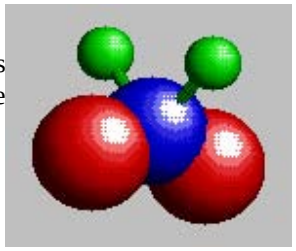
L'eau - H_2O

I - La molécule H_2O



En utilisant la méthode VSEPR on trouve que cette molécule est tétraédrique avec 2 doublets non liants (type AX_2E_2, les doublets sont en rouge) Les études spectroscopiques ont montré que la distance $d_{O-H} = 0.96Å$ ($\sum_{r_c} 1.19Å$) avec α=104.5°

La méthode VSEPR a été décrite dans la partie dédiée à la Liaison Chimique.

II - Etat physique - Constantes physiques.

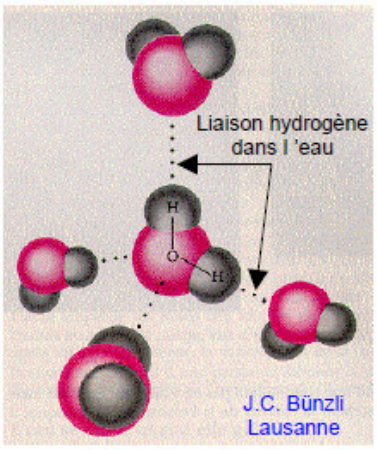
1. Eau vapeur : les propriétés de la molécule (déjà décrites dans la liaison chimique) sont essentiellement celles de l'eau vapeur.

La vapeur d'eau surchauffée (200-800°C) est un réactif industriel (cracking du pétrole) et un vecteur d'énergie (machines à vapeur, turbines des centrales électriques).

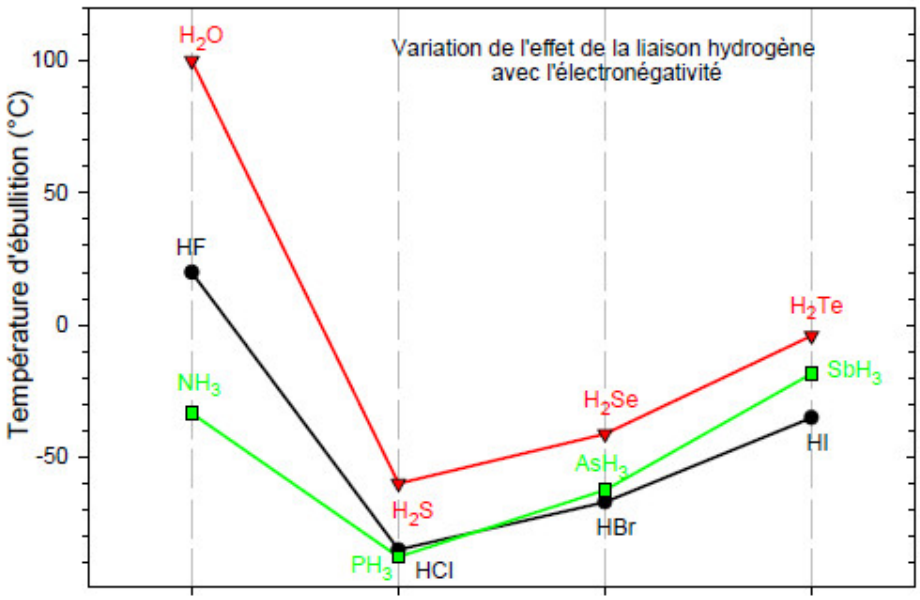
2. Eau liquide -Importance de la liaison hydrogène (cf. liaisons longue distance)

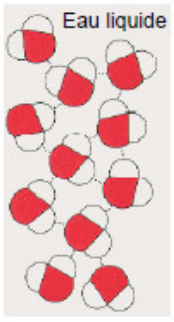
Les températures de changement d'état de l'eau caractérisent l'importance des associations intermoléculaires dues à la liaison hydrogène. On rappelle que dans la série des dérivés hydrogénés des non-métaux, les températures d'ébullition (fusion aussi) ainsi que les énergies de liaison des molécules rendent bien compte des conséquences de la variation de la structure électronique des non-métaux (l'électronégativité décroît quand Z augmente).

	HF	H_2O	NH_3
Electronégativité (Pauling)	4	3.5	3.0
Energie de liaison kJ mol^{-1}	42	29	8



L'eau est donc un milieu dans lequel les molécules d'eau sont très associées ce qui relève notablement les températures de changement d'état.

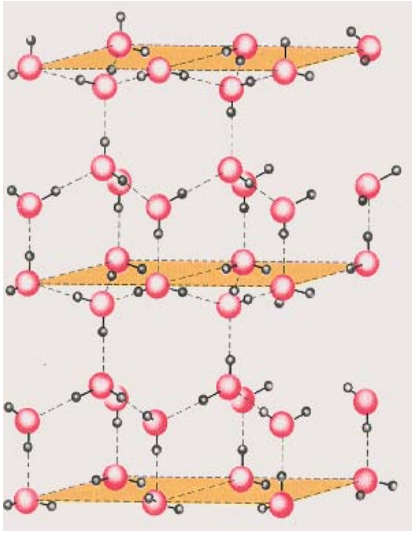




Dans les dessins ci-contre des liaisons hydrogène, les doublets non-liants ne sont pas représentés, mais il est bien entendu que la liaison hydrogène s'établit entre un hydrogène et le doublet non-liant d'un oxygène de la molécule voisine.

La masse volumique de l'eau varie avec la température ($\rho = 0.999 g.cm^{-3}$ à 0°C, maximale à 4°C).

3. Eau solide (glace) : la densité diminue d = 0.916 . On connaît de nombreuses structures cristallines (le motif cristallochimique moyen dérive cependant de la molécule tétraédrique associée à ses voisines par 2 liaisons hydrogène de 1.8 Å à 2.0 Å). Là encore, l'activité des doublets non liants se manifeste en renforçant la cohésion.



J.C. Bünzli - Lausanne

III - Propriétés chimiques.

1. Réactions d'oxydo-réduction

- Oxydation de l'eau : c'est l'oxygène qui se fait oxyder

$$H_2O^{-II} + F_2 \rightarrow 2HF + O_2^0$$

$$H_2O^{-II} + Cl_2 \rightarrow 2HCl + Cl_2^0$$

Réaction catalytique à 400°C (procédé Deacon Shell)

- Réduction de l'eau : c'est l'hydrogène qui se fait réduire $H_2^{+I}O + Na \rightarrow Na_2O + H_2^0$

2. Réactions d'hydrolyse : c'est l'action des espèces dissociées de l'eau

- Hydrolyse d'un sel $Al_2S_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O3 + 3H_2S$
- Estérification en milieu acide $RCOO - R' + H_2O \rightleftarrows RCOOH + R'OH$

3. Réactions d'hydratation : formation de composés définis que l'on peut normalement cristalliser.

Exemple : $CoCl_2$ $CoCl_2, 2H_2O$ $CoCl_2, 6H_2O$ en fait $\left(Co\left[Cl_2, (H_2O)_4\right], 2H_2O\right)$

Les hydrates sont des composés définis peu stables thermiquement dont la couleur et les propriétés physiques vont dépendre des complexes réellement formés. (Voir " La liaison chimique - Champ cristallin ")

IV - L'eau, molécule polaire. (cf. La liaison chimique - les liaisons longue distance)

1. Activité des doublets non-liants

- Rôle de la constante diélectrique ($\varepsilon / \varepsilon_0 = 87$) sur l'énergie de liaison électrostatique ($E = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{qq'}{r^2}$), l'énergie de liaison électrostatique d'un composé ionique plongé dans l'eau est divisée par 87, les forces de répulsion électrostatiques deviennent prédominantes et les ions se dispersent dans l'eau. C'est la dissolution.
- Solvatation des cations après destruction des liaisons hydrogène, formation de complexes (éléments de transition) Cet aspect a déjà été étudié en Atomistique.

