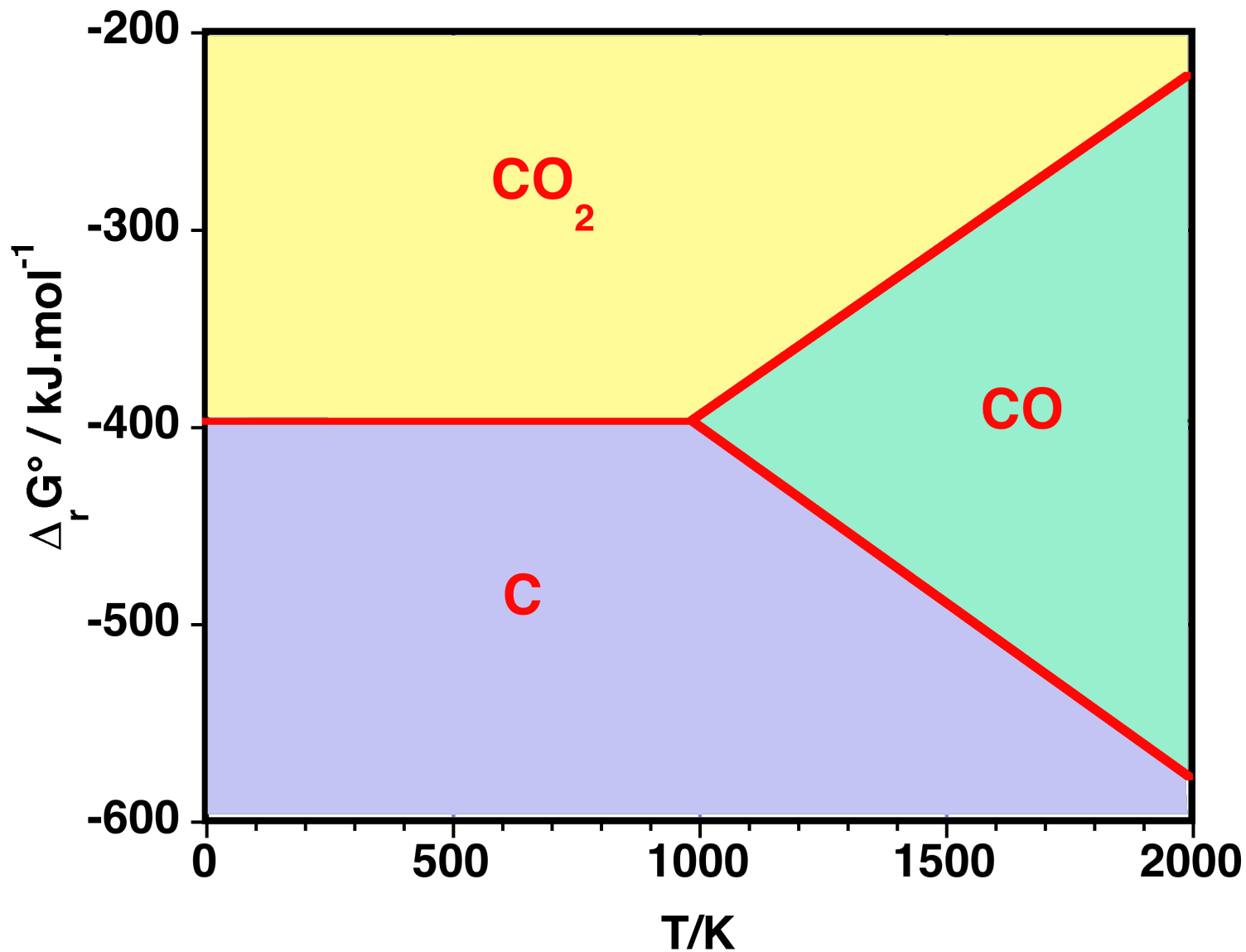
La réaction favorable est : $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$

CO est instable. Il se dismute en C et CO₂

On élimine les deux droites des couples CO/C et CO₂/CO

Diagramme d'Ellingham du carbone

Domaines de stabilité



Equilibre de Boudouard

Les 3 droites d'Ellingham se coupent à $T = 980 \text{ K}$. A cette température, les 3 espèces C, CO et CO_2 coexistent selon l'équilibre :



$$\Delta_r G^\circ_4 = (\Delta_r G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_2)/2 = 172,5 - 0,176T \quad (\text{kJ/mol})$$

$$K_{(T)} = (p_{\text{CO}})^2 / p^\circ p_{\text{CO}_2}$$

Ainsi, l'action de l'oxygène sur du carbone graphite permet d'obtenir un mélange gazeux CO + CO_2 dont la composition (rapport $x_{\text{CO}}/x_{\text{CO}_2}$) est fixée par cette équilibre.

Variance de l'équilibre :

nombre de paramètres intensifs : $T, p, x_{\text{CO}}, x_{\text{CO}_2}$ $X = 4$

nombre de relations : $K_{(T)}, x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1$ $Y = 2$ $v = X - Y = 2$

Système divariant : sur les 4 variables intensives, il faut en connaître deux (p et T, x_{CO} et T, x_{CO} et p...) pour connaître l'état thermodynamique du système.

La composition du gaz dépend de T et p.

Deux modes de représentation de l'évolution de la composition du gaz :

- en fonction de la pression à température constante : mode isotherme : $x_{CO} = f(p)_T$
- en fonction de la température sous pression constante : mode isobare : $x_{CO} = f(T)_p$

Les trois relations pour tracer les réseaux isothermes et isobares :

$$K_{(T)} = \frac{x_{CO}^2}{x_{CO_2}} \frac{p}{p^\circ}$$
$$x_{CO} + x_{CO_2} = 1$$
$$\Delta_r G_4^\circ = -RT \ln K_{(T)}$$

RESEAU ISOTHERME $T = \text{cte}$

$$K(T) = \frac{K_{co}^2}{1 - K_{co}} \frac{P}{P^0} = \text{cte}$$

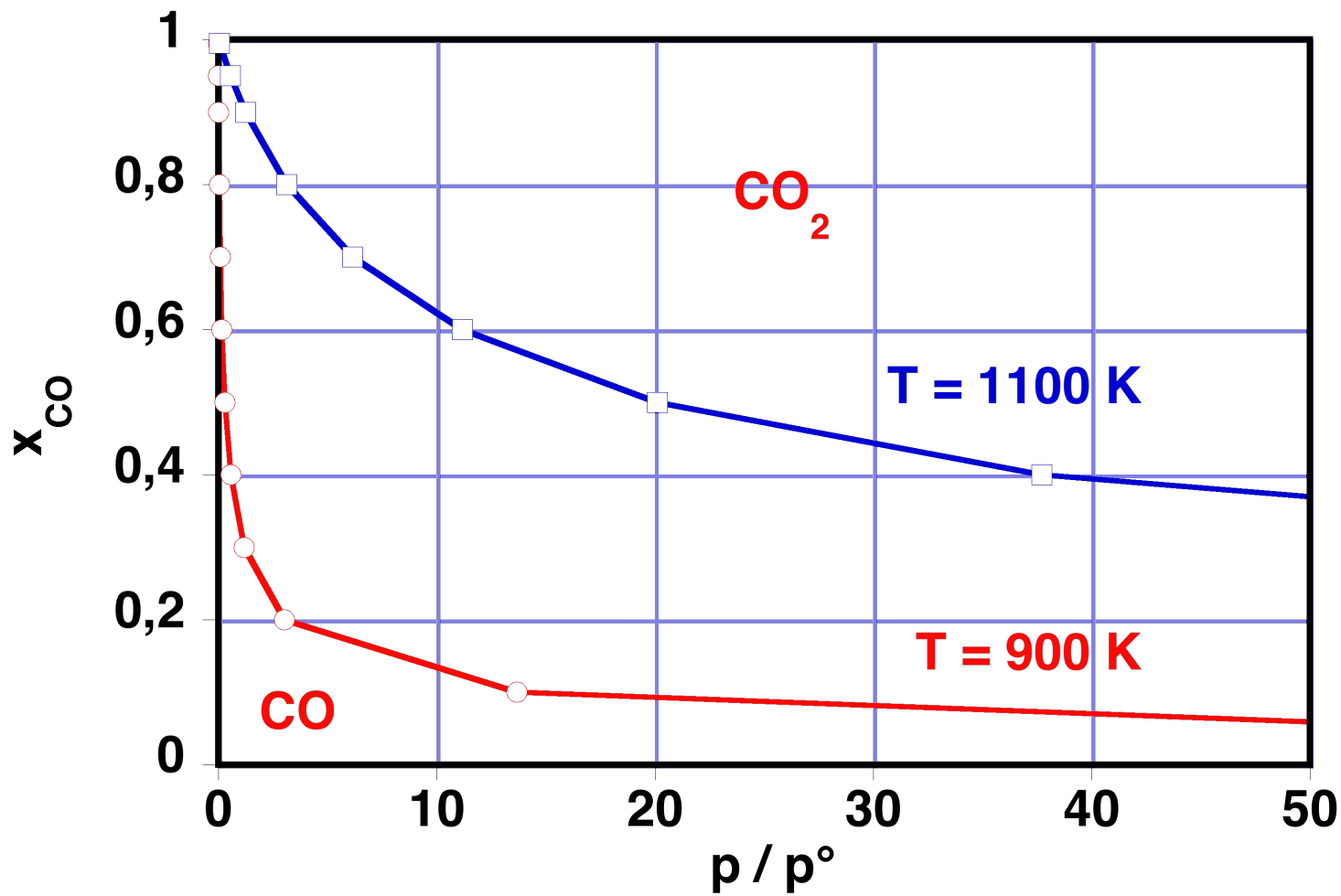
$$P = \frac{1 - K_{co}}{K_{co}^2} K(T) P^0$$

$$\begin{cases} K_{900} = 0,152 \\ K_{1100} = 10,06 \end{cases}$$

On calcule P pour \neq valeurs de K_{co}

$$\hookrightarrow K_{co} = f(P)_T$$

Réseau isotherme



RESEAU ISOBARE

$$p = \text{cte}$$

On calcule $K(T)$ pour \neq valeurs de x_{CO}

$$K(T) = \frac{x_{CO}^2}{1 - x_{CO}} \frac{p}{p^0}$$

$$\begin{cases} p = p^0 \\ p = 10 p^0 \end{cases}$$

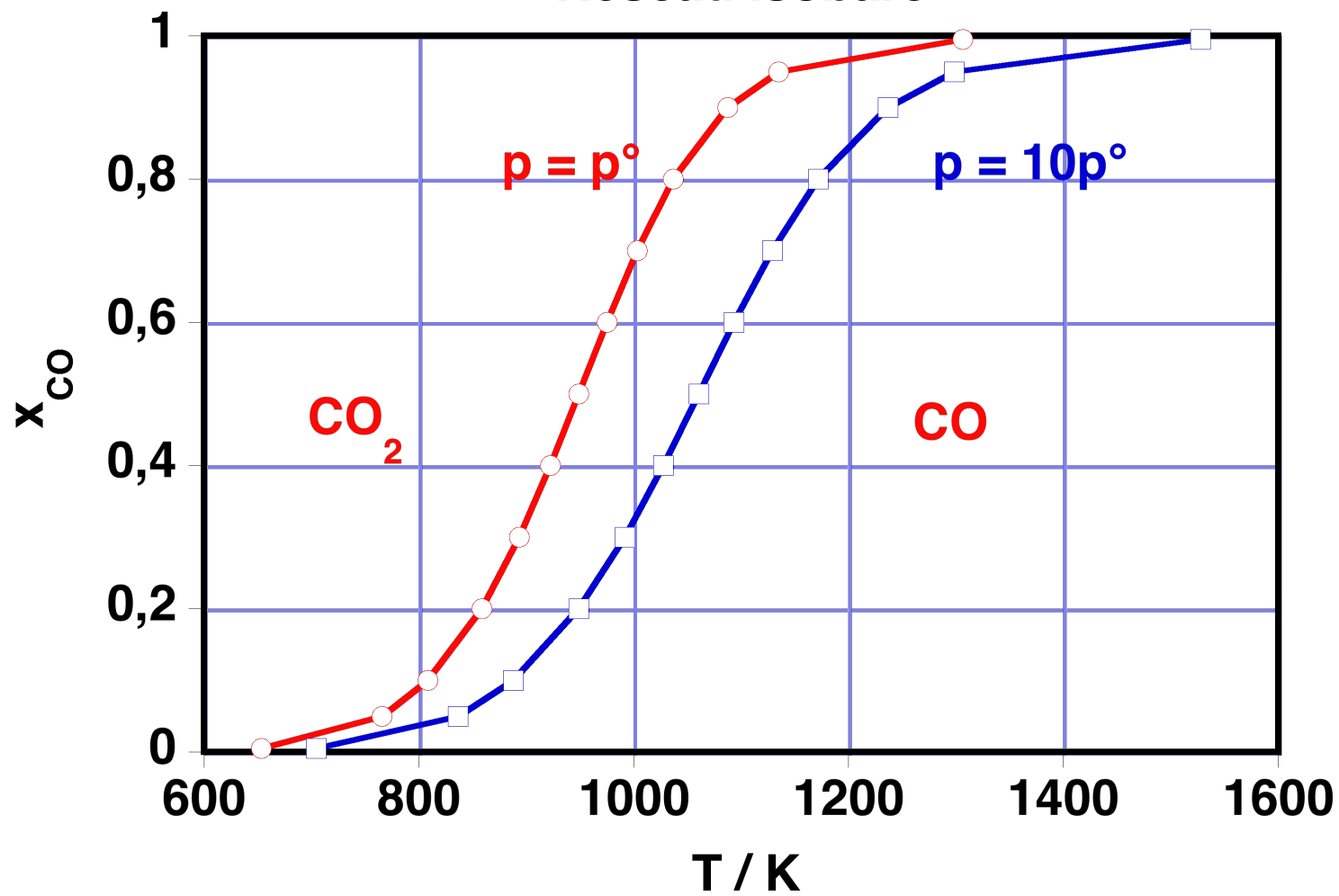
Puis on calcule T

$$\ln K(T) = \left(\frac{-172,5}{R} \frac{1}{T} + \frac{0,176}{R} \right) 10^3$$

$$T = \frac{-20758}{\ln K(T) - 21,18}$$

$$\hookrightarrow x_{CO} = f(T) p$$

Réseau isobare



Remarque : On peut prévoir ce dernier résultat simplement avec les règles de Le Chatelier.

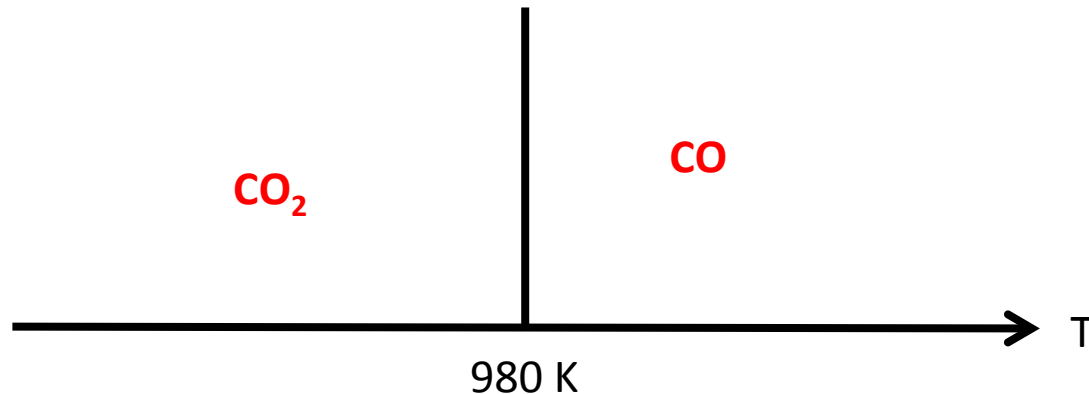


$$\Delta_r G^\circ = 0 \text{ pour } T = 980 \text{ K}$$

$\Delta_r G^\circ > 0$ pour $T < 980 \text{ K}$ réaction dans le sens \leftarrow , formation de CO_2

$\Delta_r G^\circ < 0$ pour $T > 980 \text{ K}$ réaction dans le sens \rightarrow , formation de CO

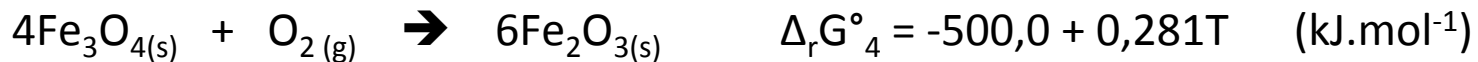
Diagramme de prédominance dans les conditions standard :



4 – Application à la métallurgie du fer

Les oxydes de fer sont : FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3

Données de la littérature :



- Tracer le diagramme d'Ellingham du fer
- Déterminer les domaine de stabilité de FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3