2. Auto-dissociation de l'eau :

Milieu aqueux, solvant protonique essentiel (milieu minéral et biologique) : $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$

le proton H^+ se fixe sur un des doublets non-liants d'une molécule d'eau qui le transporte sous forme de l'ion hydroxonium tétraédrique H_3O^+

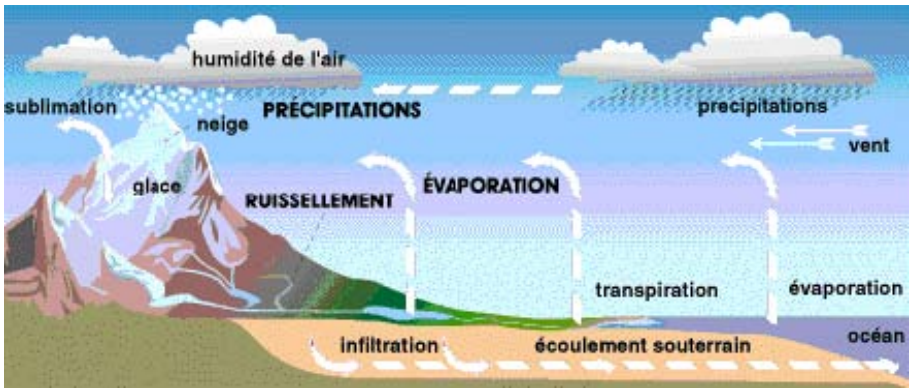
Les propriétés du milieu aqueux (acidimétrie, complexes, systèmes redox) ont déjà été largement détaillées en cours

V - L'eau milieu naturel

Constituant essentiel de la matière vivante (>70% du corps humain, >90% des plantes).

1. Différents types d'eau

- eau de pluie contient des gaz dissous (CO_2, SO_2, NH_3 …) *pluies acides* (CO_2, SO_2 d'origine industrielle et automobile)
- eau de ruissellement, elle contient des sels minéraux et des gaz dissous des suspensions colloïdales (hydroxydes..), des particules (sable, déchets organiques, microbes etc..).



2. Potabilité de l'eau

- les critères: goût, stérilité, aspect, salinité (dureté)
- Titre Hydrotimétrique (dureté de l'eau) en °TH: 1° TH = $10 mg.l^{-1} CaCO_3$

10°TH	20°THG	30°TH	Le Mans et sa région >30°TH
Eau douce		Eau dure	

- Sels fréquents

CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe^{3+}

, attention aux anions oxydants comme les nitrates provenant des activités agricoles et des élevages intensifs.
- Stérilisation par oxydation avec Cl_2 ou NaOCl (goût d'eau de javel), ozone ou par irradiation UV
- Goût, aspect importance de la décantation et de la filtration.

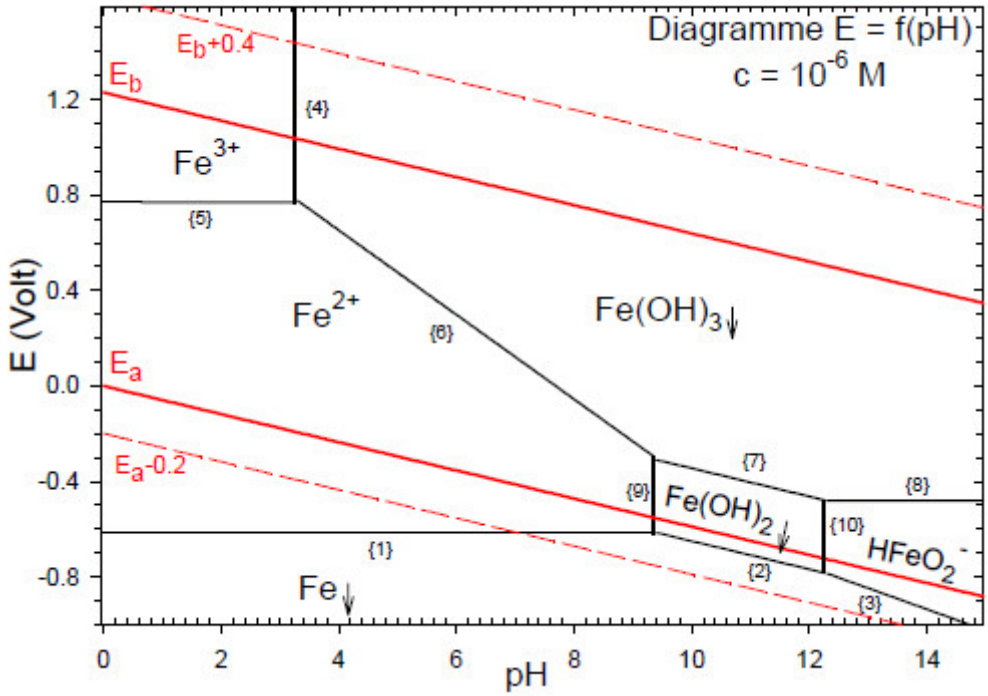
3. L'eau et la corrosion

- Dépôts calcaire :
  - ✓ Calcaire $CaCO_3$ déposé par décomposition de l'hydrogénocarbonate de calcium $Ca(HCO_3)_2$,
    Voir le cours sur la précipitation et la solubilité des sels
    (dissolution par des solutions acides faibles comme l'acide acétique ou l'acide citrique).
  - ✓ tartre $CaSO_4$ (très dur et isolant thermique formé dans les circuits de chauffage, difficile à décomposer).
- Corrosion métallique : un métal M est corrodé dès que sa concentration dissous dans l'eau dépasse $10^{-6} mole.l^{-1}$

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

- ✓ Le fer est oxydé en milieu acide par H^+ : $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe + H_2$
- ✓ Puis l'oxygène dissous dans l'eau oxyde le fer (+II) en fer (+III): $4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$

Diagramme de corrosion du fer en milieu aqueux.



Le diagramme de corrosion du fer ($c = 10^{-2}$ M) montre ainsi que le fer se corrode à l'air en milieu humide : si $4 \leq pH \leq 12$.

La corrosion cesse si le résultat est adhérent et oxydé, c'est pour cela que l'on réalise des oxydations chimiques par phosphatation ou par chromatation .

La structure électronique des complexes des métaux de transition :
Relation Géométrie – Propriétés physiques

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou ions appelés ligands. Il est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son indice de coordination (nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands). Les complexes de métaux de transition, avec leurs sous niveaux nd incomplets, possèdent des propriétés optiques et magnétiques (dia ou paramagnétique) qui dépendront de la nature de la liaison dans le complexe.

- ***Exemple*** : $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ présente une coloration bleue soutenue et est paramagnétique (un e^- libre)

Configuration électronique des éléments de transition de la première série de transition :

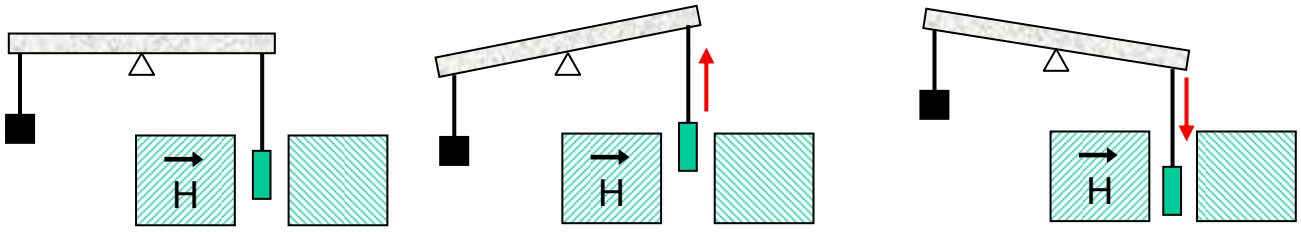
Z	Elément	Configuration réduite	Ion stable	Configuration de l'ion	Ion stable	Configuration de l'ion
22	Ti	$[Ar]3d^2\ 4s^2\ 4p^0$	Ti^{3+}	$[Ar]3d^1\ 4s^0\ 4p^0$		
23	V	$[Ar]3d^3\ 4s^2\ 4p^0$	V^{3+}	$[Ar]3d^2\ 4s^0\ 4p^0$		
24	Cr	$[Ar]3d^5\ 4s^1\ 4p^0$	Cr^{3+}	$[Ar]3d^3\ 4s^0\ 4p^0$	Cr^{2+}	$[Ar]3d^4\ 4s^0\ 4p^0$
25	Mn	$[Ar]3d^5\ 4s^2\ 4p^0$	Mn^{2+}	$[Ar]3d^5\ 4s^0\ 4p^0$		
26	Fe	$[Ar]3d^6\ 4s^2\ 4p^0$	Fe^{3+}	$[Ar]3d^5\ 4s^0\ 4p^0$	Fe^{2+}	$[Ar]3d^6\ 4s^0\ 4p^0$
27	Co	$[Ar]3d^7\ 4s^2\ 4p^0$	Co^{3+}	$[Ar]3d^6\ 4s^0\ 4p^0$	Co^{2+}	$[Ar]3d^7\ 4s^0\ 4p^0$
28	Ni	$[Ar]3d^8\ 4s^2\ 4p^0$	Ni^{2+}	$[Ar]3d^8\ 4s^0\ 4p^0$		
29	Cu	$[Ar]3d^{10}\ 4s^1\ 4p^0$	Cu^{2+}	$[Ar]3d^9\ 4s^0\ 4p^0$	Cu^+	$[Ar]3d^{10}\ 4s^0\ 4p^0$
30	Zn	$[Ar]3d^{10}\ 4s^2\ 4p^0$	Zn^{2+}	$[Ar]3d^{10}\ 4s^0\ 4p^0$		

Rappels :

- **Propriétés magnétiques** :

  - Un composé est **paramagnétique** s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés c'est à dire des électrons célibataires ; il est attiré par un champ magnétique.