Diagramme d'Ellingham du fer

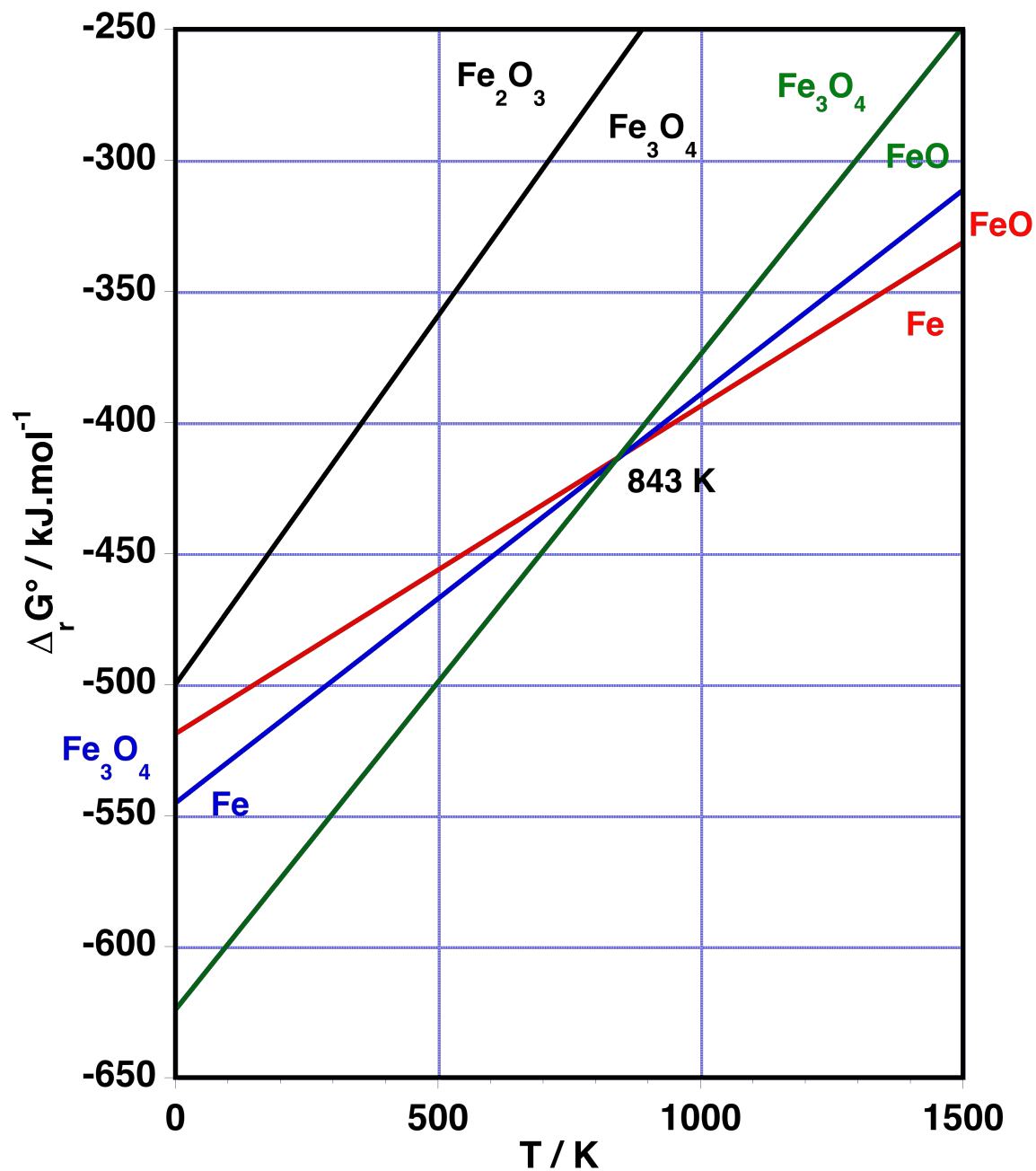
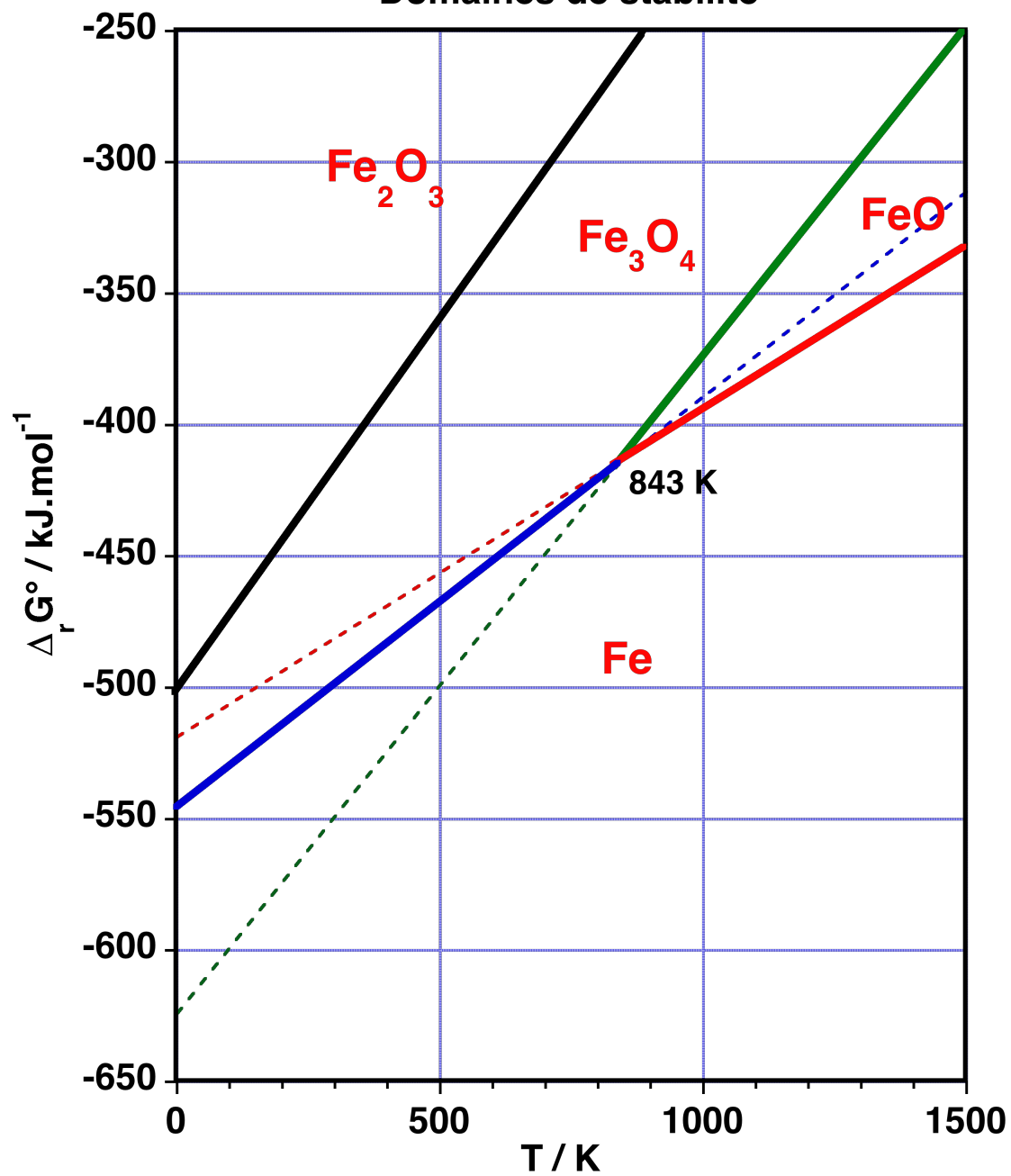
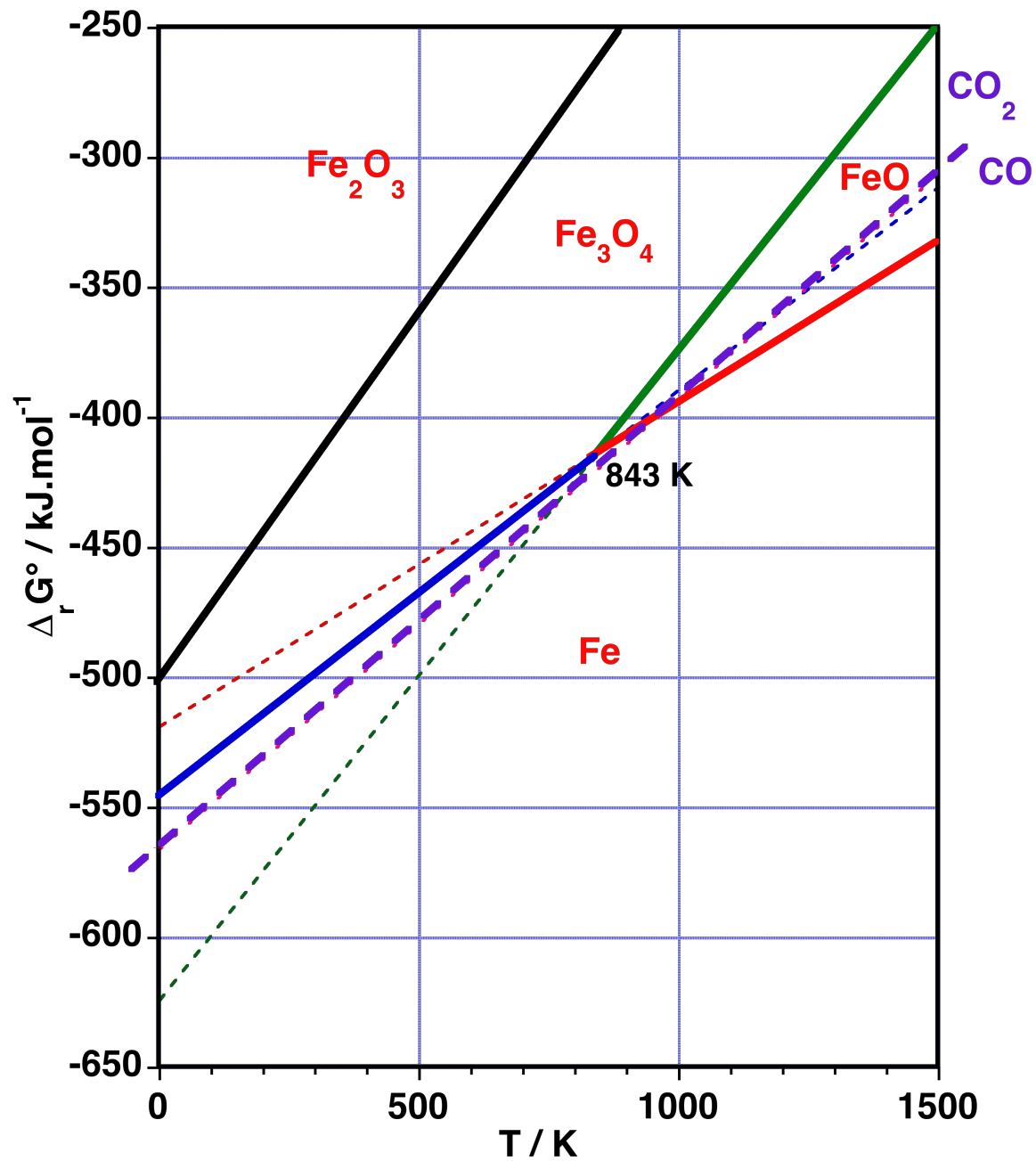


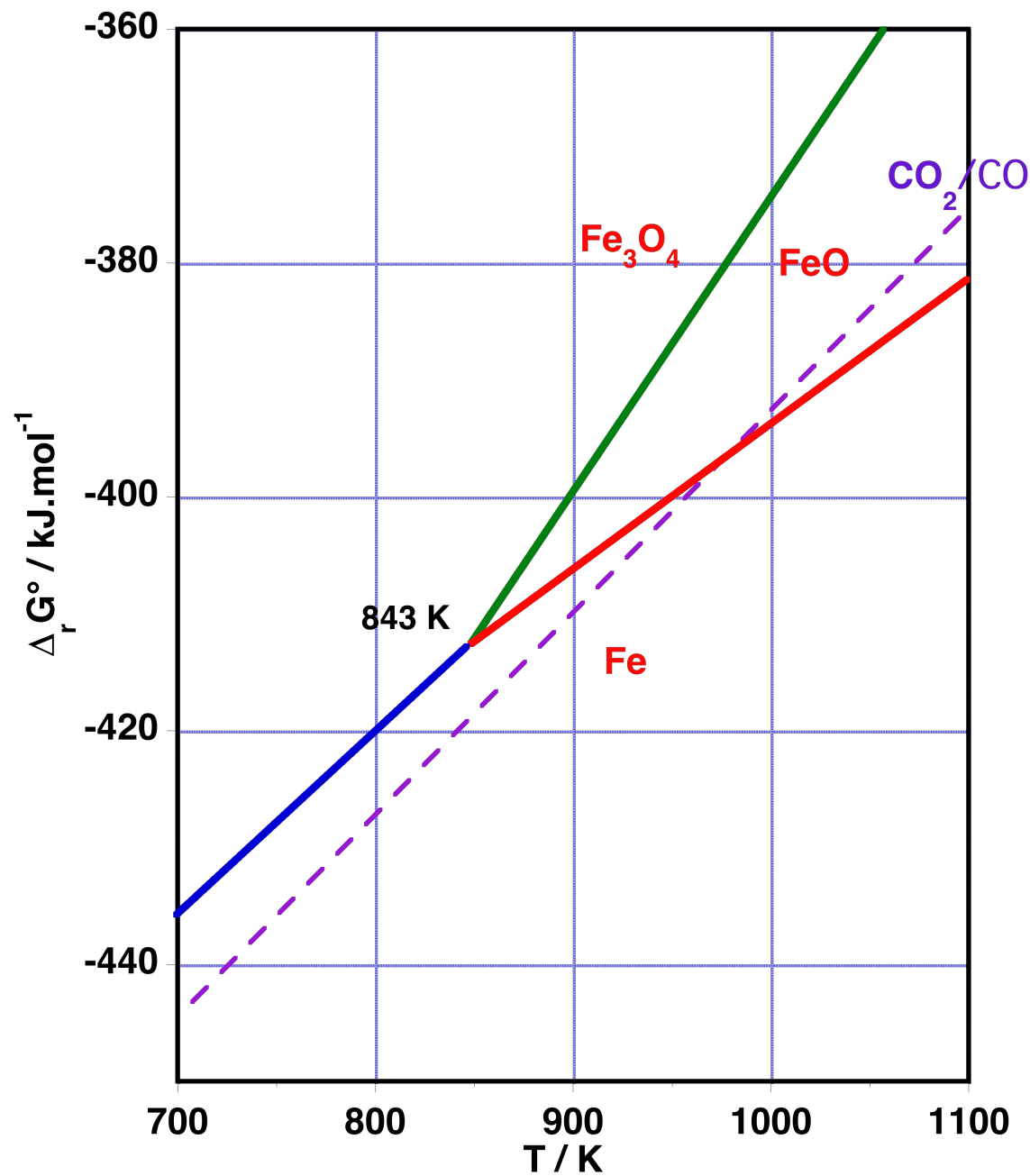
Diagramme d'Ellingham du fer
Domaines de stabilité



Réduction des oxydes de fer par CO



Réduction des oxydes de fer par CO

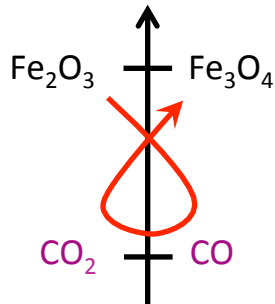


Réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone

Ajoutons sur le diagramme d'Ellingham du fer la droite d'Ellingham du couple CO_2/CO .

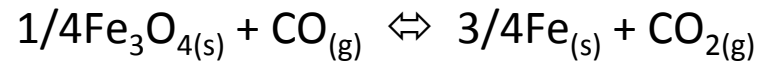
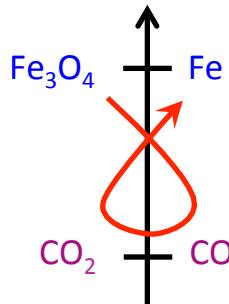
Pour $T < 1000 \text{ K}$ environ :

→ Fe_2O_3 est facilement réduit par CO :



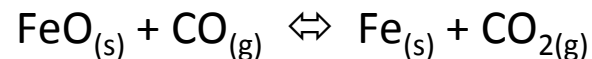
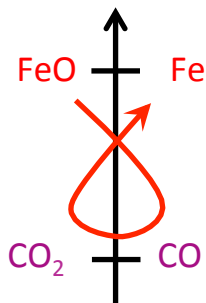
$$v = 4 - 1 + 1 - 3 = 1$$

→ Fe_3O_4 est réduit par CO :



$$v = 4 - 1 + 1 - 3 = 1$$

→ FeO est réduit par CO :



$$v = 4 - 1 + 1 - 3 = 1$$

Equilibres de Chaudron

Equilibres monovariant : si on connaît T , P_{CO} est connue (donnée par $K(T)$).