  - Un composé est **diamagnétique** si tous ses électrons sont appariés ; il est repoussé par un champ magnétique.



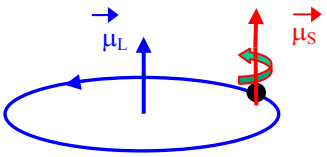
Pas de champ diamagnétisme paramagnétisme

Le moment magnétique M, qui est un moment induit, est la résultante du moment de spin ($\vec{\mu}_S$) et du moment orbital ($\vec{\mu}_L$). Pour un élément de transition engagé dans un complexe , le moment orbital $\vec{\mu}_L$ est le plus souvent nul (parce que bloqué). M ne dépend donc que du moment de spin $\vec{\mu}_S$. Le moment magnétique s'exprime par le nombre effectif de magnétons de Bohr (n_{eff}) donné par :

$n_{eff} = \sqrt{n(n+2)}$ avec n =nombre d'électrons célibataires

ou encore

$n_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}$ où S correspond au spin de l'atome ($S = n \times \frac{1}{2}$).



(magnéton de Bohr :moment magnétique associé à une mole d'électrons ; $1\mu_B = N.\beta = N\frac{he}{4\pi mc}$)

Moment magnétique des éléments de transition

n = nbre d'e^- célibataires	1	2	3	4	5
S	1/2	1	3/2	2	5/2
n_{eff}	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92
Exemples	1.95 pour $CuSO_4,5H_2O$	2.80 pour K_3CrF_6	3.71 pour $Cr(NH_3)_6I_3$	4.95 pour K_3MnF_6	5.86 pour $MnSO_4,4H_2O$

Des théories capables de décrire les liaisons dans les composés de coordination, de rationaliser et de prédire leurs propriétés ont été formulées :

- La théorie de la liaison de valence (1930)
- La théorie du champ cristallin puis la théorie du champ des ligands (1950-1960)
- La théorie des orbitales moléculaires

I - Théorie de la liaison de valence (Pauling) :

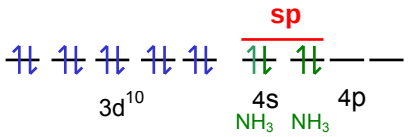
Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands (ils apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique(il possède des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination. Le modèle utilise l'hybridation des orbitales nd, (n+1)s (n+1)p et (n+1)d de l'ion de transition pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes.

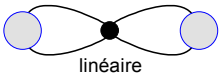
Le type d'orbitale hybride formée est fonction de la géométrie du complexe :

Nombre de coordination	Géométrie	Orbitale hybride	Exemple
2	linéaire	sp (ou ds)	$[Cu(NH_3)_2]^+$ ou $[Ag(NH_3)_2]^+$
4	tétraédrique	sp^3 (ou d^3s)	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
4	carré plan	dsp^2	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
6	octaédrique	d^2sp^3 (ou sp^3d^2)	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

- **Exemples**

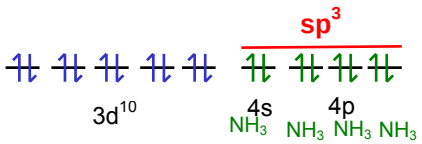
$[Cu(NH_3)_2]^+$
Cu^+ : [Ar] $3d^{10}$ $4s^0$ $4p^0$ $4d^0$

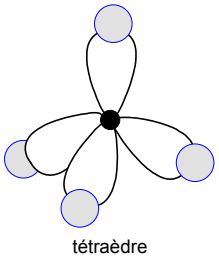




diamagnétique

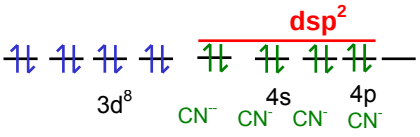
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
Zn^{2+} : [Ar] $3d^{10}$ $4s^0$ $4p^0$ $4d^0$

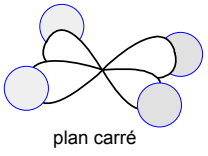




diamagnétique

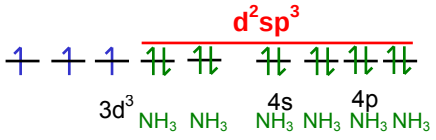
$[Ni(CN)_4]^{2-}$
Ni^{2+} : [Ar] $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$ $4d^0$

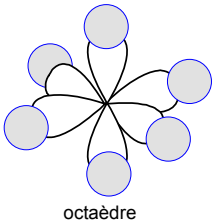




diamagnétique

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
Cr^{3+} : [Ar] $3d^3$ $4s^0$ $4p^0$ $4d^0$

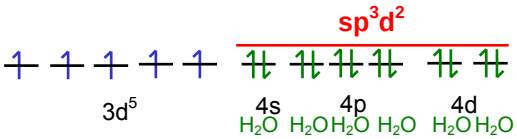




paramagnétique
3e^- célibataires
n_{eff} = 3.87

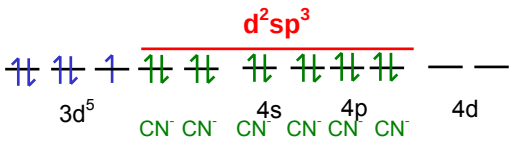
Dans certains cas, on est obligé d'admettre que l'orbitale atomique hybride fait intervenir les orbitales atomiques 4d pour respecter la géométrie et le moment magnétique observé. L'ion Fe^{3+} ($3d^5$) présente les deux types d'hybridation :

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ → utilisation des orbitales 4d



paramagnétique
5 e- célibataires
$n_{eff} = 5.92$

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ → utilisation des orbitales 3d



paramagnétique
1 e- célibataire
$n_{eff} = 1.73$

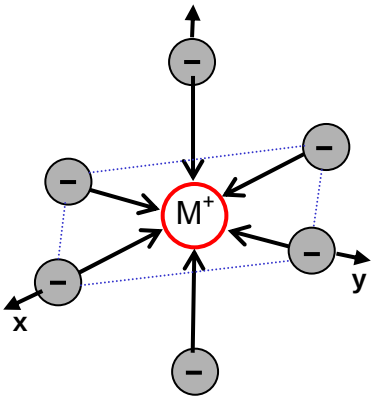
Conclusion :

Cette théorie rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie mais ne permet pas d'expliquer la couleur des complexes.

II - Théorie du champ cristallin :

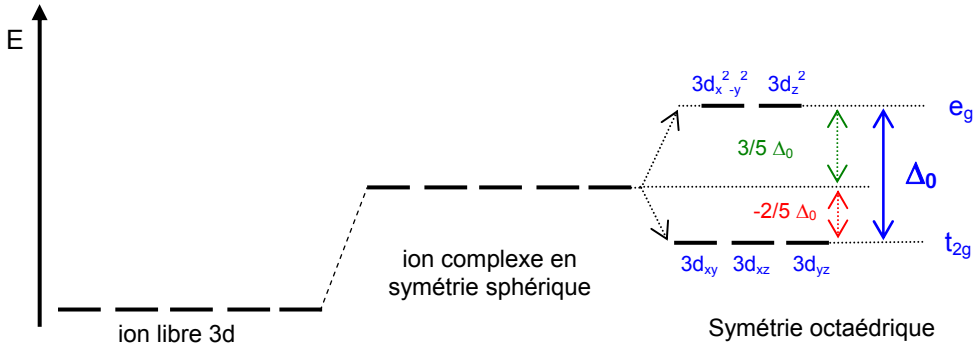
Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique (atome central ≡ charge positive ; ligand avec doublet libre ≡ charge négative).

▪ Champ cristallin octaédrique



Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE. Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence .

- Les orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée . Elles sont appelées $\mathbf{t_{2g}}$.
- Les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées $\mathbf{e_g}$.



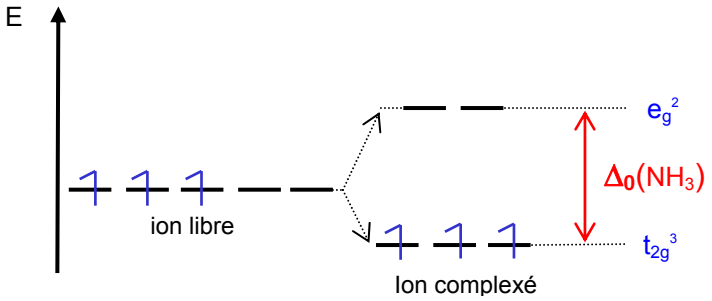
Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d

Δ_O représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en terme d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g.