Pour chaque équilibre on peut donc tracer la courbe $x_{CO} = f(T)$, ce qui constitue le diagramme de Chaudron.



$$\left\{ \begin{array}{l} K(T) = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} \\ x_{CO} + x_{CO_2} = 1 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow x_{CO} = f(T)$$

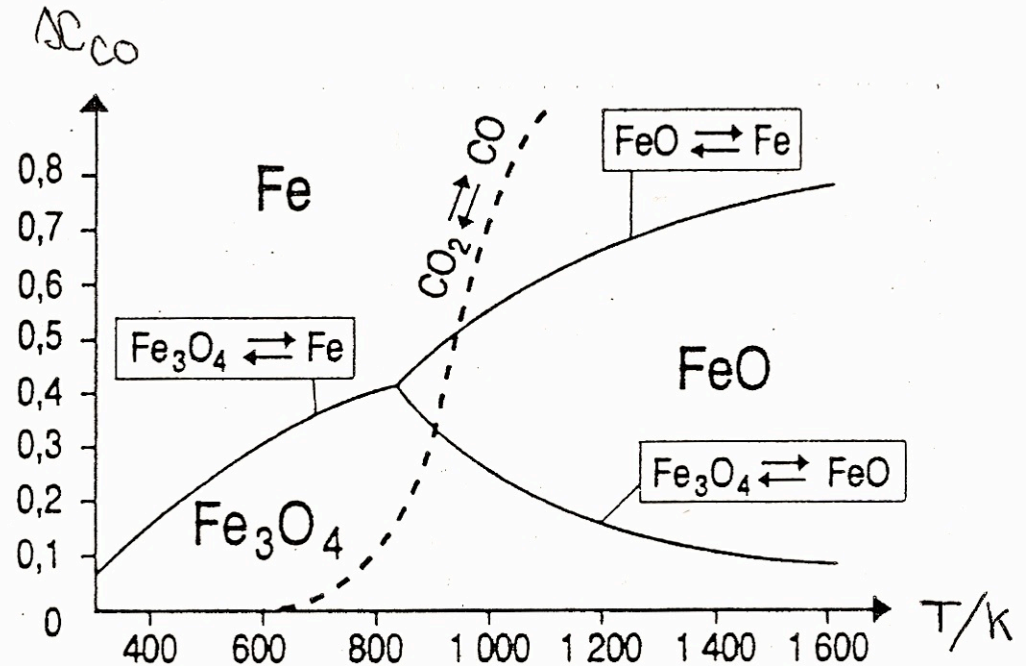
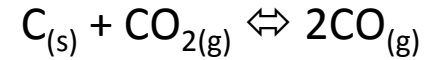


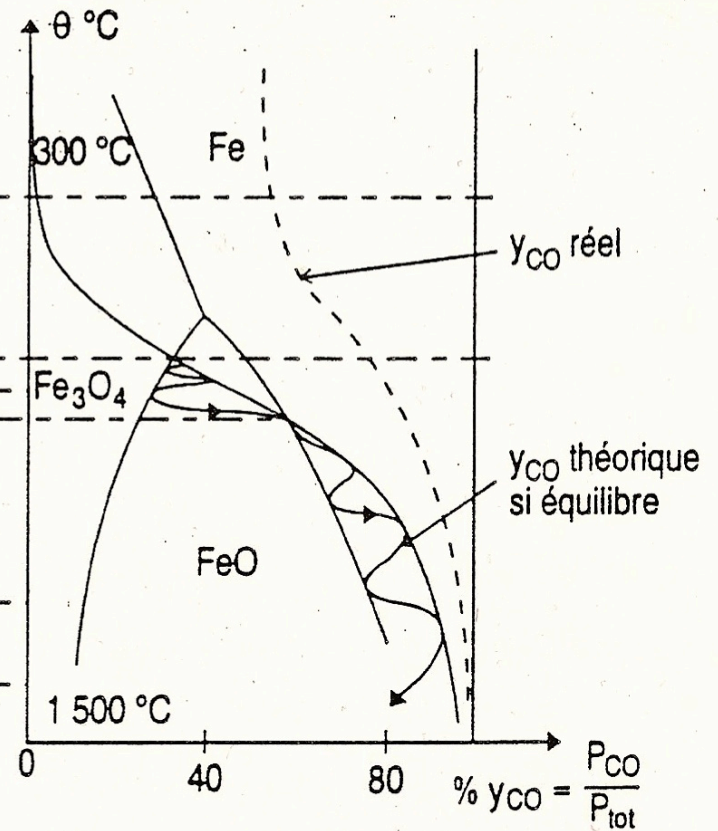
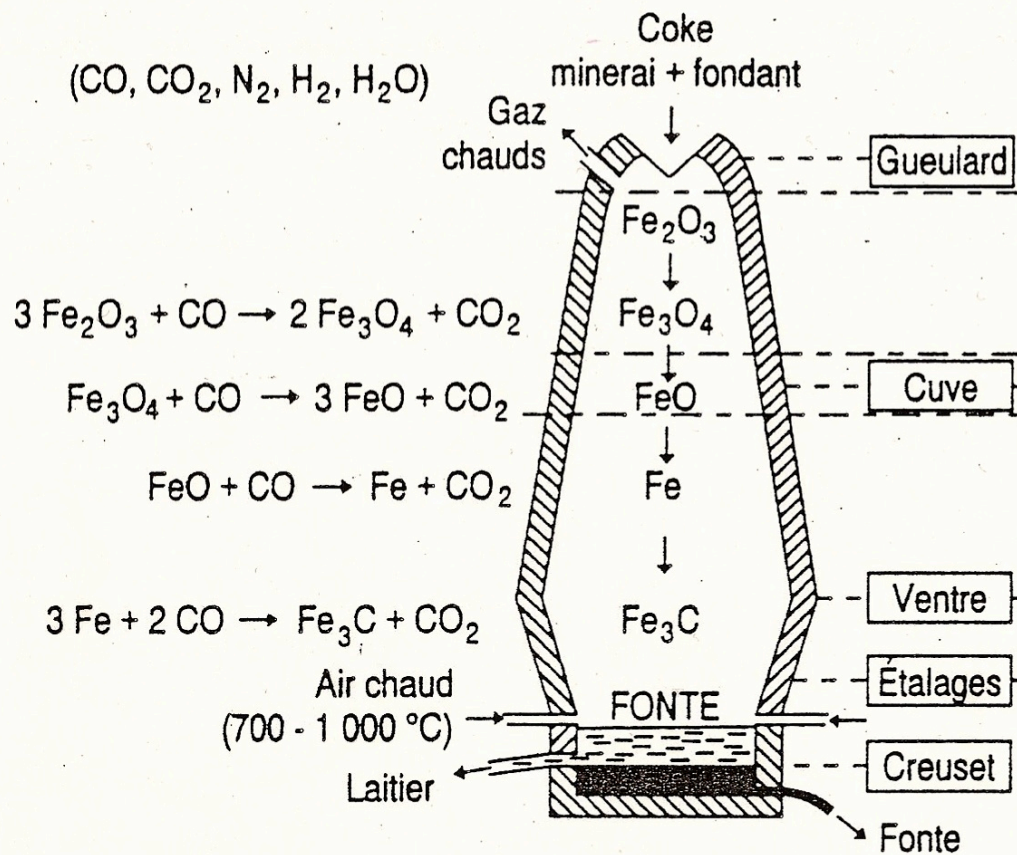
Figure XVII-7

Diagramme de Chaudron des oxydes de fer.

PRINCIPE DU HAUT FOURNEAU



(Uckange, éteint en 1991)



$$V_{intérieure} = 4500\,m^3$$

$$\varnothing \text{ Creuset} = 15\,m$$

$$hauteur = 25\,m$$

$$Production = 10\,000\,t/jour$$

$$1,85\,t \text{ minéral} \rightarrow 1\,t \text{ fonte}$$

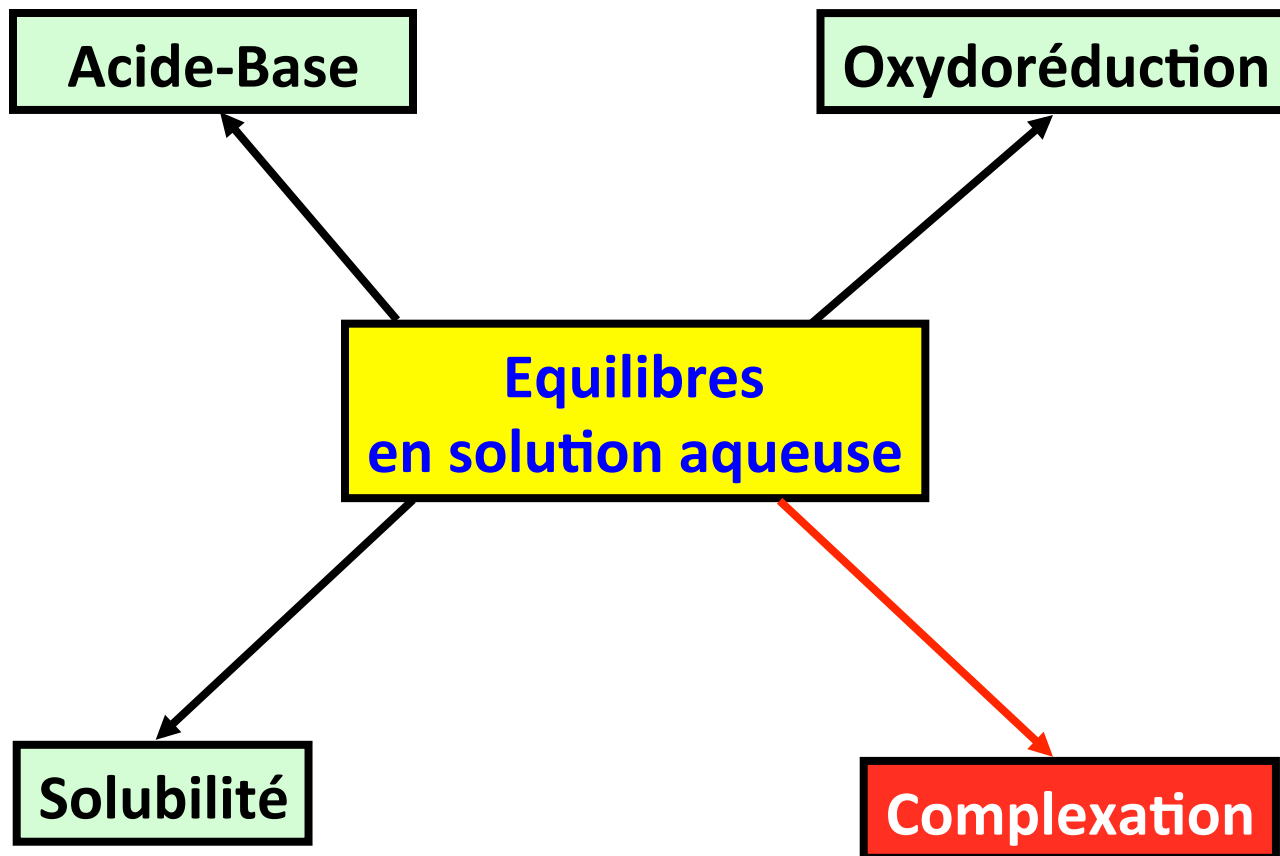
$(54\% Fe)$
 $+ 0,45\,t \text{ coke}$



Dernier haut-fourneau de Lorraine à Gandrange fermé en 2011.

LES COMPLEXES
OU
COMPOSES DE COORDINATION

Théorie du champ cristallin

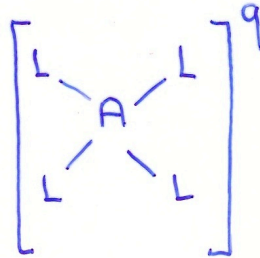


I - Généralités sur les complexes

1 - Définition

RAPPELS :

qu'est-ce qu'un complexe ?



A = atome, cation central
accepteur de doublets d'e
possède des lacunes e
↳ acide de Lewis

(métaux d)

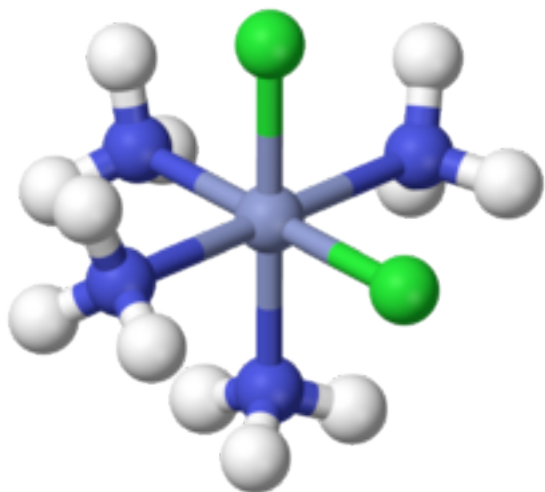
L = Ligand ou coordina
donneur d'e
possède des doublets e
↳ base de Lewis

(H₂O NH₃
Cl⁻ CN⁻...)

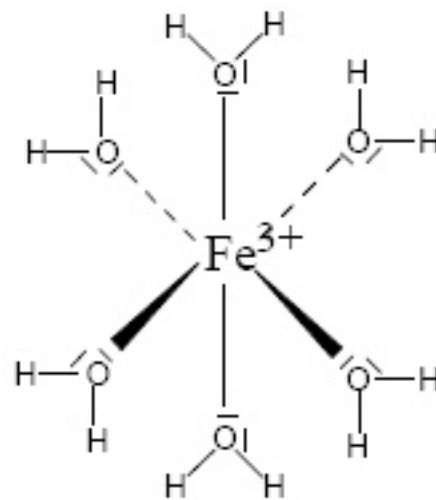
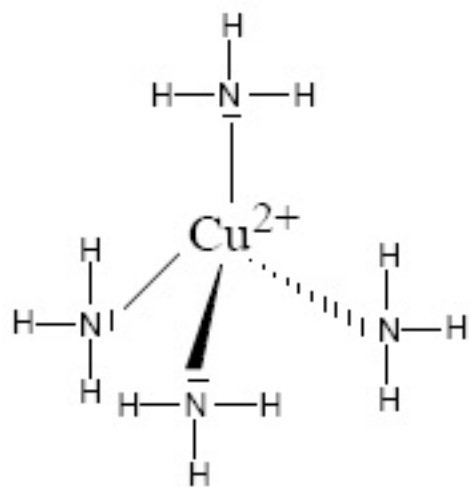
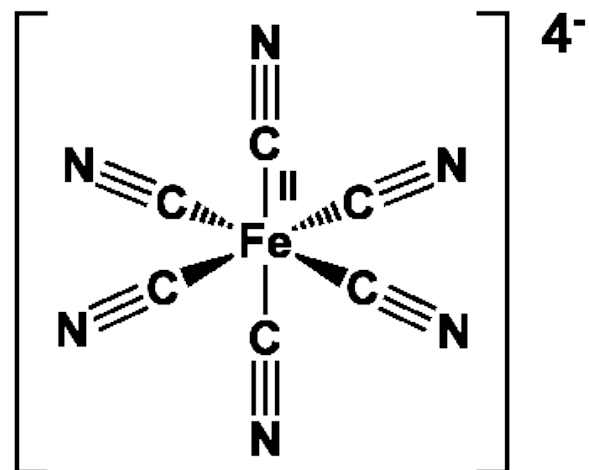
indice de coordination : nbr de liaisons
formées avec A

↳ 4 : tétraédrique ...

↳ 6 : octaédrique ...



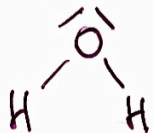
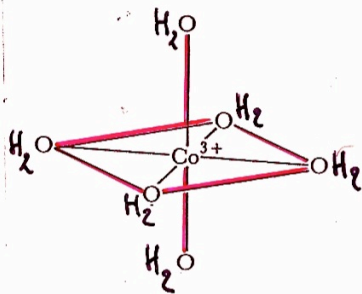
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$



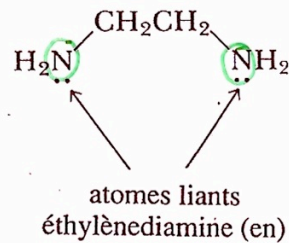
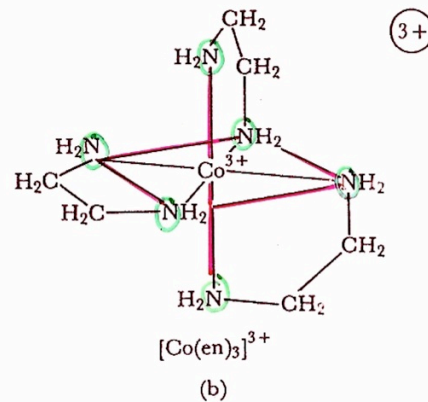
Structures de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

LIGANDS POLYDENTATES

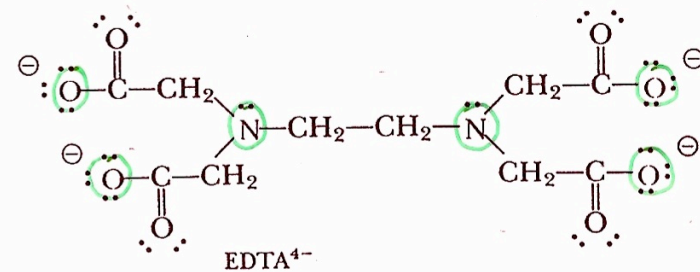
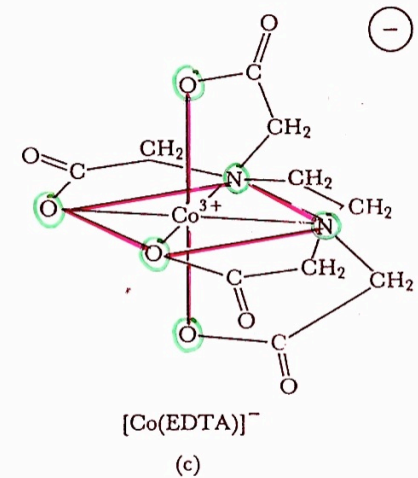
MONO-



BIDENTATE



HEXA-



2 - Nomenclature des complexes

Complexe : Composé de coordination

Atome ou ion central : C

Ligands ou coordinats : L, L' ...