Exemples de complexes – calculs de l'énergie de stabilisation du champ cristallin $E_{SCC[6]}$:

Pour une configuration générale $t_{2g}^{\ x}\ e_g^{\ y}$: $E_{SCC[6]} = x\ (-2/5\Delta_O) + y\ (3/5\Delta_O)$

- $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ - ion Cr^{3+} : d^3



Sous l'effet du champ octaédrique des ligands H_2O, les électrons tendent à occuper les niveaux les plus bas en respectant la règle de Hund (multiplicité maximale c'est à dire le maximum d'électrons non appariés).

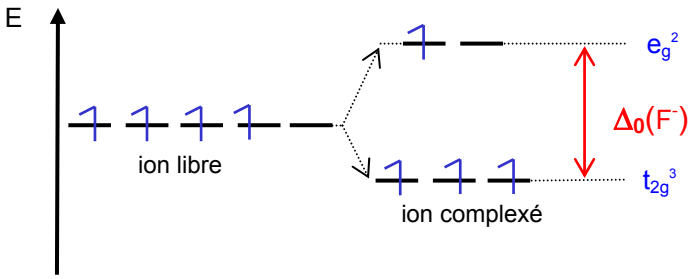
L'énergie gagnée après formation du complexe est :
$E_{SCC} = 3(-2/5\Delta_o) = -6/5\Delta_o = -1.2\Delta_o$
$\Delta_o = 21600\ cm^{-1}$ pour 6 ligands H_2O

- Mn^{3+} : ion d^4

Au delà de 3 électrons d, deux possibilités se présentent :

- soit l'électron occupe le niveau d'énergie élevée e_g
- soit l'électron s'apparie avec un électron de l'une des orbitales t_{2g}.

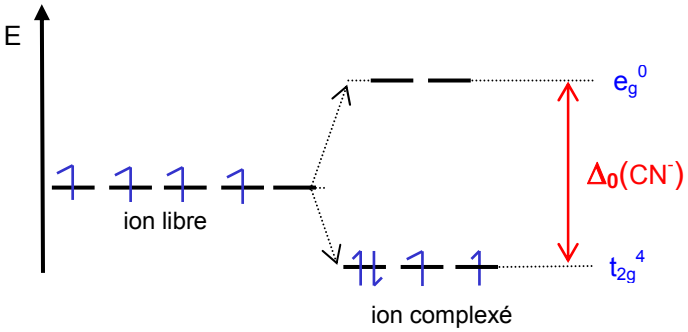
Configuration 1 : $[MnF_6]^{3-}$ - ion Mn^{3+} : d^4



Sous l'effet du champ octaédrique faible des ligands F^-, une levée de dégénérescence des niveaux est observée. Le remplissage électronique se fait en respectant le règle de Hund.

$E_{SCC} = 3(-2/5\Delta_o) + 1(3/5\Delta_o) = -3/5\Delta_o = -0.6\Delta_o$
n_{eff} = 4.95 soit 4 électrons célibataires

Configuration 2 :$[Mn(CN)_6]^{3-}$ - ion Mn^{3+} : d^4

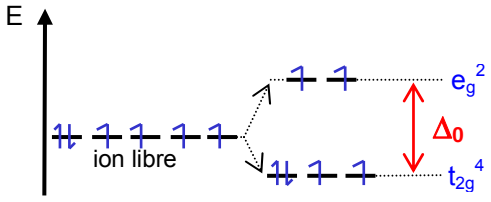


Sous l'effet du champ octaédrique fort des ligands CN^-, la règle de Hund n'est plus suivie et les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} avant de remplir les orbitales e_g. Ce mode de remplissage est observé quand l'énergie nécessaire pour apparier 2 électrons (P) dans une orbitale est inférieure à Δ_o. Il y a alors modification des propriétés magnétiques : $n_{eff} = 2.92$ soit ≈ 2électrons célibataires

$E_{SCC} = 4(-2/5\Delta_o) + 1P = -8/5\Delta_o + P = -1.6\ \Delta_o + P$

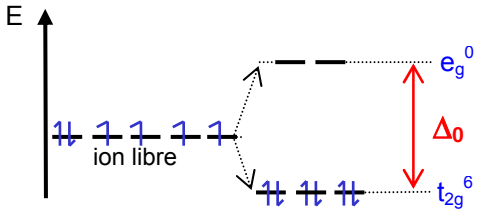
La configuration adoptée par le complexe est celle qui possède l'énergie la plus basse, cela dépendra des importances relatives de Δ_o et P.
Exemple : Fe^{2+}- ion d^6

Configuration 1 : $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
(règle de Hund respectée)



$E_{SCC}① = 4(-2/5\Delta_o) + 2(+3/5\Delta_o) + 1P$
$E_{SCC}① = -2/5\Delta_o + P = -0.4\Delta_o + P$

Configuration 2 : $[Fe(CN)_6]^{4-}$
(règle de Hund non respectée)



$E_{SCC}② = 6(-2/5\Delta_o) + 3P$
$E_{SCC}② = -12/5\Delta_o + 3P = -2.4\Delta_o + 3P$

Pour observer la **configuration 1**, il faut : $E_{SCC}① < E_{SCC}②$ soit $-0.4\Delta_o + P < -2.4\Delta_o + 3P$ ou encore $\Delta_o < P$. La configuration adoptée dépend donc de l'importance relative de Δ_o et de P :

Si $\Delta_o < P$, on observe la **configuration 1** et on parle de **configuration spin élevé** et de **champ faible**

Si $\Delta_o > P$, on observe la **configuration 2** et on parle de **configuration spin faible** et de **champ fort**

Pour Fe^{2+} → P = 19200 cm^{-1} et Δ_o = 33800 cm^{-1} pour $[Fe(CN)_6]^{4-}$. On a $\Delta_o > P$, → $[Fe(CN)_6]^{4-}$: complexe à champ fort

Δ_o = 10400 cm^{-1} pour $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. On a $\Delta_o < P$, → $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: complexe à champ faible

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ aura la configuration $t_{2g}^6\ e_g^0$. Il ne possède pas d'électron célibataire et est diamagnétique.

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ aura la configuration $t_{2g}^4\ e_g^2$. Il possède 4 électrons célibataires et est paramagnétique.

Les valeurs de Δo sont accessibles par l'expérience alors que les énergies d'appariement P sont obtenues par le calcul pour l'ion libre.

Energies d'appariement pour l'ion libre*

	d^4		d^5		d^6		d^7
Ion	Cr^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}
P (cm^{-1})	20500	25200	23800	29900	19200	23600	20800

*Pour l'ion complexé, les valeurs de P sont inférieures de 15 à 30%.

Les différentes configurations possibles des électrons d dans les complexes octaédriques ainsi que leur énergie de stabilisation du champ cristallin sont rassemblées dans le tableau suivant. Les éléments les plus stabilisés en coordinence octaédrique sont les éléments d^3 et d^8 (E_{SCC} = -1.2 Δ_o). L'élément d^6 présentera facilement une configuration spin faible (donc diamagnétique) dans un champ des ligands fort (E_{SCC} = -2.4 Δ_o).

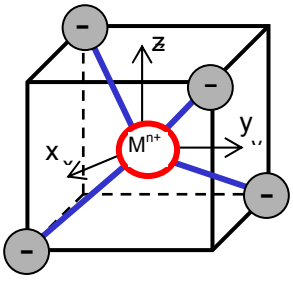
Distribution des électrons d dans les complexes octaédriques et énergie de stabilisation du champ cristallin E_{SCC} (unité Δ_o)

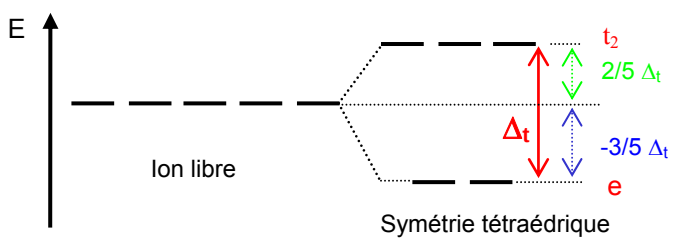
d^n	ion	d_{xy} d_{xz} d_{yz} (t_{2g})	d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ (e_g)	E_{SCC}	e^- célibataires
1	Ti^{3+}, V^{4+}	↑ _ _	_ _	-0.4	1
2	Ti^{2+}, V^{3+}	↑ ↑ _	_ _	-0.8	2
3	V^{2+}, Cr^{3+}	↑ ↑ ↑	_ _	-1.2	3
		Champ faible		Champ fort	
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	↑ ↑ ↑	↑ _	-0.6	4
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0.0	5
6	Co^{3+}, Fe^{2+}	↑↓ ↑ ↑	↑↓ ↑↓	-0.4	4
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	↑↓ ↑↓ ↑	↑↓ ↑↓ ↑	-0.8	3
		Champ fort			
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	↑↓ ↑ ↑	_ _	-1.6	2
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	↑↓ ↑↓ ↑	_ _	-2.0	1
6	Co^{3+}, Fe^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑↓	_ _	-2.4	0
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ _	-1.8	1
8	Ni^{2+}, Pt^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	-1.2	2
9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	-0.6	1
10	Cu^+, Zn^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	0.0	0

▪ Champ cristallin tétraédrique

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie *e* et t_2. Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML_4.