Indice de coordination de C = nombre de liaisons avec les Ligands

A - Ecriture de la formule

[Atome central (ligands anioniques) (ligands neutres) (ligands cationiques)]^{charge}



B – Nomenclature

1) Du complexe

Ligands dans l'ordre alphabétique* atome central (δ)

* indépendamment des préfixes.

δ = état d'oxydation de l'atome central, écrit en chiffres romains.

S'il s'agit d'un anion complexe, il prendra la terminaison "ate", celle-ci étant attribuée à l'atome central : aluminate, ferrate, cobaltate...

2) Des ligands

Il faudra faire des distinctions entre ligands anioniques, neutres et cationiques.

a - Ligands anioniques ou organiques

Ils prennent la terminaison « o »

F^- : fluoro

OH^- : hydroxo

O^{2-} : oxo

NH_2^- : amido

O_2^{2-} : peroxy

NH_2^- : imido

H^- : hydruro

NO_2^- : nitro

CN^- : cyano

NO_3^- : nitrato

SCN^- : thiocyanato-S

CH_3O^- : methoxy

SO_4^{2-} : sulfato

$C_2H_5O^-$: ethoxy

$C_2O_4^{2-}$: oxalato

Remarques :

★ Lorsqu'il y a plusieurs ligands anioniques coordonnés à un atome central dans un composé de coordination, on écrit dans l'ordre suivant les anions (dans la formule) :

H^- ; O^{2-} ; OH^- ; anions simples ; anions polyatomiques ; anions organiques.

★ Les anions dérivés des carbures d'hydrogène reçoivent des noms sans terminaison "o" mais doivent être comptés comme < 0 dans le calcul de la charge.

ex : $\text{K}[\text{Sb Cl}_5 (\text{C}_8\text{H}_5)]$ pentachlorophénylantimoniate (V) de K
 $[\text{Ni} (\text{NO}) (\text{C}_5\text{H}_5)]$ cyclopentadienylnitrosylnickel (I)
 +1 0 -1

b - Ligands constitués par les molécules neutres

Ils conservent en général leur nom usuel, sauf :

H₂O : aqua (1)

NH₃ : ammine (2)

CO : carbonyl

CS : thiocarbonyl

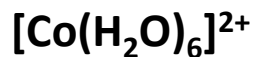
NO : nitrosyl

NS : thionitrosyl

c - Ligands cationiques

Les cations gardent leur nom.

d - Utilisation des préfixes liés aux nombre de ligands



ion hexaquacobalt (II)



ion tétrachlorocobaltate (II)

- di, tri, tétra, penta, hexa, octa, ennéa, déca, dodéca
- bis, tris, tetrakis pour les ligands compliqués (ex : orga)
que l'on place alors entre parenthèses après le préfixe.

3 – Géométrie des complexes

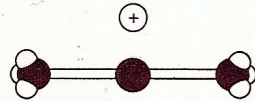


Figure 28.8 Dans l'ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (aq), les deux atomes d'azote ainsi que l'atome d'argent sont colinéaires.

$m=2$
LINEAIRE

n = indice de coordination

$m=4$
TETRAEDRE

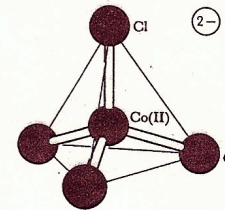


Figure 28.7 L'ion bleu $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (aq) est tétraédrique.

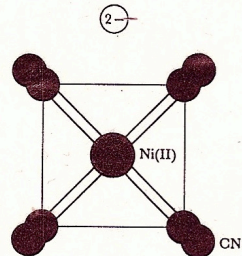


Figure 28.6 L'ion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (aq) est quadrangulaire plan.

$m=4$
PLAN CARRE

$m=6$
OCTAEDRE

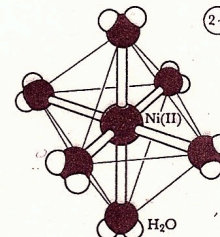


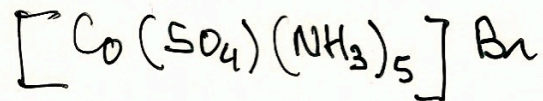
Figure 28.4 Structure octaédrique de l'ion complexe vert $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Les six liaisons nickel-oxygène sont toutes équivalentes.

4 – Isomérisation dans les complexes

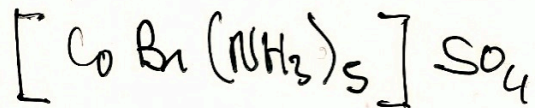
a – Isomérisation de constitution (ou de structure)

⇒ même formule brute
édifice complexe différent

Ex:

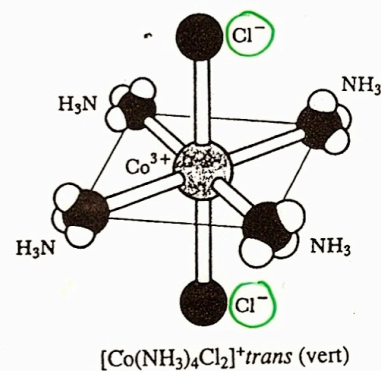
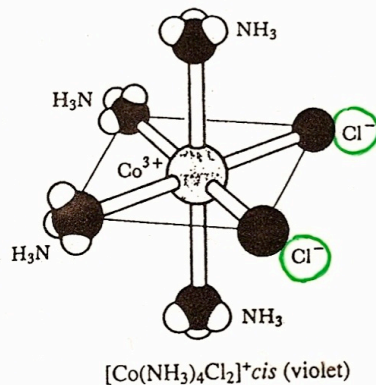
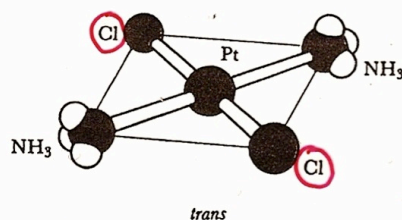
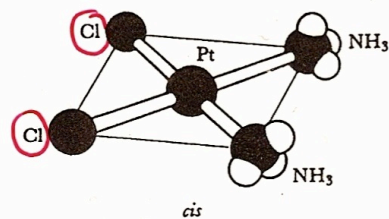


Bromure de pentammine
sulfate cobalt (III)

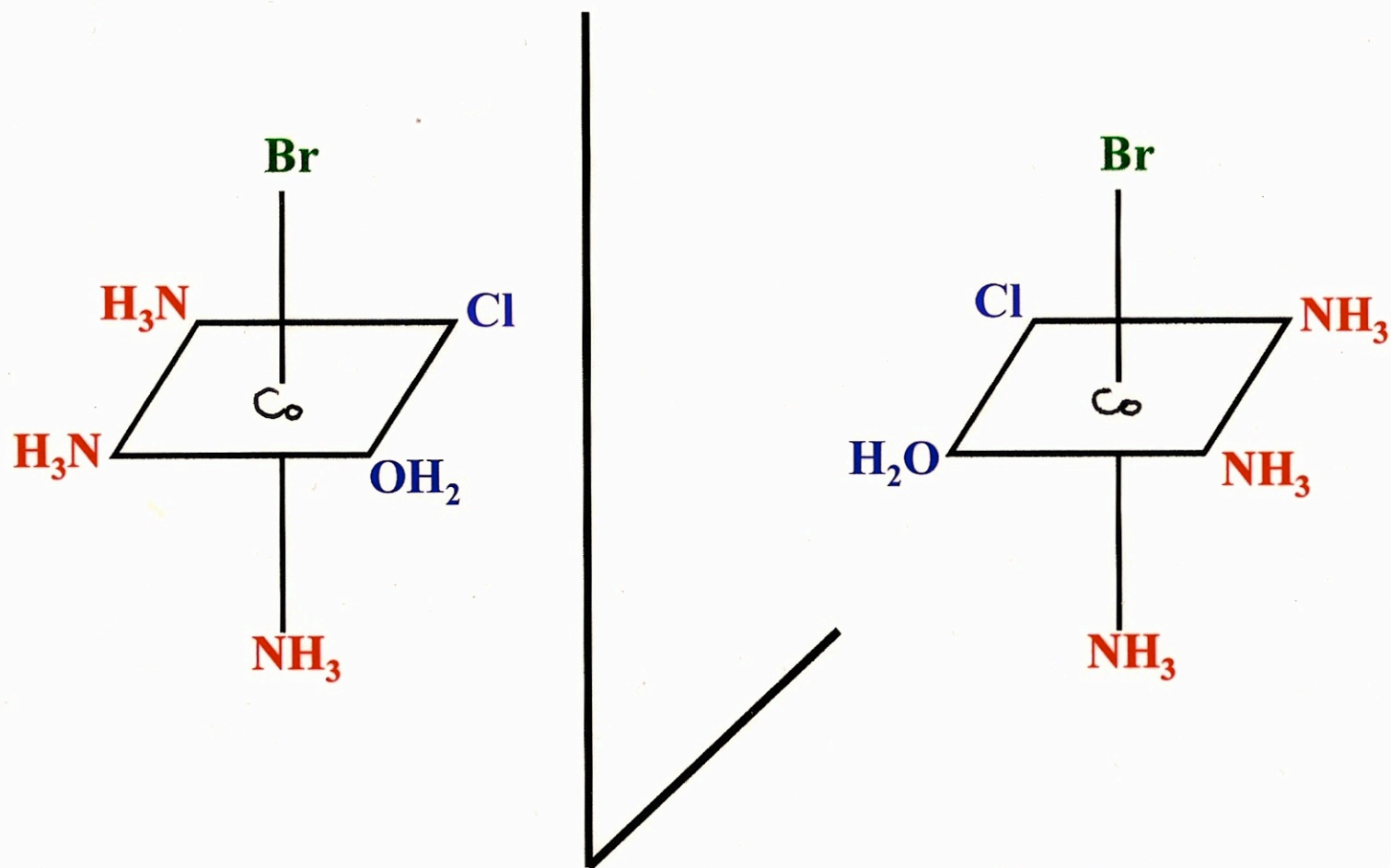


Sulfate de pentammine
bromure cobalt (III)

b - Isomérisation de position ou Cis-Trans dans les complexes



ISOMERIE OPTIQUE



Ni plan, ni centre de symétrie

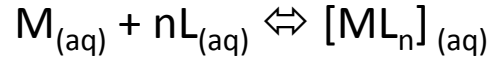


molécules chirales

II – Aspect thermodynamique

1 – Constante d'équilibre de complexation

Réaction de formation d'un complexe en solution aqueuse :



Constante d'équilibre de formation :

$$K_{(T)} = K_F = \frac{[[ML_n]]C_o^n}{[M][L]^n}$$

appelée aussi constante de complexation.

On définit aussi une constante de dissociation du complexe correspondant à l'équilibre :



$$K_D = \frac{[M][L]^n}{[[ML_n]]C_o^n} = \frac{1}{K_F}$$

Plus K_F est grand, plus K_D est petit et plus le complexe est stable du point de vue thermodynamique.

2 – Diagramme de prédominance



$$K_D = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]C_o^n}$$

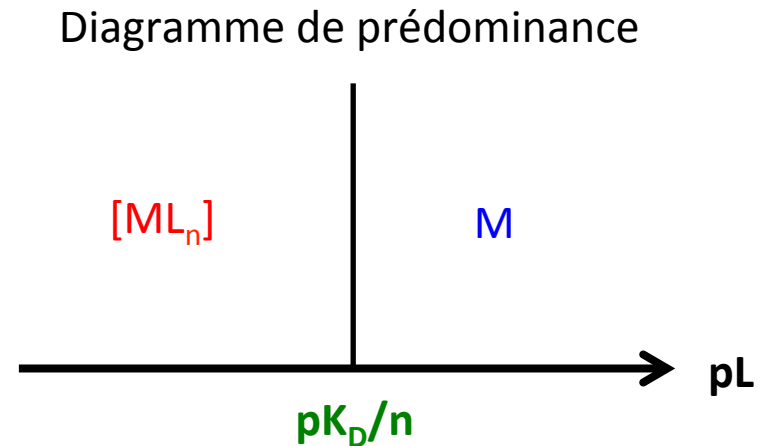
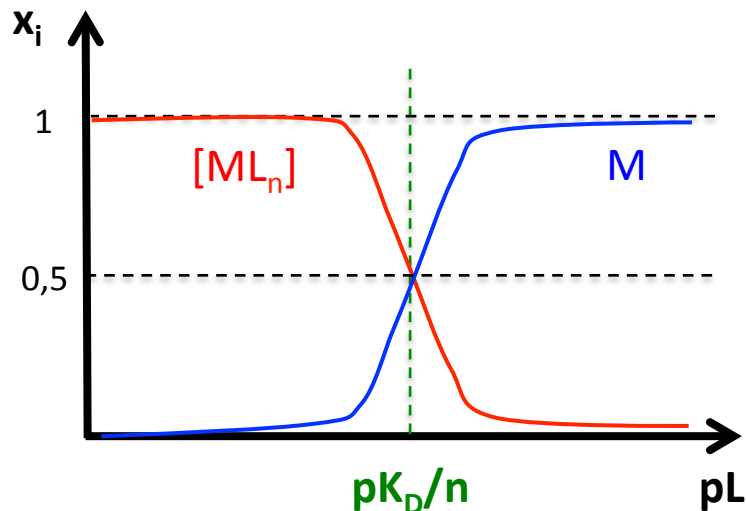
$$pK_D = -\log_{10} \left(\frac{[M]}{[ML_n]} \right) - n \log_{10} \left(\frac{[L]}{C_o} \right)$$

$$\log_{10} \left(\frac{[M]}{[ML_n]} \right) = -pK_D + npL$$

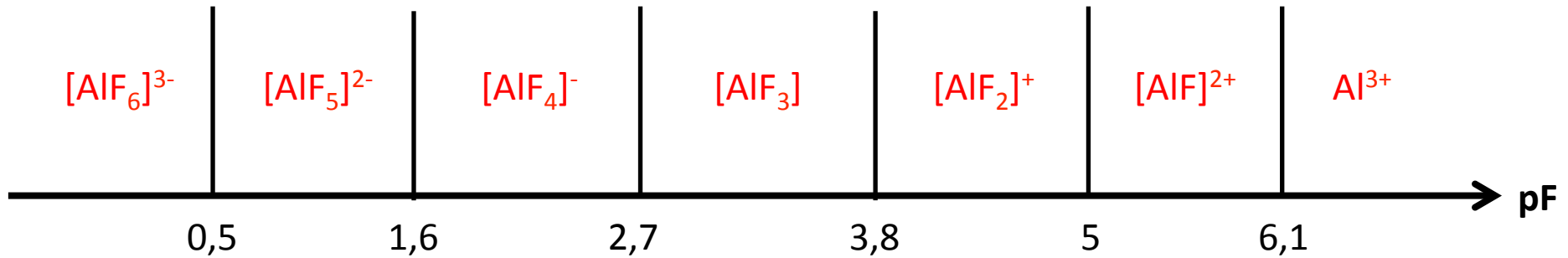
Si $[M] = [ML_n] \rightarrow pL = pK_D/n$ Autant de métal que de complexe

Si $[M] > [ML_n] \rightarrow pL > pK_D/n$ le métal est l'espèce majoritaire

Si $[M] < [ML_n] \rightarrow pL < pK_D/n$ Le complexe est l'espèce majoritaire



Exemple : Complexation de Al^{3+} par F^-



Si on ajoute progressivement des F^- à une solution de Al^{3+} , on forme successivement tous les complexes de $[\text{AlF}]^{2+}$ à $[\text{AlF}_6]^{3-}$.

Réciproquement, si des Al^{3+} sont ajoutés à une solution de F^- on obtiendra successivement tous les complexes mais dans l'ordre inverse, de $[\text{AlF}_6]^{3-}$ à $[\text{AlF}]^{2+}$.