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy}, d_{yz} et d_{xz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$). **Les orbitales déstabilisées sont** donc **d_{xy}, d_{yz} et d_{xz}** , appelées **orbitales t_2**, et **les orbitales stabilisées sont d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$,** appelées **orbitales *e*.**





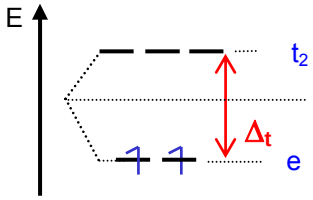
Dédoublement des orbitales d dans un champ tétraédrique

Le dédoublement Δ_t dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. On montre que $\Delta_t \cong 4/9\ \Delta_o$ (4 ligands en champ tétraédrique / 6 ligands en champ octaédrique). Il en résulte que les énergies de dédoublement des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées.

Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est possible pour les éléments d^3 à $d^{6.}$, mais peu d'exemples de complexes présentent cette possibilité.

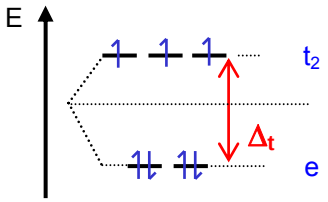
Exemple de complexes – calculs de l'énergie de stabilisation du champ cristallin $E_{SCC[4]}$:

Pour une configuration générale $e^x\ t_2^y$: $E_{SCC[4]} = x\ (-3/5\Delta_t) + y\ (2/5\Delta_t)$



$E_{SCC[4]} = 2(-3/5\Delta_t) - 0 = -1.2\Delta_t$

$[VCl_4]^-$ – ion V^{3+} : d^2



$E_{SCC[4]} = 4(-3/5\Delta_t) + 3(2/5\Delta_t) = -1.2\Delta_t$

$[CoCl_4]^{2-}$ - ion Co^{2+} :d^7

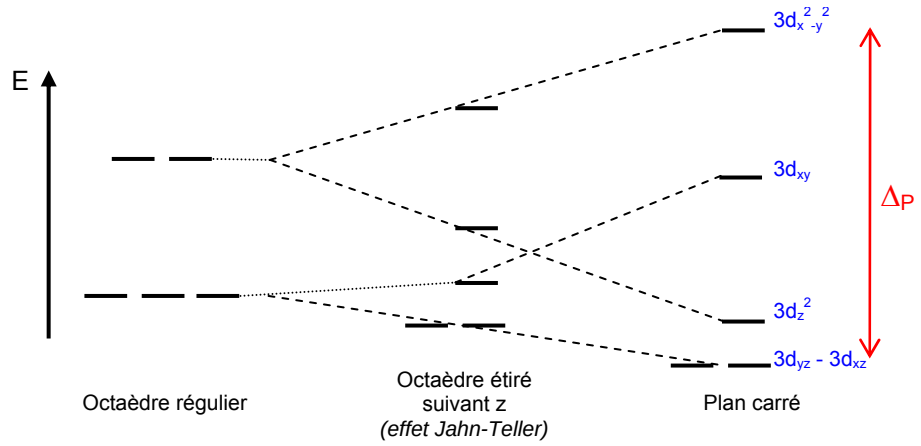
Distribution des électrons d dans les complexes tétraédriques et énergie de stabilisation du champ cristallin E_{SCC} (unité Δ_t)

d^n	ion	d_{z2}	d_{x2-y2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	E_{SCC}	e- célibataires
		e			t_2			
1	Ti^{3+}, V^{4+}	↑	_	_	_	_	-0.6	1
2	Ti^{2+}, V^{3+}	↑	↑	_	_	_	-1.2	2
		Champ faible						
3	V^{2+}, Cr^{3+}	↑	↑	↑	_	_	-0.8	3
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	↑	↑	↑	↑	_	-0.4	4
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	↑	↑	↑	↑	↑	0.0	5
6	Co^{3+}, Fe^{2+}	↑↓	↑	↑	↑	↑	-0.6	4
		Champ fort						
3	V^{2+}, Cr^{3+}	↑↓	↑	_	_	_	-1.8	1
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	↑↓	↑↓	_	_	_	-2.4	0
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	↑↓	↑↓	↑	_	_	-2.0	1
6	Co^{3+}, Fe^{2+}	↑↓	↑↓	↑	↑	_	-1.6	2
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	-1.2	3
8	Ni^{2+}, Pt^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	-0.8	2
9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	-0.4	1

Le tableau précédent rassemble les différentes configurations électroniques pour un champ des ligands tétraédrique. Les éléments les plus stabilisés en coordinence tétraédrique sont les éléments d^7 et d^2 ($E_{SCC} = -1.2\ \Delta_t$). L'ion d^4 sera le mieux placé pour une configuration spin faible ($E_{SCC} = -2.4\ \Delta_t$).

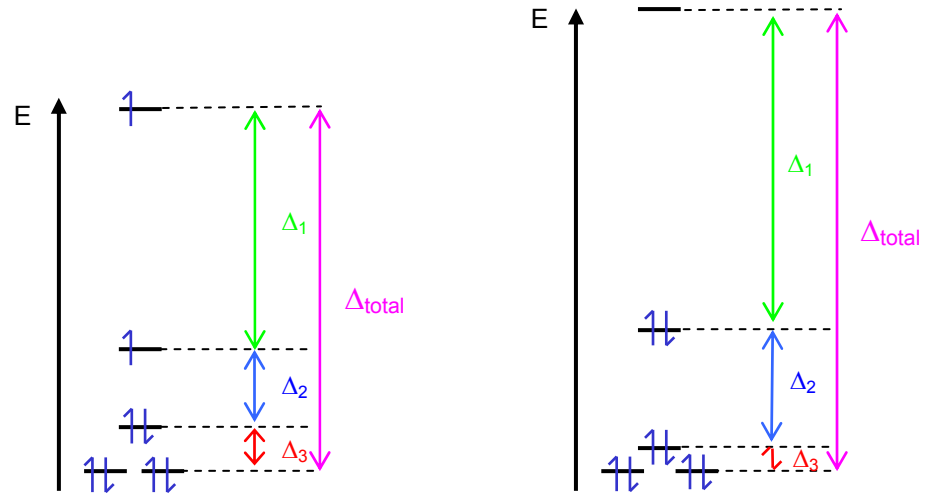
▪ Champ cristallin plan-carré

La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments d^8 (Ni^{2+},Pd^{2+},Pt^{2+}). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées. Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (**effet Jahn-Teller** : rencontré pour les ions d^9 (Cu^{2+}) et d^4 (Cr^{2+} ou Mn^{3+})) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre le schéma ci-dessous.



Exemple de complexes pour des ions d^8 :

La figure ci- dessous représente l'éclatement des niveaux d'énergie dans le cas d'un champ faible et d'un champ fort (complexe $[Ni(CN)_4]^{2-}$). Dans le cas d'un champ fort (ligands CN^-), les électrons vont occuper les niveaux d'énergie les plus bas car Δ_1 est grand ; le complexe est alors diamagnétique. En principe, il est possible d'obtenir des complexes à spin élevé (champ faible) si l'énergie d'appariement P est supérieure à Δ_1 mais aucun exemple de complexe semble connu.



Complexe hypothétique :spin élevé : Spin faible : $[Ni(CN)_4]^{2-}$

On définit $\mathbf{\Delta_p}$ comme égal à $\mathbf{\Delta_{total}}$ ($\Delta_{total}=\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3$). D'une manière générale $\mathbf{\Delta_P}$ reste voisin de $\mathbf{1,3\ \Delta_O}$.

Conclusion :

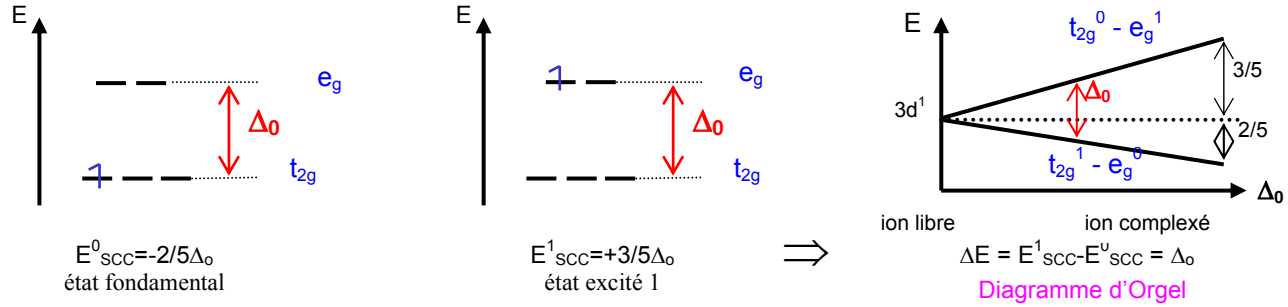
La théorie du champ cristallin explique les propriétés magnétiques manifestées par les complexes des éléments **d**, en accord avec leurs géométries. Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est relié à la force du champ des ligands qui doit passer de champ faible à champ fort.

2. Théorie du champ cristallin : explication de la couleur

On explique la couleurs des complexes des éléments de transition par une transition électronique de type d-d au cours de laquelle un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique. Ces transitions résultent de l'absorption d'un photon de la lumière visible et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée.

- **Cas de : $Ti(H_2O)_6^{3+}$** composé paramagnétique/couleur violette

  Ti^{3+} est un ion $d^1 \Rightarrow$ L'absorption d'un photon permet la promotion du seul électron du niveau t_{2g} vers le niveau e_g, donc d'un état fondamental du complexe (énergie E^0) à un niveau excité (énergie E^1) comme en témoigne les schémas ci-dessous qui permettent de construire le diagramme d'**Orgel**. La transition d-d consiste au passage d'un électron du niveau t^1_{2g}-e^0_g au niveau t^0_{2g}-e^1_g et nécessite une énergie Δ_o. Une seule bande d'absorption est alors attendue.

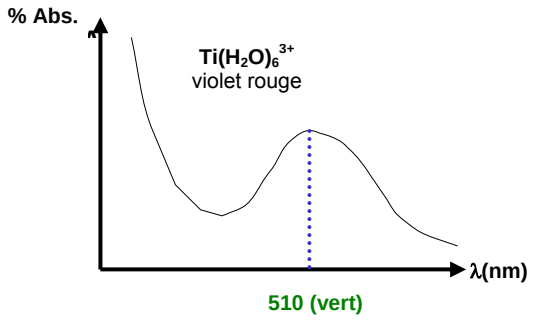


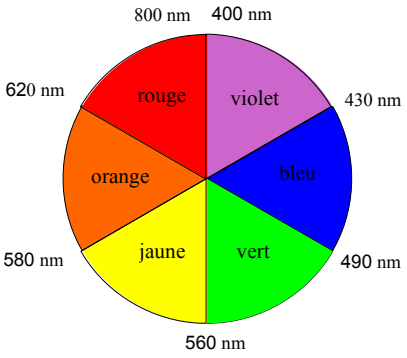
$E^0_{SCC} = -2/5\Delta_o$ état fondamental

$E^1_{SCC} = +3/5\Delta_o$ état excité 1 $\Rightarrow$ $\Delta E = E^1_{SCC} - E^0_{SCC} = \Delta_o$

Diagramme d'Orgel

Effectivement, le spectre d'absorption de l'ion $Ti(H_2O)_6^{3+}$ ne présente qu'une bande autour de 510nm (région verte du spectre visible); il apparaît donc, à notre œil, comme présentant la couleur complémentaire (spectre blanc - bande verte = violet rouge).





Calcul de Δo:

$$\Delta E = \Delta o = \frac{hc}{\lambda} = hc\,\bar{\nu} \quad \text{où} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{(nombre d'onde en cm}^{-1}\text{)}$$

Dans S.I (en kJ/mol) :

$$\Delta E = \Delta o = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62\times10^{-34}\times3\times10^{8}}{\lambda} \text{ J.m d'où } N.\Delta o. = \frac{1.196.10^{5}}{\lambda(nm)} \text{ kJ/mol} = 234 \text{ kJ/mole}$$

En unité cm^{-1} :

$$\Delta E = \Delta o = \frac{1}{510.10^{-7}} = 19607 cm^{-1} \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$$ ***avec : $1cm^{-1} = 11.962\ 10^{-3}$ kJ/mole***

Soit pour un ligand H_2O : $\Delta_o = 19607 / 6 = 3268$ cm^{-1}

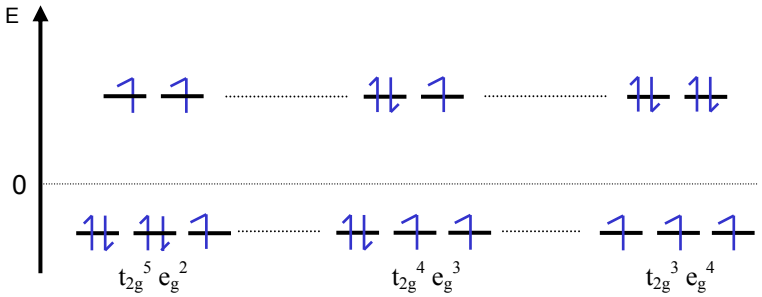
Lorsqu'il y aura plusieurs électrons célibataires, plusieurs transitions entre les niveaux t_{2g} à e_g seront possibles. On verra donc autant de bandes d'absorption sur le spectre , celle d'énergie la plus faible (Δ_o le plus petit) correspondant à λ la plus grande.

- **Cas de l'ion Co^{2+} : d^7 (spin élevé)**

La prévision du nombre de bandes d'absorption se fait à l'aide du diagramme d'Orgel. Ce diagramme est construit après avoir déterminé les états excités possibles conduisant au même nombre d'électrons célibataires qu'à l'état fondamental (**ΔS=0**). On obtient ainsi 3 niveaux d'énergie donc deux transitions d – d permises ce qui entraîne l'apparition de 2 bandes d'absorption sur le spectre :

$\Delta_1 = \Delta_o$ pour la transition $t_{2g}^5\ e_g^2 \rightarrow t_{2g}^4\ e_g^3$

$\Delta_2 = 2\Delta_o$ pour la transition $t_{2g}^5\ e_g^2 \rightarrow t_{2g}^3\ e_g^4$



état fondamental : $E_{SCC} = -5(2/5\Delta_o) + 2(3/5\Delta_o)$; $E_{SCC} = -0.8\Delta_o$

état excité 1 : $E^1_{SCC} = -4(2/5\Delta_o) + 3(3/5\Delta_o)$; $E^1_{SCC\,s} = +0.2\Delta_o$

état excité 2 : $E^2_{SCC} = -3(2/5\Delta_o) + 4(3/5\Delta_o)$; $E^2_{SCC} = +1.2\Delta_o$

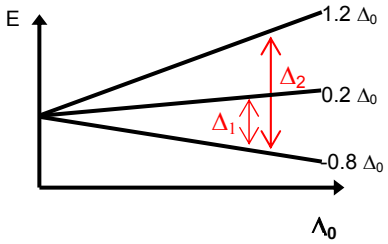
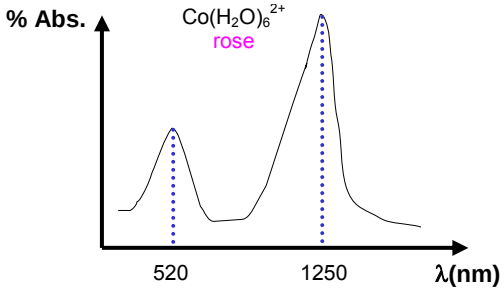


Diagramme d'Orgel



Spectre d'absorption

Expérimentalement, on obtient $\Delta_1 = \frac{1}{1250.10^{-7}} = 8000 cm^{-1}$ et $\Delta_2 = \frac{1}{520.10^{-7}} = 19230 cm^{-1}$. La valeur de Δo correspond en général à l'énergie de la bande située à la longueur d'onde la plus élevée (ici $\Delta_1 = \Delta_o = 8000\ cm^{-1}$). L'énergie de la deuxième bande ne correspond pas à la valeur attendue par le diagramme d'Orgel ($\Delta_2 = 19230 cm^{-1}$ au lieu de $2\Delta_o = 16000\ cm^{-1}$).
On pourra remarquer que la bande à la longueur d'onde la plus élevée (λ = 1250 nm) se trouve dans l'infrarouge et ne peut donc pas être observée sur la plupart des spectromètres classiques.

- **Interprétation des valeurs de Δ (Δ_o , Δ_t ou Δ_p)**

Pour un complexe octaédrique, Δ_o correspond au champ cristallin exercé par 6 ligands. On peut en déduire la valeur de Δ associée à un ligand X : $\Delta(X) = \frac{\Delta_o}{6}$.