III - Théorie du champ cristallin

1 – Configuration électronique des métaux de transition

La configuration électronique et d'autres caractéristiques
des métaux de transition de la première rangée

| | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|
| Configuration électronique | | | | | | | | | |
| M | $4s^23d^1$ | $4s^23d^2$ | $4s^23d^3$ | $4s^13d^5$ | $4s^23d^5$ | $4s^23d^6$ | $4s^23d^7$ | $4s^23d^8$ | $4s^13d^{10}$ |
| M^{2+} | — | $3d^2$ | $3d^3$ | $3d^4$ | $3d^5$ | $3d^6$ | $3d^7$ | $3d^8$ | $3d^9$ |
| M^{3+} | [Ar] | $3d^1$ | $3d^2$ | $3d^3$ | $3d^4$ | $3d^5$ | $3d^6$ | $3d^7$ | $3d^8$ |
| Électronégativité | 1,3 | 1,5 | 1,6 | 1,6 | 1,5 | 1,8 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |
| Énergie d'ionisation (kJ/mol) | | | | | | | | | |
| Première | 631 | 658 | 650 | 652 | 717 | 759 | 760 | 736 | 745 |
| Deuxième | 1235 | 1309 | 1413 | 1591 | 1509 | 1561 | 1645 | 1751 | 1958 |
| Troisième | 2389 | 2650 | 2828 | 2986 | 3250 | 2956 | 3231 | 3393 | 3578 |
| Rayon (pm) | | | | | | | | | |
| M | 162 | 147 | 134 | 130 | 135 | 126 | 125 | 124 | 128 |
| M^{2+} | — | 90 | 88 | 85 | 80 | 77 | 75 | 69 | 72 |
| M^{3+} | 81 | 77 | 74 | 64 | 66 | 60 | 64 | — | — |

Les métaux de transition

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|--|--------------------------------------|---------------------------------------|---|--|---|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--|---------------------------------------|------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 0,1 H Hydrogène | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 4,0 He Hélium | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 6,9 Li Lithium | 4 9,0 Be Béryllium | | | | | | | | | | | | | | | | | 5 10,8 B Bore | 6 12,0 C Carbone | 7 14,0 N Azote | 8 16,0 O Oxygène | 9 19,0 F Fluor | 10 20,2 Ne Néon | | | | | | | | | |
| 11 23,0 Na Sodium | 12 24,3 Mg Magnésium | | | | | | | | | | | | | | | | | 13 27,0 Al Aluminium | 14 28,1 Si Silicium | 15 31,0 P Phosphore | 16 32,1 S Soufre | 17 35,5 Cl Chlore | 18 39,9 Ar Argon | | | | | | | | | |
| 19 39,1 K Potassium | 20 40,1 Ca Calcium | 21 45,0 Sc Scandium | 22 47,9 Ti Titane | 23 50,9 V Vanadium | 24 52,0 Cr Chrome | 25 52,9 Mn Manganèse | 26 55,8 Fe Titane | 27 58,9 Co Cobalt | 28 63,5 Ni Nickel | 29 65,5 Cu Cuivre | 30 63,5 Zn Zinc | 31 69,7 Ga Gallium | 32 72,6 Ge Germanium | 33 74,9 As Arsenic | 34 79,0 Se Sélénium | 35 79,9 Br Brome | 36 83,8 Kr Krypton | | | | | | | | | | | | | | | |
| 37 85,5 Rb Rubidium | 38 87,6 Sr Strontium | 39 88,9 Y Yttrium | 40 91,2 Zr Zirconium | 41 92,9 Nb Niobium | 42 95,9 Mo Molybdène | 43 99 Tc Technétium | 44 101,1 Ru Ruthénium | 45 102,9 Rh Rhodium | 46 106,4 Pd Palladium | 47 107,9 Ag Argent | 48 112,4 Cd Cadmium | 49 114,8 In Indium | 50 118,7 Sn Étain | 51 121,8 Sb Antimoine | 52 127,6 Te Tellure | 53 166,9 I Iode | 54 131,3 Xe Xénon | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 132,9 Cs Césium | 56 137,3 Ba Baryum | | 72 178,5 Hf Hafnium | 73 180,9 Ta Tantale | 74 183,9 W Tungstène | 75 186,2 Re Rhénium | 76 190,2 Os Osmium | 77 192,2 Ir Iridium | 78 195,1 Pt Platine | 79 197,0 Au Or | 80 200,6 Hg Mercure | 81 204,4 Tl Thallium | 82 207,2 Pb Plomb | 83 209,0 Bi Bismuth | 84 210 Po Polonium | 85 210 At Astate | 86 222 Fr Francium | | | | | | | | | | | | | | | |
| 87 223 Fr Francium | 88 226 Ra Radium | | 104 261 Rf Rutherfordium | 105 262 Db Dubnium | 106 266 Sg Seaborgium | 107 264 Bh Bohrium | 108 269 Hs Hassium | 109 268 Mt Meitnerium | 110 271 Ds Darmstadtium | 111 272 Rg Roentgenium | 112 285 Uub Ununbium | 113 284 Uut Ununtrium | 114 289 Uuq Ununquadium | 115 288 Uup Ununhexium | 116 292 Uuh Ununpentium | 117 Uus Ununseptium | 118 Uuo Ununoctium | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 57 138,9 La Lanthane | 58 140,1 Ce Cérium | 59 140,9 Pr Praséodyme | 60 144,2 Nd Néodyme | 61 145 Pm Prométhium | 62 150,4 Sm Samarium | 63 152,0 Eu Europium | 64 157,3 Gd Gadolinium | 65 158,9 Tb Terbium | 66 162,9 Dy Dysprosium | 67 164,9 Ho Holmium | 68 167,3 Er Erbium | 69 168,9 Tm Thulium | 70 173,0 Yb Ytterbium | 71 175,0 Lu Lutétium |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 89 227 Ac Actinium | 90 232 Th Thorium | 91 231 Pa Protactinium | 92 238 U Uranium | 93 237 Np Neptunium | 94 244 Pu Plutonium | 95 243 Am Américium | 96 247 Cm Curium | 97 247 Bk Berkélium | 98 251 Cf Californium | 99 254 Es Einsteinium | 100 253 Fm Fermium | 101 256 Md Mendélévium | 102 254 No Nobélium | 103 257 Lw Lawrencium |

Numéro atomique

Masse atomique

Symbole atomique

Nom

« bloc d »

Numéro atomique

Masse atomique

Symbole atomique

Nom

« bloc d »

LES 5 ORBITALES "d"

$$d \Rightarrow l=2 \quad m = -2 \quad \Delta = \pm 1/2$$

$$-1 \quad "$$

$$0 \quad "$$

$$1 \quad "$$

$$2 \quad "$$

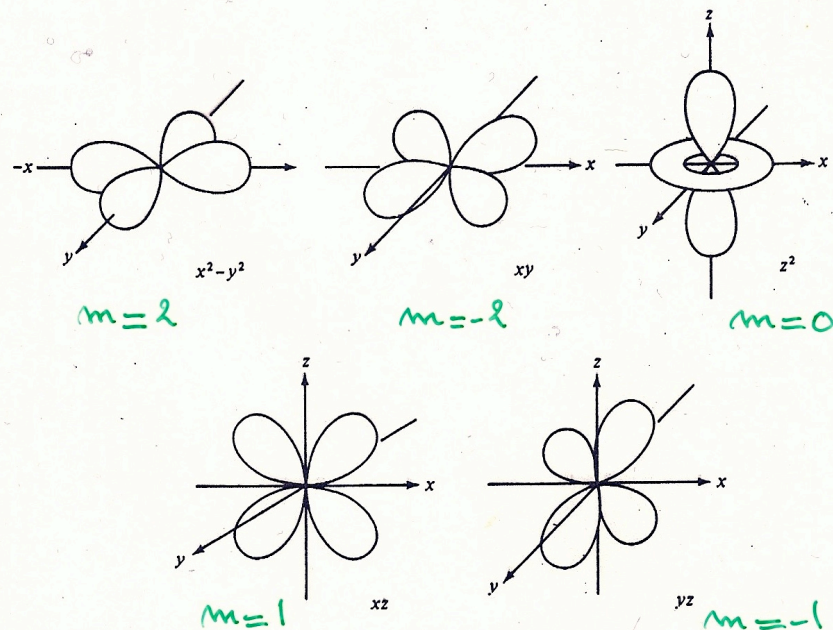
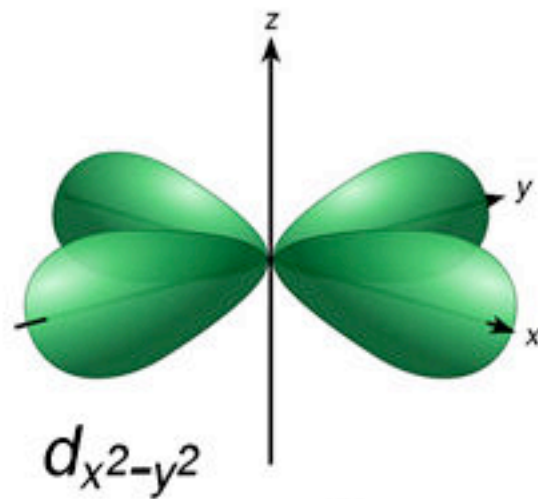
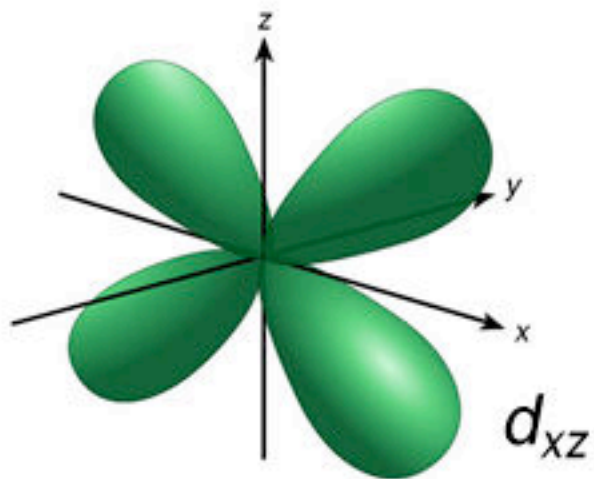
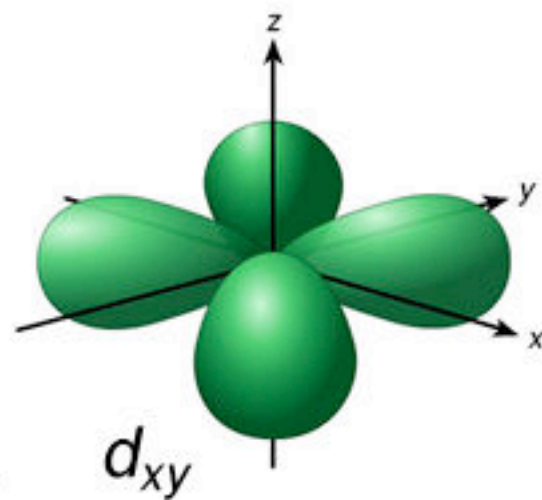
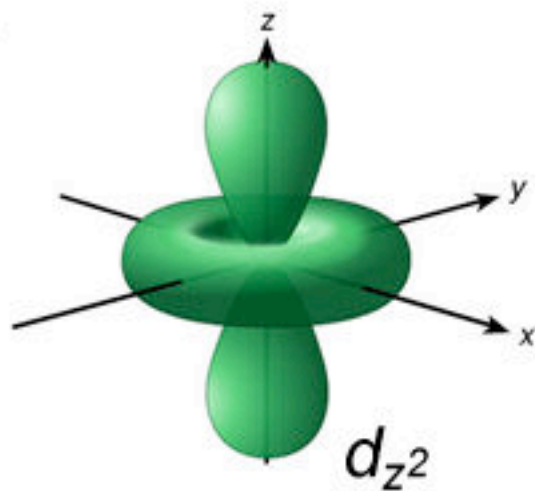
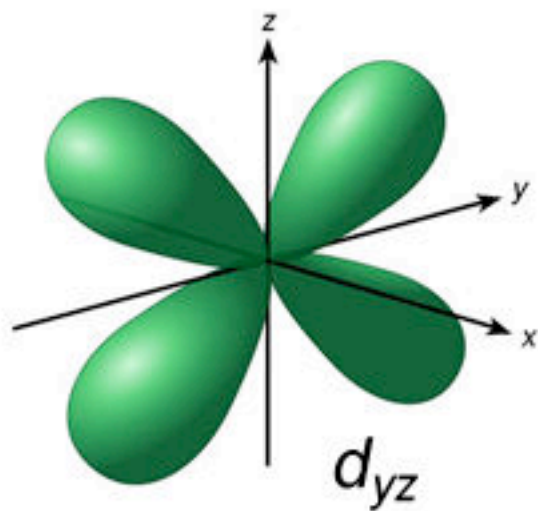
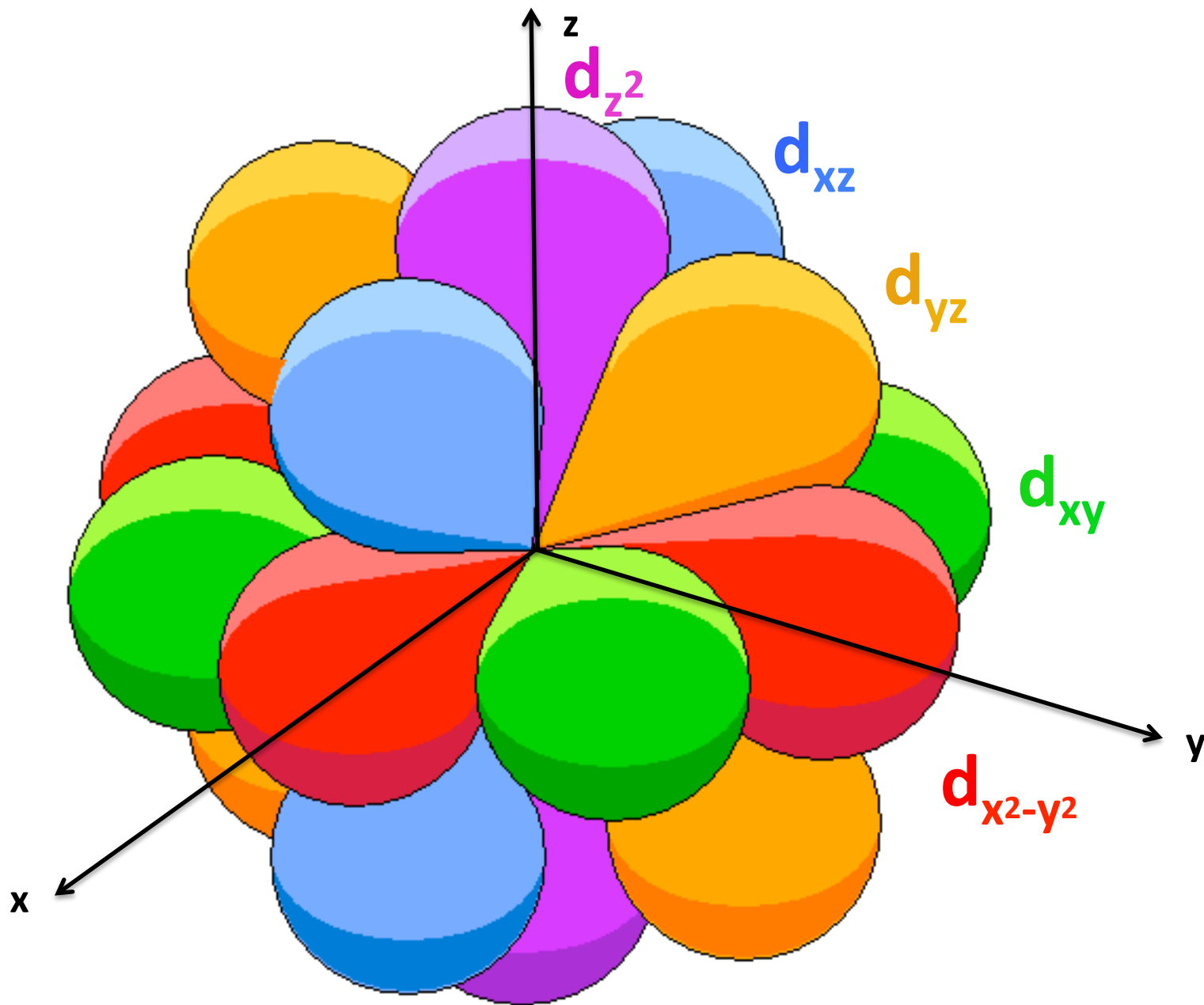


Fig.11.3. Disposition spatiale des cinq orbitales d





2 – Principe de la théorie

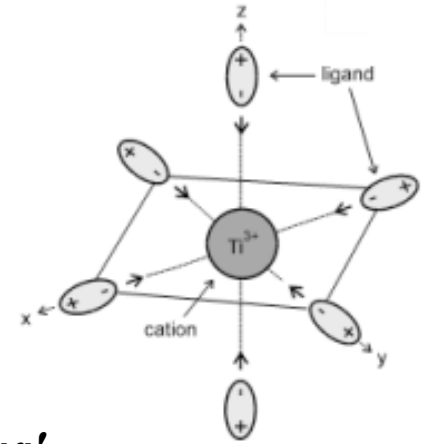
(Hans Bethe (1929) and Van Vleck (1935))