La force du ligand détermine la couleur du complexe :

- Un ligand à champ fort absorbera un photon de λ petite (couleur jaune / orange)
- Un ligand à champ faible absorbera un photon de λ grande (couleur vert / bleu)

Couleur de quelques complexes				
Complexe	*Couleur du complexe*	*Couleur absorbée*	*λabs (nm)*	*Δo (cm^{-1})*
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	Jaune	Violet	380	26316
$[Co(NH_3)_5NCS]^{2+}$	Orange	Bleu	470	21277
$[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$	Rouge	Bleu-vert	500	20000
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	Pourpre	Jaune-vert	530	18868
$Trans[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$	Vert	Rouge	680	14706

Pour cette série de complexes du cobalt III, on peut établir que la force des ligands correspond au classement suivant :

$$NH_3 > SCN^- > H_2O > Cl^-.$$

De façon générale, le classement général des ligand selon leur force constitue la **série spectrochimique des ligands** (classement par force croissante) : $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O <$ EDTA $< NH_3 <$ En $< NO_2^- << CN^- < CO$.

Pour un même ligand, on constate que la force du champ cristallin dépend aussi du cation :

- elle augmente avec la charge du cation
- pour un degré d'oxydation donné, elle augmente avec la période (5d > 4d > 3d)

On peut donc construire également une **série spectrochimique des cations** : $Mn^{II} < Ni^{II} < Co^{II} < Fe^{III} < Cr^{III} < V^{III} < Co^{III} < Rh^{III} < Ru^{III} < Pd^{IV} < Re^{IV} < Pt^{IV}$.

Ainsi, le passage d'une configuration spin élevé à spin faible sera facilité dans un complexe engageant un cation situé à gauche de la série précédente et un anion (ou molécule) situé à droite de la série des ligands.

Remarque : si les orbitales d sont pleines (ions Zn^{2+}, Cu^+, Sc^{3+}), les complexes sont incolores car aucune **transition d-d** ne peut être observée.

En exploitant un diagramme d'Orgel pour les géométries tétraédrique et plan-carré, on peut prévoir le nombre de bandes permises. A l'inverse, l'exploitation des spectres optiques permet de déterminer les énergies de dédoublement **Δ** pour divers complexes et diverses coordinations.

- **Application :**

La figure suivante montre la relation entre la couleur d'un complexe et les bandes d'absorptions observées dans la gamme de longueurs d'onde 300-900 nm.

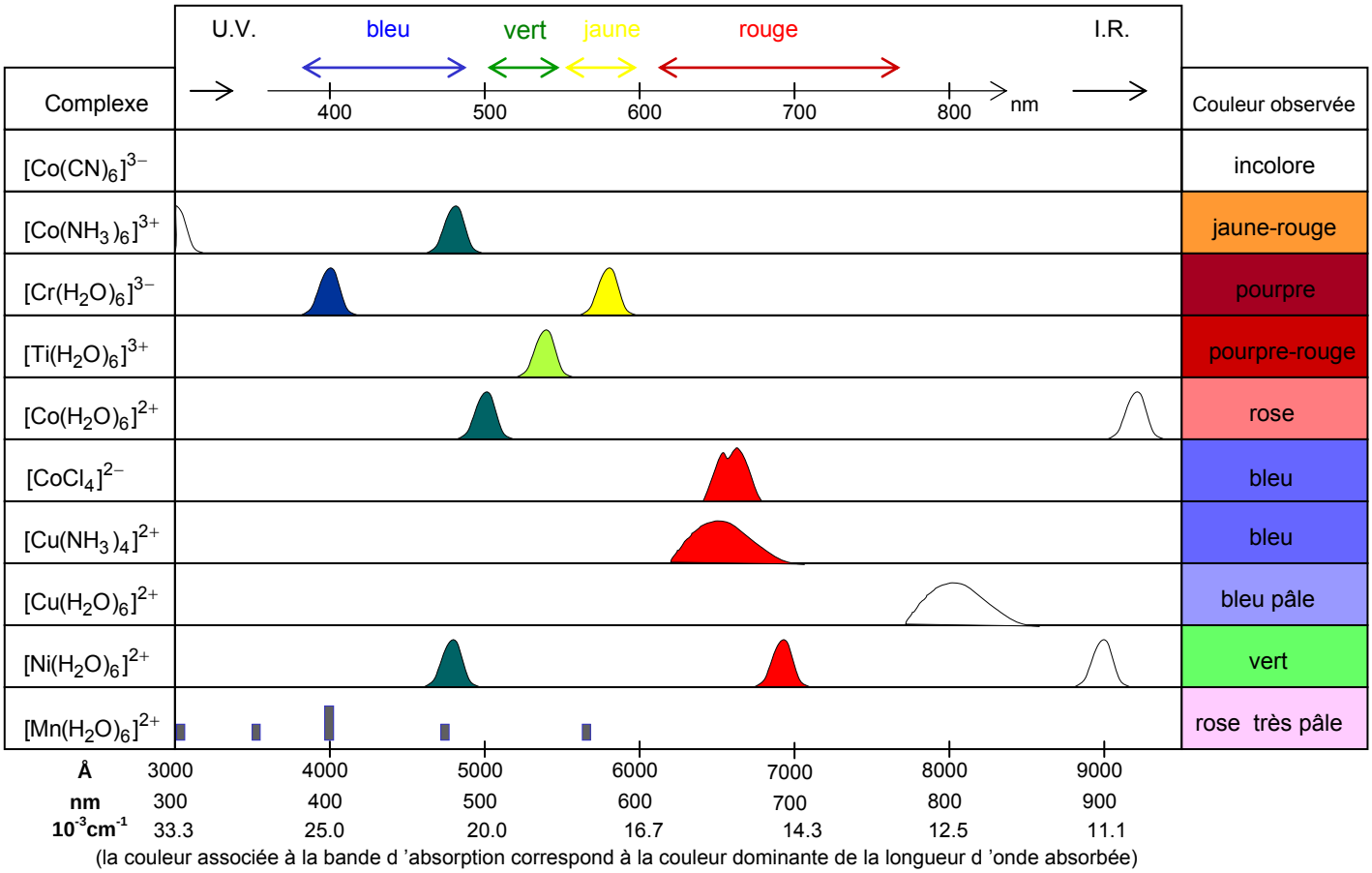
On peut constater que le remplacement du ligand H_2O par le ligand NH_3 dans le complexe du cuivre II fait passer la couleur de bleu pâle (λ ≈ 800 nm) à bleu foncé (λ ≈ 680 nm) par simple augmentation de la force des ligands ($NH_3 > H_2O$). Cette modification de couleur se fait sans changement de géométrie (complexe octaédrique). La même remarque peut être faite pour les complexes octaédriques du cobalt III avec les ligands NH_3 et CN^-.

Energie de dédoublement orbital Δo pour divers complexes et diverses coordinations

Complexes octaédriques	Δ (cm^{-1})	Complexes octaédriques	Δ (cm^{-1})	Complexes octaédriques	Δ (cm^{-1})
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	20300	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	10400	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8500
$[Ti(F)_6]^{3-}$	17000	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	13700	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10800
$[V(H_2O)_6]^{3+}$	17850	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	33800	$[Ni(en)_3]^{2+}$	11600
$[V(H_2O)_6]^{2+}$	12400	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	35000	$[Cr(en)_3]^{3+}$	21900
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	13900	$[Co(F)_6]^{3-}$	13000	$[RhCl_6]^{3-}$	20300
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	17400	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	9300	$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	34100
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	21600	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	18200	$[RhBr_6]^{3-}$	19000
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	26600	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	10100	$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	27700
$[CrCo_6]^{3+}$	34150				
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	7800	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22900	$[Ir(Cl)_6]^{3-}$	25000
$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	21000	$[Co(CN)_6]^{3-}$	34800	$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$	40000

Complexes tétraédriques	Δ_t (cm^{-1})	Complexes plan-carré	Δ_1 (cm^{-1})	Δ_2 (cm^{-1})	Δ_3(cm^{-1})	Δ_p (cm^{-1})
$[VCl_4]$	900	$[Pd(Cl)_4]^{2-}$	19150	6200	1450	26800
$[Co(Cl)_4]^{2-}$	3300	$[Pd(Br)_4]^{2-}$	18450	5400	1350	25200
$[Co(Br)_4]^{2-}$	2900	$[Pd(Cl)_4]^{2-}$	23450	5900	4350	33700
$[Co(Cl)_4]^{2-}$	2700	$[Pd(Br)_4]^{2-}$	22150	6000	3550	31700
$[Co(NCS)_4]^{2-}$	4700	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	24950	9900	650	35500