- Liaisons entre métal central et ligands considérées ioniques :

ligands : charges ponctuelles négatives

métal : charge ponctuelle positive

interaction électrostatique entre métal et ligand



$$E = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

- Deux types d'interactions électrostatiques :

attractives entre noyau du métal et électrons libres des ligands

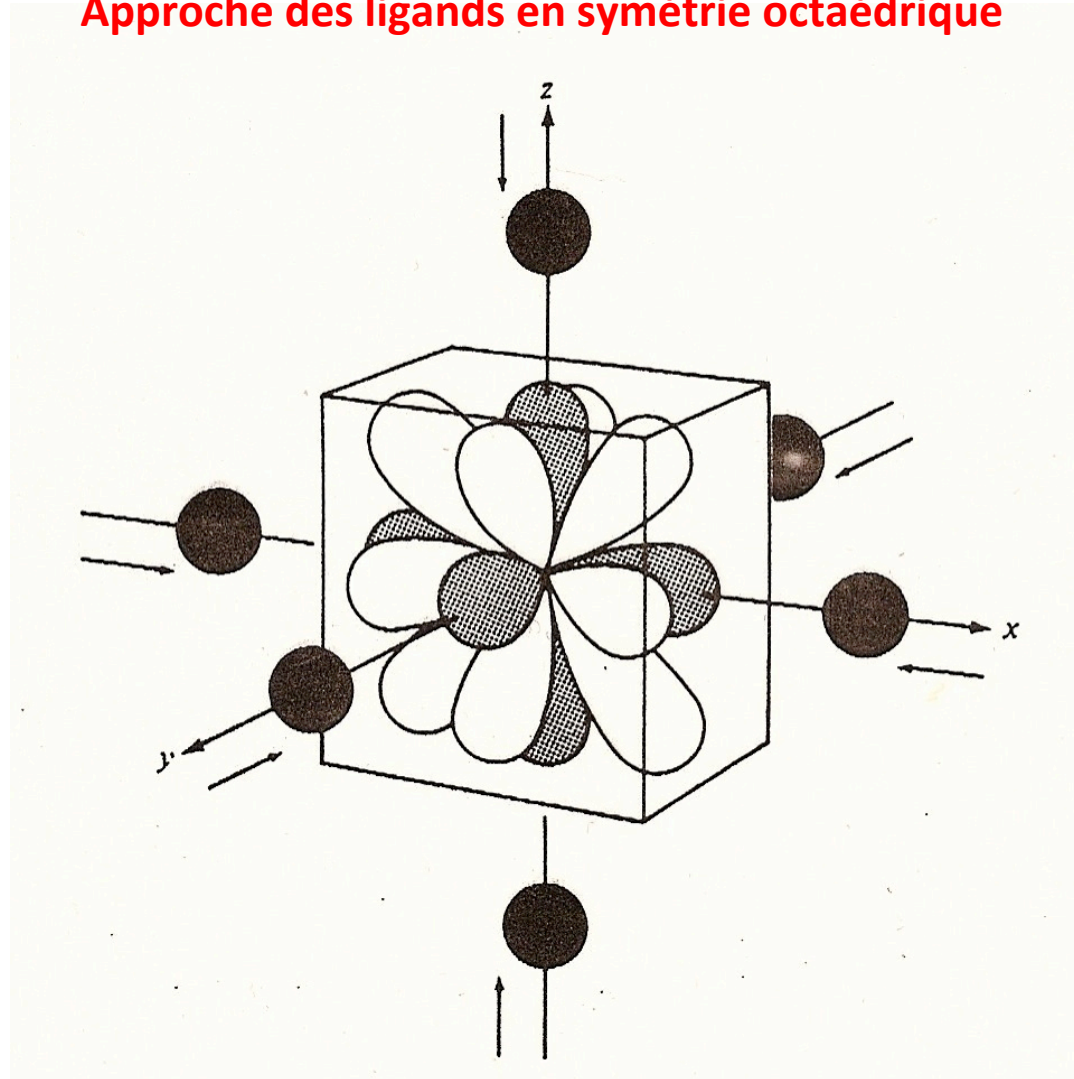
répulsives entre électrons libres des ligands et électrons d externes du métal

Bien que cette théorie repose sur l'hypothèse d'une liaison ionique (ce qui n'est pas le cas) elle permet d'expliquer plusieurs propriétés importantes des complexes de façon relativement simples comme :

- les propriétés optiques,
- les propriétés magnétiques.

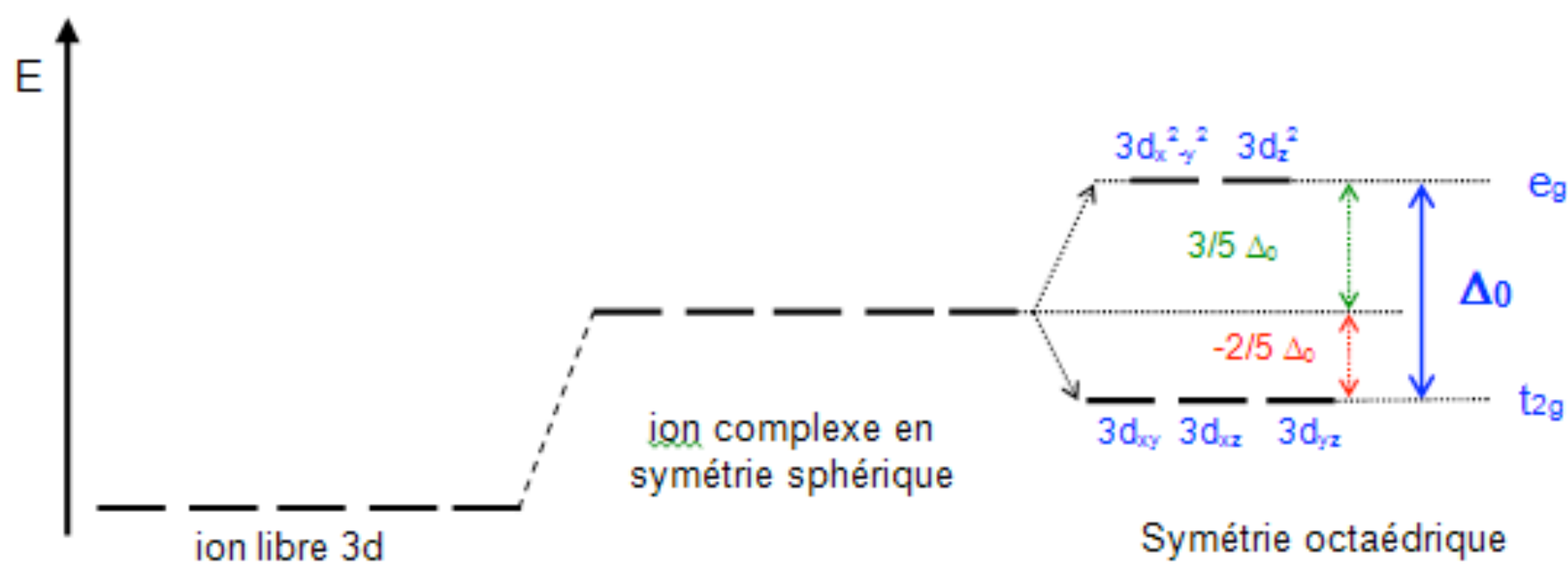
3 – Complexe à symétrie octaédrique

Approche des ligands en symétrie octaédrique



d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont les orbitales les plus perturbées

Levée de dégénérescence des orbitales d lors de l'approche des ligands en symétrie octaédrique



Δ_o = énergie de dédoublement du champ cristallin

$$\Delta_o = E_{eg} - E_{t2g}$$

Différence d'énergie entre les deux niveaux : (Règle du barycentre)

Considérons que toutes les orbitales d sont entièrement remplies : 10 électrons.

Des orbitales voient leur énergie augmenter, d'autres voient leur énergie diminuer mais l'énergie totale est conservée.

$$10W_o = 6(W_o - \Delta_t) + 4(W_o + \Delta_e)$$

$$0 = -6\Delta_t + 4\Delta_e$$

$$\Delta_o = \Delta_t + \Delta_e$$

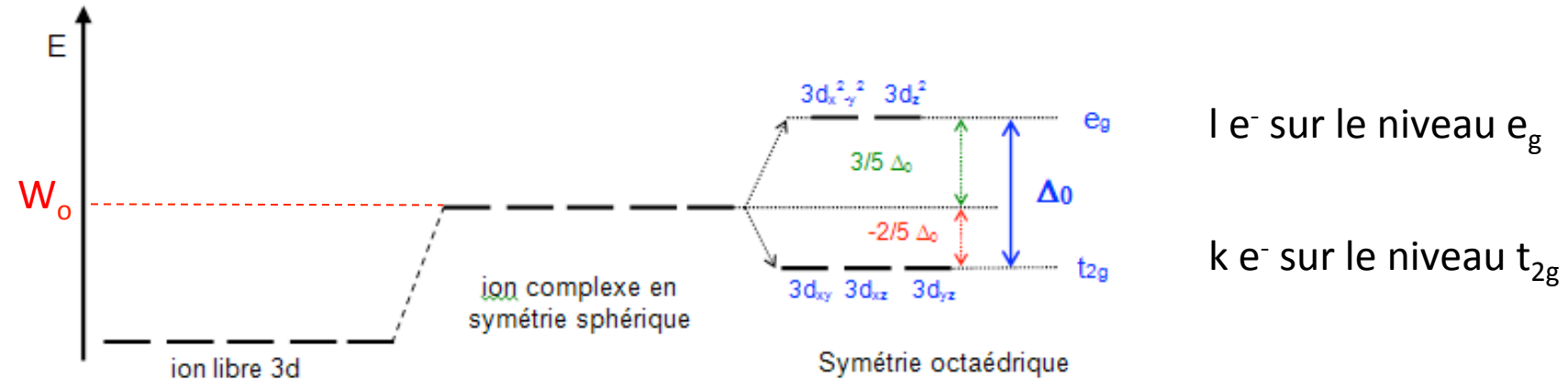
$$\Delta_e = 3/5\Delta_o$$

$$\Delta_t = 2/5\Delta_o$$

La valeur de Δ_o dépend de la nature du métal central et de celle des ligands.

Energie de stabilisation du champ cristallin

Gain ou perte d'énergie du métal en symétrie donnée par rapport à la symétrie sphérique. Dépend de la géométrie, du nombre d'électron et de l'appariement des électrons.



W_s = énergie de stabilisation du champ cristallin

$$W_s = (k+l)W_o - (kE_{t_{2g}} + lE_{e_g}) + pE_{app}$$

$$W_s = (k + l)W_o - (kW_o - 2/5k\Delta_o + lW_o + 3/5l\Delta_o) + pE_{app}$$

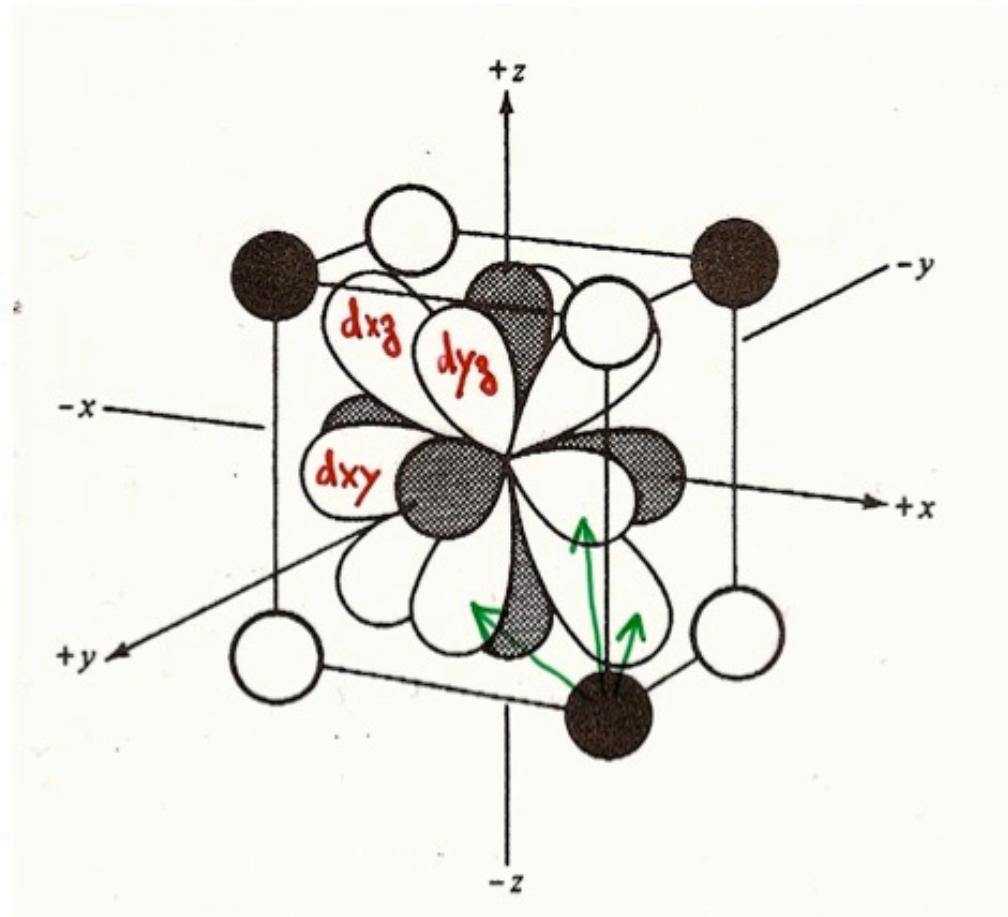
E_{app} = énergie d'appariement de deux électrons

p : nombre de paires d'électrons appariés

$$W_s = \frac{\Delta_o}{5} (2k - 3l) + pE_{app}$$

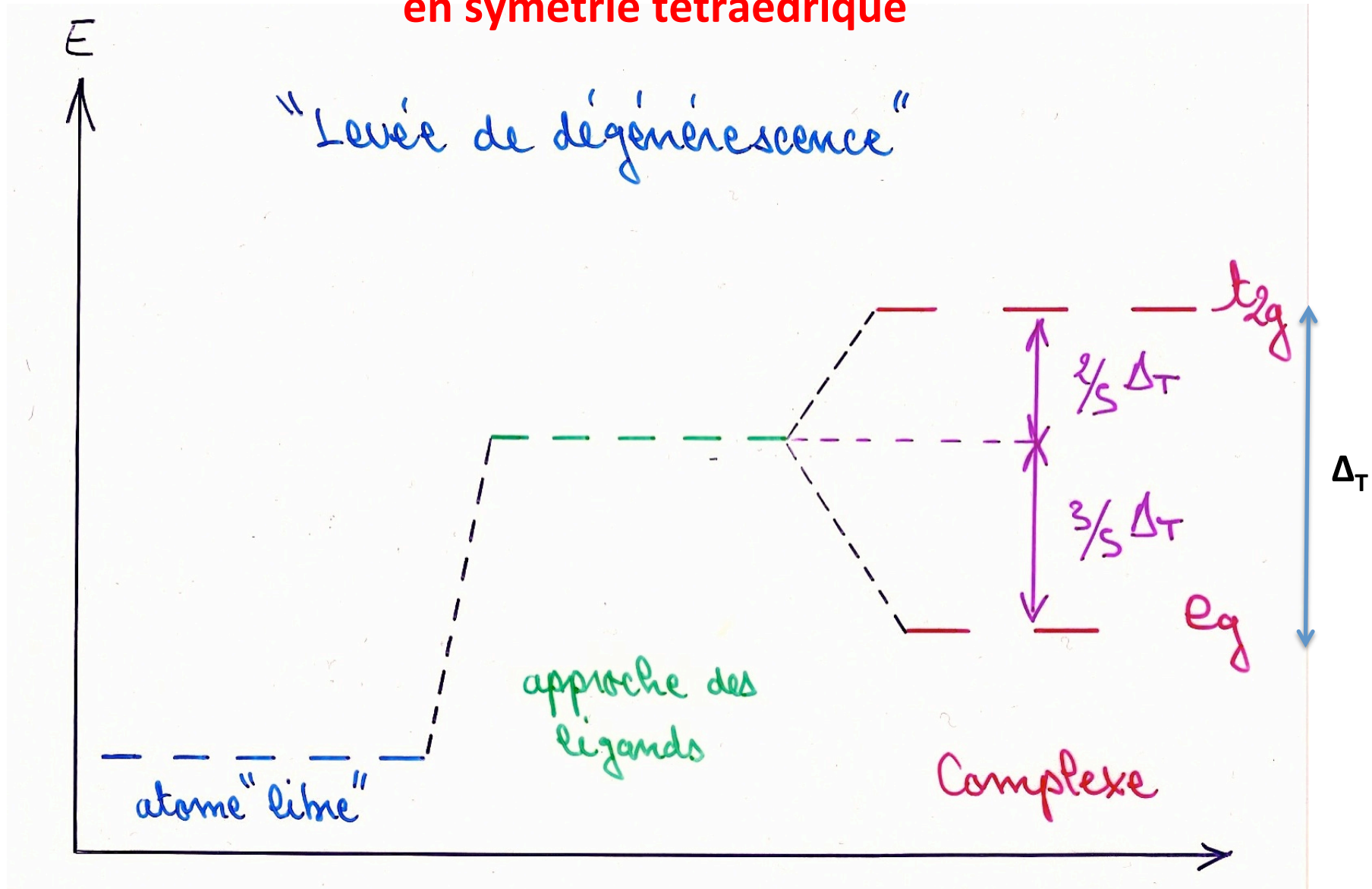
4 – Complexe à symétrie tétraédrique

Approche des ligands en symétrie tétraédrique

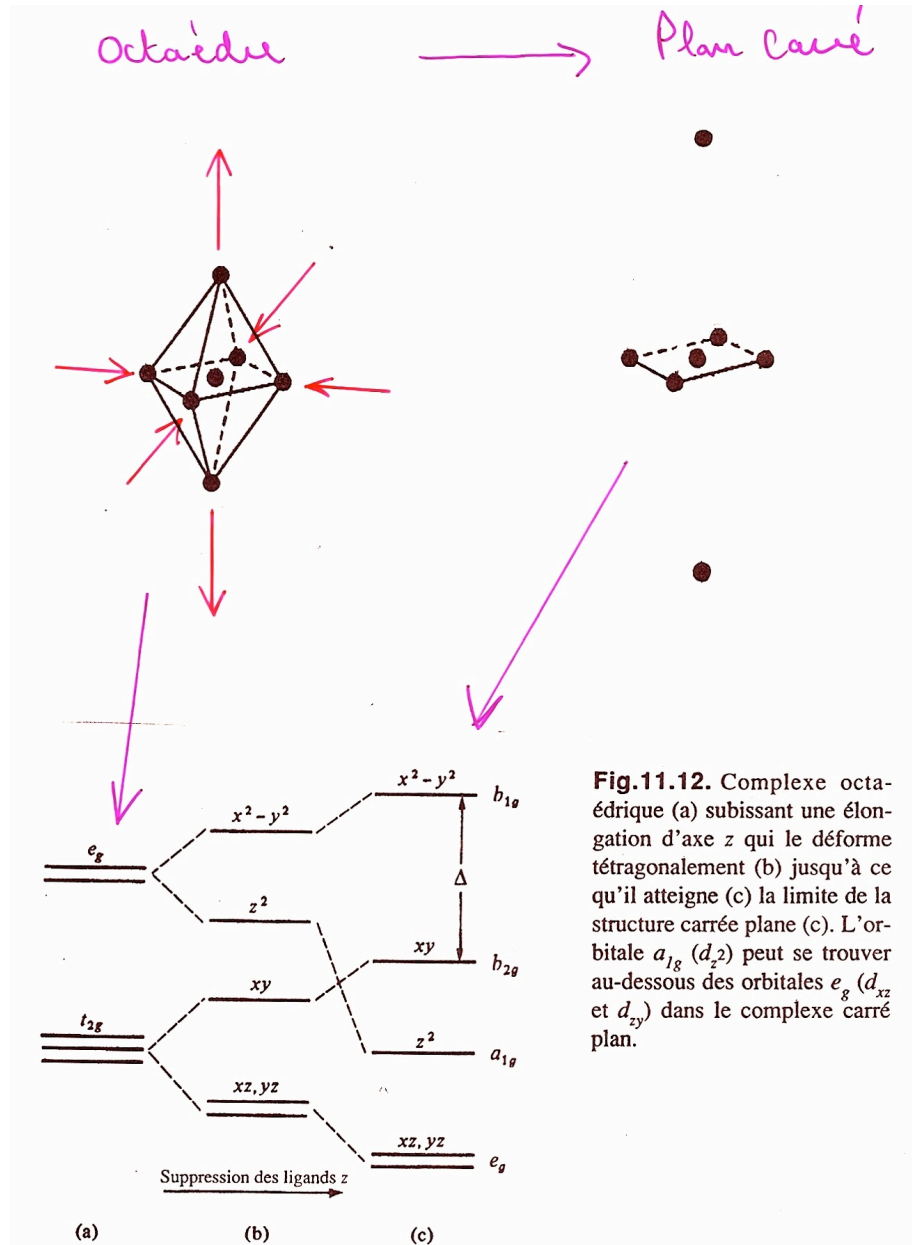


d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont les orbitales les plus perturbées

Levée de dégénérescence des orbitales d lors de l'approche des ligands en symétrie tétraédrique



5 – Complexe à symétrie « plan carré »



6 – Applications

a – Propriétés spectrales

Les complexes sont des composés généralement colorés. Le fait qu'ils soient colorés signifie que dans le domaine spectral du visible ils ne réfléchissent que certains rayonnements, les autres étant absorbés par le complexe.

Un complexe possède la couleur du rayonnement qu'il n'absorbe pas, autrement dit la couleur complémentaire du rayonnement qu'il absorbe.

La couleur perçue à l'œil est celle de la lumière transmise, pas celle de la lumière absorbée.

Le Triangle des Couleurs - Synthèse soustractive (absorption)

Lumière blanche moins certaines couleurs

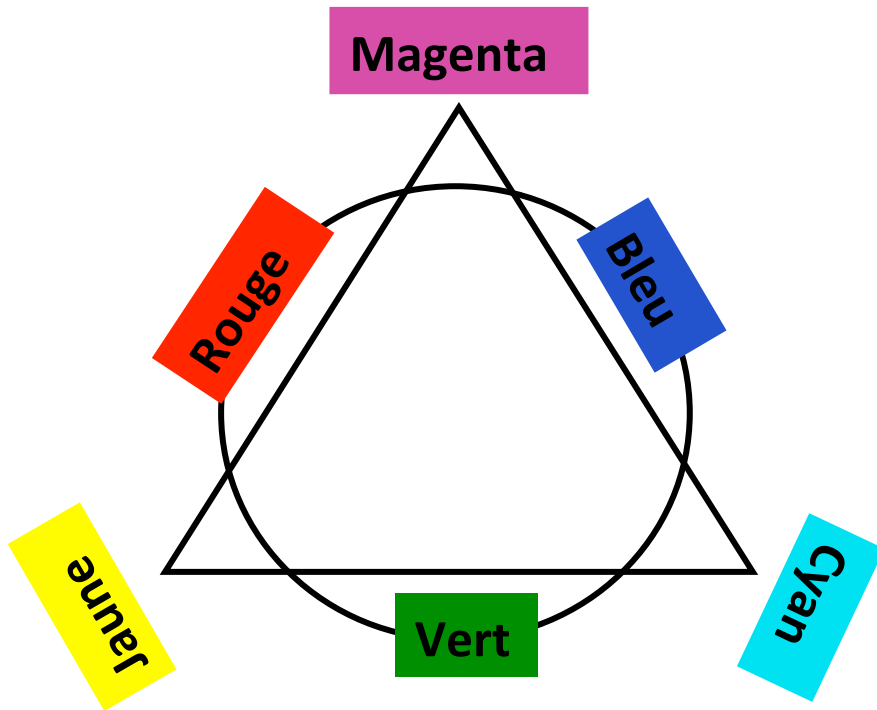
Couleurs primaires : **Cyan**, **Magenta** et **Jaune**

La superposition de deux couleurs primaires donne la couleur complémentaire du filtre manquant :

Cyan + **Magenta** = **Bleu**

Cyan + **Jaune** = **Vert**

Magenta + **Jaune** = **Rouge**



Mélange de couleurs par soustraction
(absorption de lumière par pigments)

Spectre d'absorption dans le visible de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

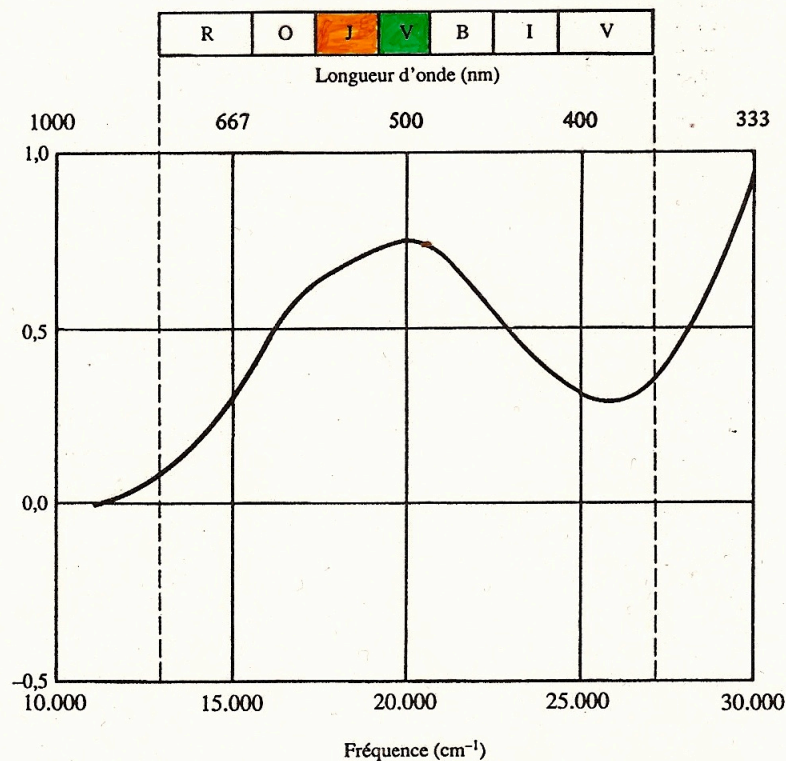


Fig.11.8. Spectre électronique d'une solution aqueuse 0,1 M de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Les lettres placées dessus indiquent les couleurs associées aux différentes parties du spectre visible. [H. Hartmann, F. Schläfer, K.H. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 284, 153-161. Reproduction autorisée.]

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ absorbe principalement le vert

⇒ sa couleur sera magenta

Série spectrochimique

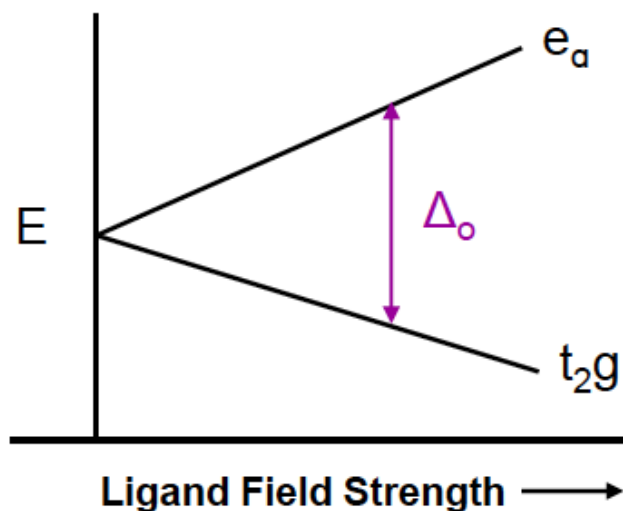
Classement des ligands selon l'énergie d'éclatement du champ cristallin Δ mesurée par spectroscopie d'absorption UV-Vis pour un même métal central.

Ligands à champ faible

Ligands à champ fort

$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NH_3 < en < bipy < phen < CN^- \sim CO$

Spectrochemical Series



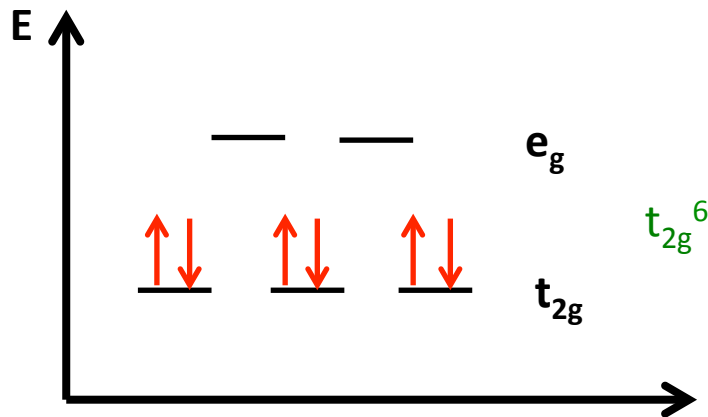
| Complex | Symmetry | Δ (cm ⁻¹) |
|--|----------------|------------------------------|
| 1. [CrF ₆] ²⁻ | O _h | 22000 |
| 2. [CrF ₆] ³⁻ | O _h | 15060 |
| 3. [Cr(en) ₃] ³⁺ | O _h | 22300 |
| 4. [Cr(CN) ₆] ³⁻ | O _h | 26600 |
| 5. [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ | O _h | 14000 |
| 6. [Fe(CN) ₆] ³⁻ | O _h | 35000 |
| 7. [Co(NH ₃) ₆] ³⁺ | O _h | 22870 |
| 8. [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ | O _h | 10200 |
| 9. [Co(NH ₃) ₄] ²⁺ | T _d | 5900 |
| 10. [Ir(NH ₃) ₆] ³⁺ | O _h | 41200 |

Experimental (Δ) values

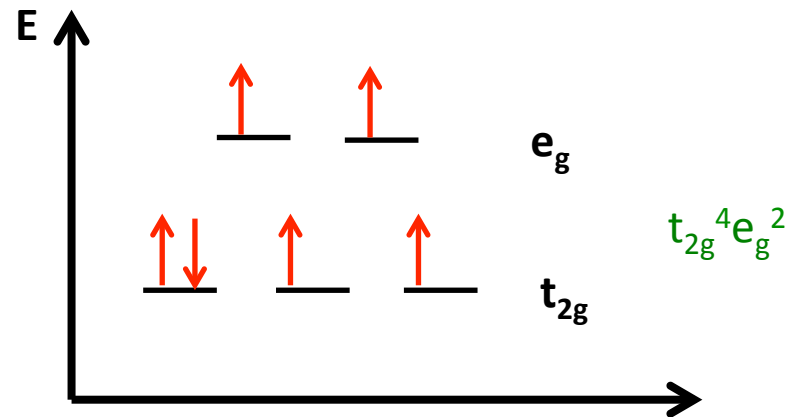
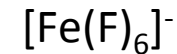
Structure électronique du complexe

Selon la valeur de l'énergie d'éclatement du champ cristallin (Δ), comparée à l'énergie d'appariement des électrons dans une orbitale d (E_{app}), la structure électronique du complexe sera différente.

Cas d'un complexe octaédrique de fer II : $\text{Fe}^{2+} : (\text{Ar})3d^6$



Ligand à champ fort
 $\Delta_o > E_{\text{app}}$

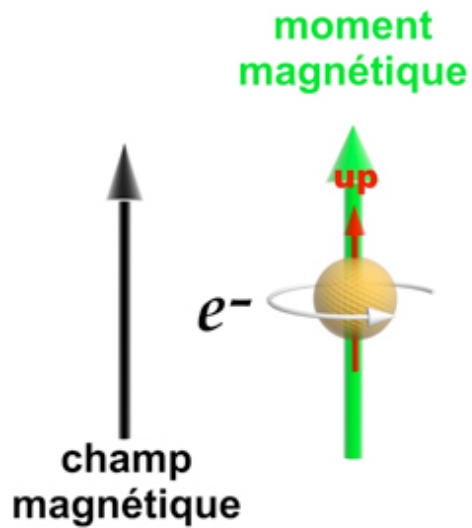


Ligand à champ faible
 $\Delta_o < E_{\text{app}}$

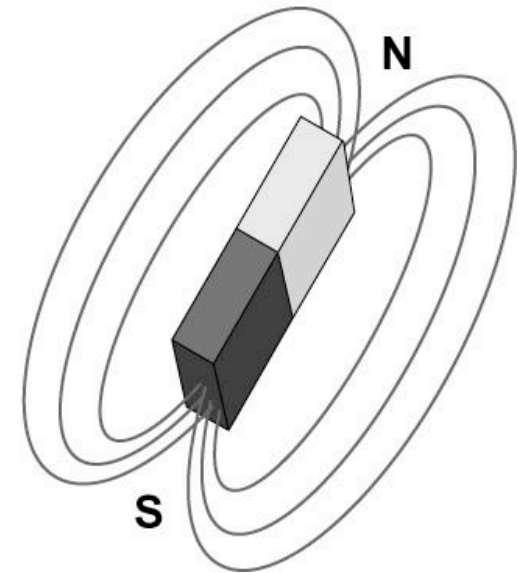
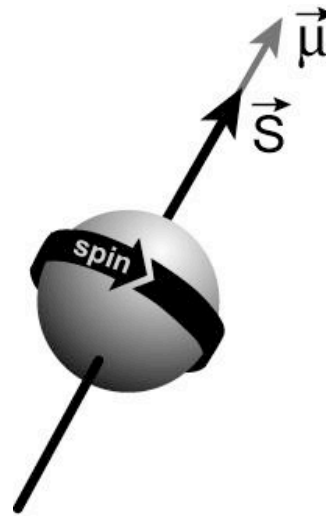
b – Propriétés magnétiques

Chaque électron en mouvement donne lieu à un champ magnétique.

Moment magnétique créé par l'électron

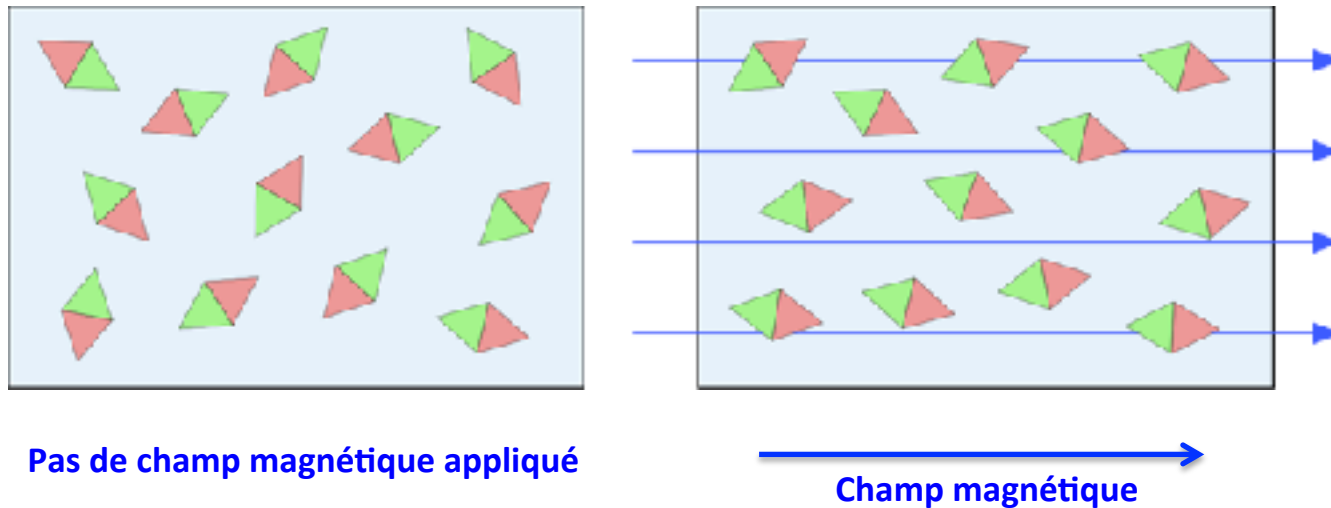


© 3xplus.com



Paramagnétisme : phénomène d'aimantation acquis par un matériau quand il est soumis à un champ magnétique.

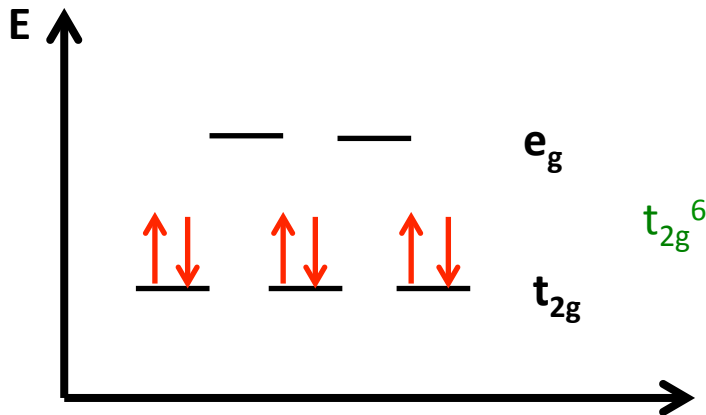
Les spins électroniques s'alignent dans la direction du champ.



Les complexes qui possèdent des électrons célibataires sont paramagnétiques.

Complexes à haut et bas spin

Cas d'un complexe octaédrique de fer II : $\text{Fe}^{2+} : (\text{Ar})3d^6$



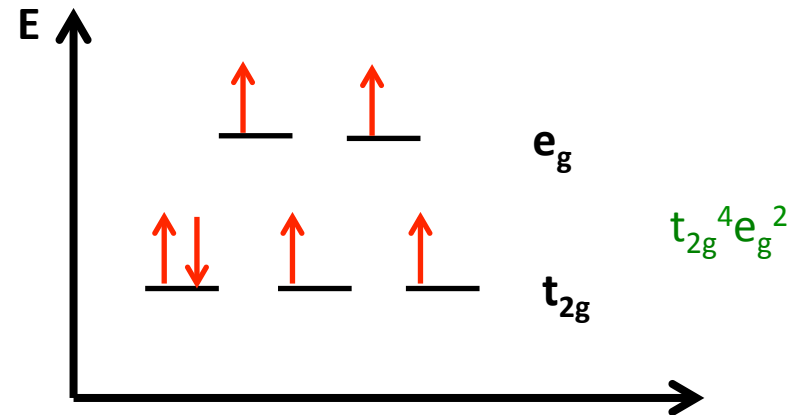
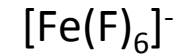
Ligand à champ fort

$$\Delta_o > E_{\text{app}}$$

Bas spin : $S = 0$

Pas d'électron célibataire

Diamagnétique



Ligand à champ faible

$$\Delta_o < E_{\text{app}}$$

Haut spin : $S = 2$

4 électrons célibataires

Paramagnétique

Moment magnétique total : $\mu_t = \sqrt{q(q+2)}$

q = nombre d'électrons célibataires

μ_t s'exprime en MB, Magnéton de Bohr : $1 \text{ MB} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$

7 – Effet Jahn - Teller

Théorème de Jahn – Teller

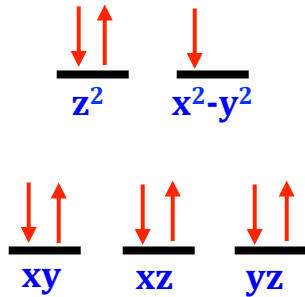
"For a non-linear molecule in an electronically degenerate state, distortion must occur to lower the symmetry, remove the degeneracy, and lower the energy."

(Jahn and Teller, Proc. Roy. Soc., A161, 1937, 220.)

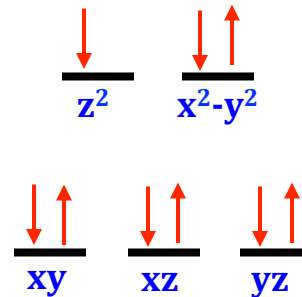
Exemple : complexe avec Cu^{2+}

Configuration électronique de Cu^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

Complexe octaédrique : 2 cas possibles



Cas (1)

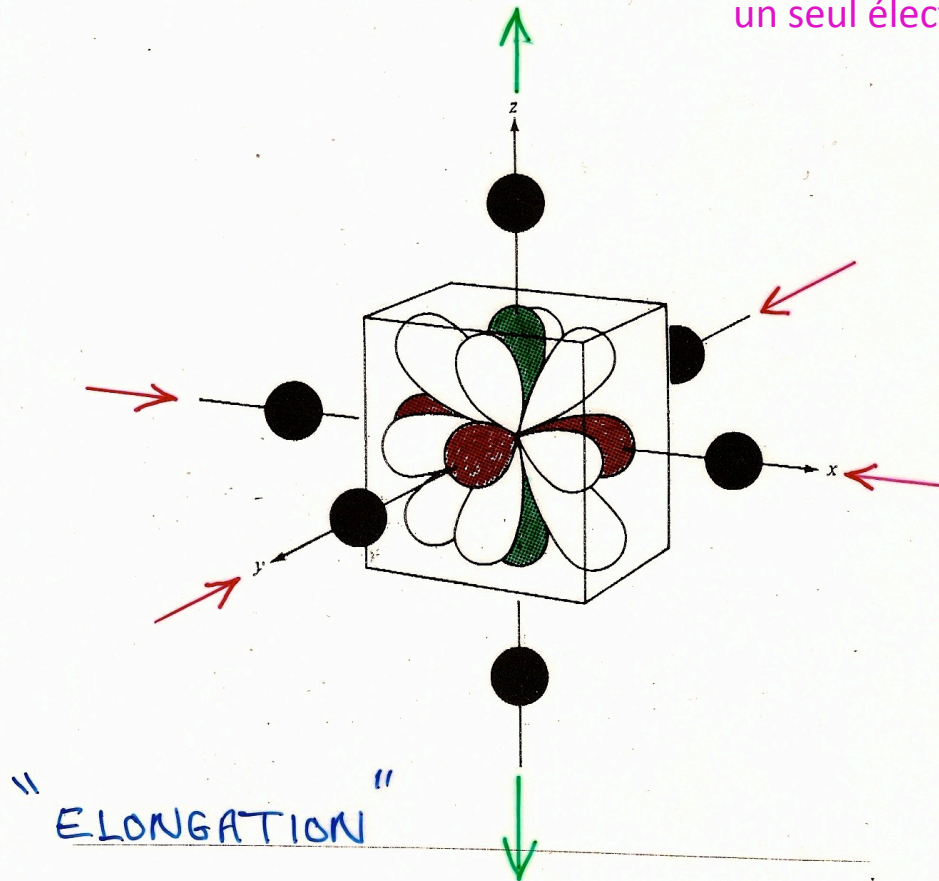


Cas (2)

EFFET JAHN-TELLER

Cas (1) : d_{xy}^2 d_{xg}^2 d_{yg}^2 d_{gz}^2 $d_{x^2-y^2}^1$

un seul électron fait écran dans $d_{x^2-y^2}$

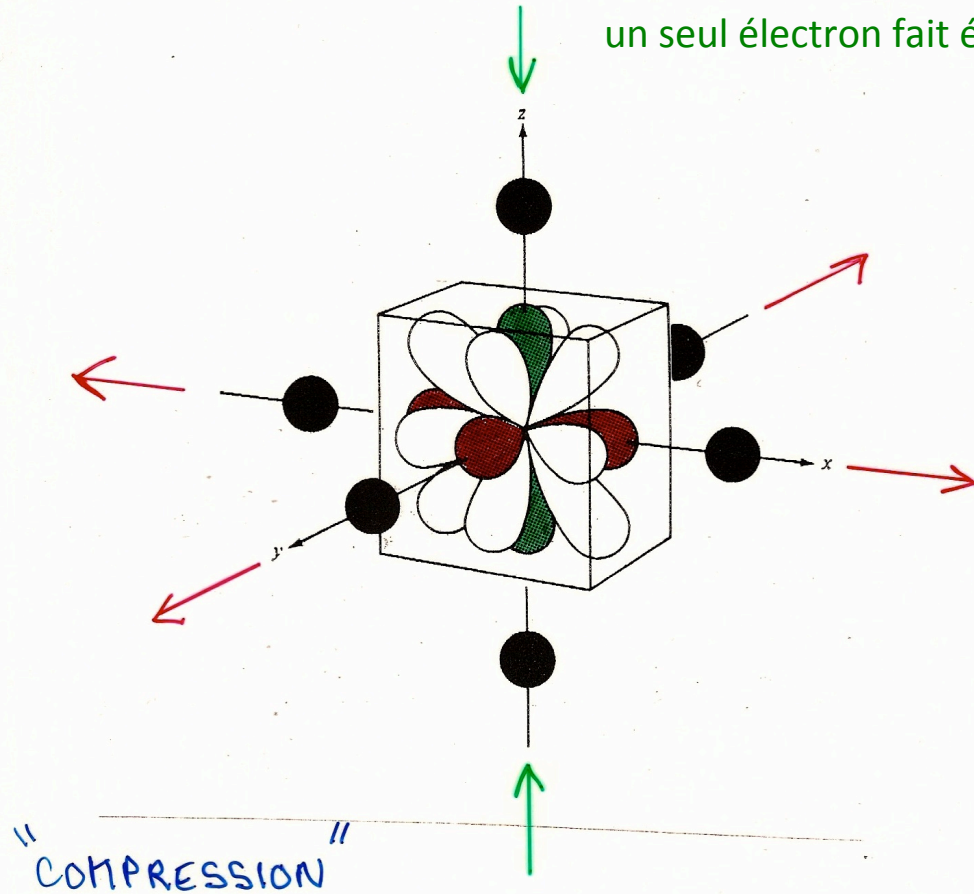


CUBIQUE \rightarrow QUADRATIQUE

EFFET JAHN-TELLER

$$\text{Cas (e)} : d_{xy}^2 d_{xg}^2 d_{yg}^2 \quad d_{gz}^1 \quad d_{x^2-y^2}^2$$

un seul électron fait écran dans d_{z^2}



CUBIQUE \rightarrow QUADRATIQUE

Levée de dégénérescence des orbitales d par effet Jahn-Teller

(Symétrie octaédrique)

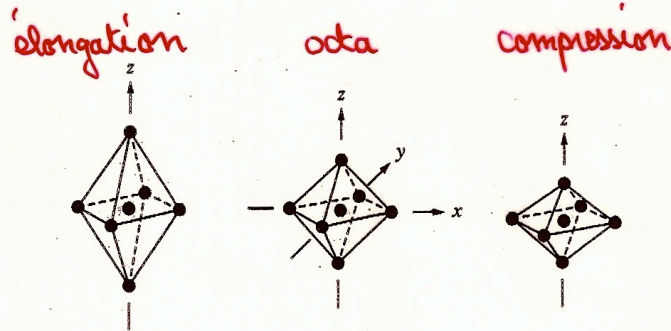
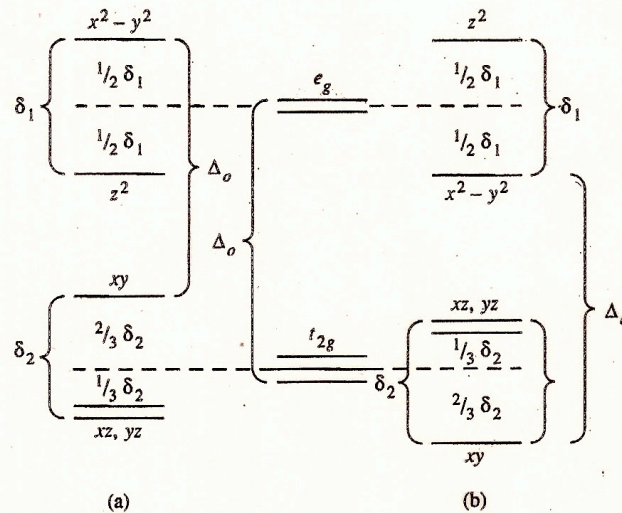


Fig.11.47. Altération des énergies des orbitales octaédriques (au centre) lors d'une déformation tétragonale : (a) éloignement des ligands z; (b) rapprochement des ligands z. Le dessin n'est pas à l'échelle ; $\Delta_o \gg \delta_1 > \delta_2$.



SYMETRIE ↓ mais STABILITE ↑

Configurations subissant l'effet Jahn-Teller dans les $[ML_6]$

| Configuration | Terme d'état fondamental | Déformation de Jahn-Teller ? |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| d^1 | ${}^2T_{2g}$ | Oui |
| d^2 | ${}^3T_{1g}$ | Oui |
| <u>d^3</u> | ${}^4A_{2g}$ | <u>Non</u> |
| d^4 | 5E_g (haut spin) | Oui |
| | ${}^3T_{1g}$ (bas spin) | Oui |
| <u>d^5</u> | ${}^6A_{1g}$ (haut spin) | <u>Non</u> |
| | ${}^2T_{2g}$ (bas spin) | Oui |
| <u>d^6</u> | ${}^5T_{2g}$ (haut spin) | Oui |
| | ${}^1A_{1g}$ (bas spin) | <u>Non</u> |
| d^7 | ${}^4T_{1g}$ (haut spin) | Oui |
| | 2E_g (bas spin) | Oui |
| <u>d^8</u> | ${}^3A_{2g}$ | <u>Non</u> |
| d^9 | 2E_g | Oui |

Pas d'effet Jahn-Teller si niveaux
 e_g et t_{2g} occupés à 50% ou 100%

Spectroscopie électronique de $[\text{TiCl}_6]^{3-}$

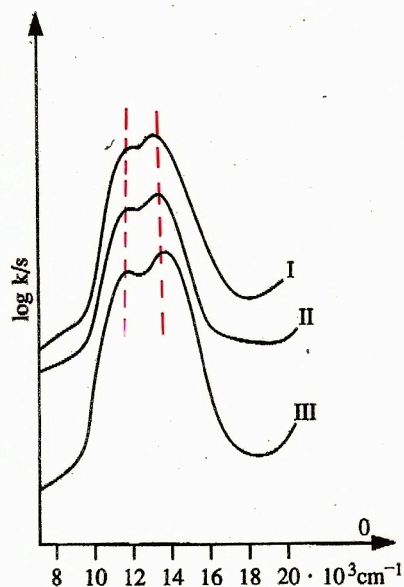
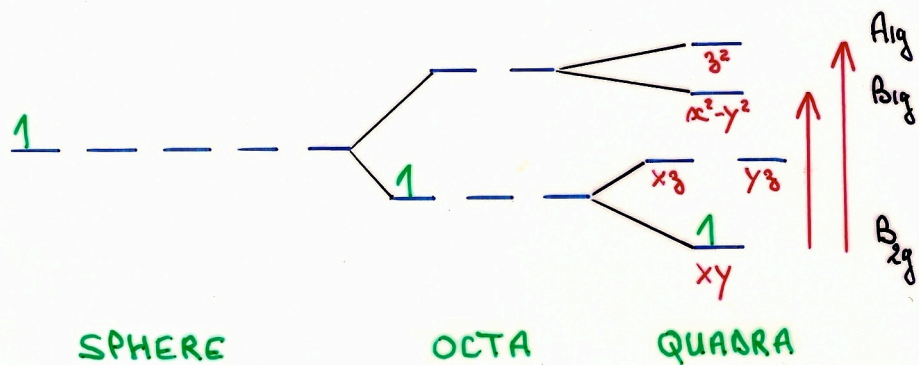


Fig.11.48. Spectres électroniques de $\text{Rb}_2\text{Na}[\text{TiCl}_6]$ (I), de $\text{Cs}_2\text{K}[\text{TiCl}_6]$ (II) et de $\text{Rb}_3[\text{TiCl}_6]$ (III). [R. Ameis, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2751-2754. Utilisation autorisée.]



FIN

QUESTIONS ?

MERCI DE VOTRE ATTENTION