Relation entre les couleurs observées et les spectres d'absorption de quelques complexes d'éléments de transition



(la couleur associée à la bande d 'absorption correspond à la couleur dominante de la longueur d 'onde absorbée)

De la même manière, on peut comprendre le changement de couleur observé lorsqu'on laisse le chlorure de cobalt anhydre au contact d'une atmosphère humide (passage du bleu au rose). Ici le changement de couleur est essentiellement lié à un changement de géométrie.

$$\underset{\text{bleu}}{CoCl_2} + 6\,H_2O \qquad \underset{\text{rose}}{CoCl_2,\,6\,H_2O}$$

$$\underset{[4]}{Co^{2+}[CoCl_4]^{2-}} + 12\,H_2O \qquad 2\,\underset{[6]}{[Co(H_2O)_6]^{2+}} + 4\,Cl^-$$

L'hydratation de $CoCl_2$ est un phénomène naturel car, d'une part H_2O est un ligand plus fort que Cl^- et d'autre part le cobalt II est plus stabilisé en coordinence octaédrique qu'en coordinence tétraédrique. Ce changement de ligand est associé à un changement de géométrie (tétraèdre octaèdre) et à une modification de la couleur. La réversibilité de la réaction a donné lieu à des applications ludiques comme le baromètre (bleu = beau temps et rose = temps pluvieux) ou l'encre invisible.

- **Conclusion :**

La couleur des complexes d'éléments **d** est majoritairement expliquée par des **transitions d-d**.

3. Théorie des orbitales moléculaires : cas d'un complexe octaédrique

Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (**O.M.**) est construit par recouvrement des orbitales atomiques (**O.A.**) des ligands et du métal de transition. Dans le cas d'un complexe octaédrique des métaux de la 1ère série de transition, il y a 9 orbitales de valence pour l'ion métallique : les orbitales (3d, 4s, 4p) ou (4s, 4p, 4d).

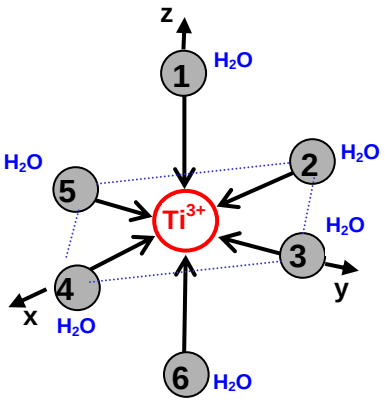
- 6 de ces O.A. : $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$ ont leur lobes orientés suivant les axes Ox, Oy et Oz c'est à dire dans les directions des liaisons Métal — Ligand et par suite conduiront à des liaisons de type σ.
- 3 de ces O.A. : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} sont au contraire orientées pour l'établissement de liaisons π ou bien ne forment pas de liaisons.

Chacun des 6 ligands doit disposer d'une orbitale de type σ. Ces 6 O.A. individuelles sont alors combinées linéairement pour obtenir 6 O.A. hybrides. Par recouvrement des ces 6 O.A. hybrides avec les 6 O.A. de M, on forme les 6 liaisons σ M— L. On obtient ainsi les orbitales moléculaires liantes et antiliantes.

Si le ligand possède des orbitales π, on les combine linéairement pour obtenir des orbitales hybrides pouvant se recouvrir avec les O.A. π de M. De même, on obtient des O.M. liantes et antiliantes de type π.

- Cas de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$: formation de **liaisons σ**

L'atome de titane dispose de ses orbitales de valence 3d, 4s et 4p. Chaque molécule d'eau fournit une orbitale de valence de type σ_{sp^3} .



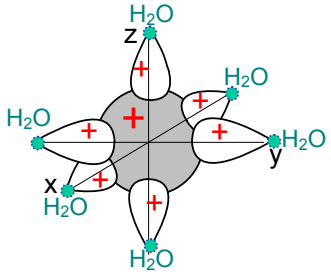
La combinaison des orbitales σ de H_2O avec l'orbitale 4s du cation conduit à une O.M. liante : $\psi(s) = C_1(4s) \oplus C_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$

Les autres orbitales moléculaires sont obtenues en combinant successivement les 5 O.A. restantes de Ti^{3+} avec celles des ligands qui se trouvent dans leurs directions. On obtient ainsi :

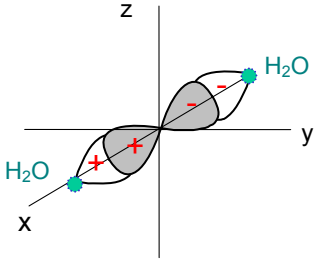
$$\Psi(p_x) = C_3(4p_x) \oplus C_4(\sigma_4 - \sigma_2)$$
$$\Psi(p_y) = C_3(4p_y) \oplus C_4(\sigma_3 - \sigma_5)$$
$$\Psi(p_z) = C_3(4p_z) \oplus C_4(\sigma_1 - \sigma_6)$$
$$\Psi(\sigma_{x^2-y^2}) = C_5(3d_{x^2-y^2}) \oplus C_6(\sigma_4 + \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_3)$$
$$\Psi(\sigma_{z^2}) = C_7(3d_{z^2}) \oplus C_8(2\sigma_1 + 2\sigma_6 - \sigma_4 - \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_5)$$

Les fonctions antiliantes Ψ* correspondantes s'obtiennent en changeant le signe ⊕ par le signe -.

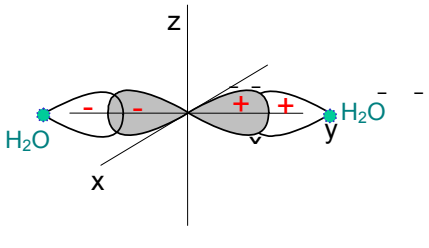
Ci-dessous sont représentés les recouvrements des orbitales atomiques qui conduisent aux orbitales moléculaires liantes :



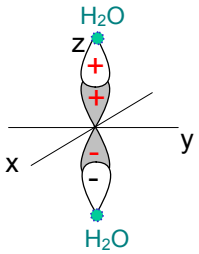
Ψ(s)



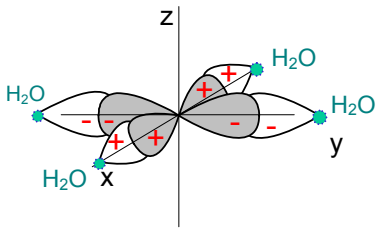
Ψ(p_x)



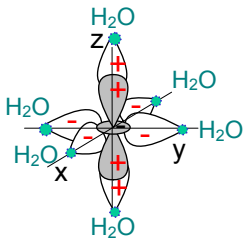
Ψ(p_y)



$\Psi(p_z)$

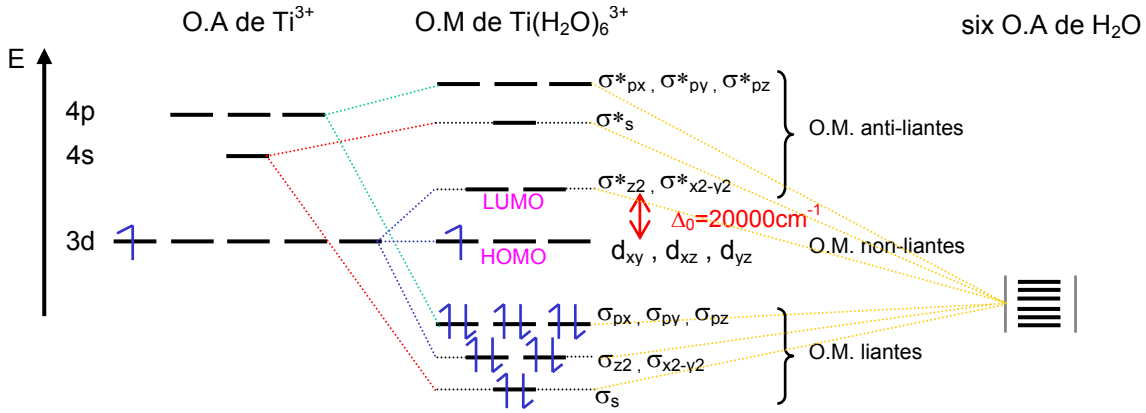


$\Psi(\sigma_{x^2-y^2})$



$\Psi(\sigma_{z^2})$

Le **diagramme d'énergie des orbitales moléculaires** de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ est présenté ci-dessous . Les six paires d'électrons apportés par les ligands et l'électron de l'ion Ti^{3+} occupent les OM de plus basse énergie. Le dernier niveau occupé (HOMO) correspond à une orbitale moléculaire triplement dégénérée de type t_{2g} alors que le premier niveau non occupé (LUMO) correspond à une orbitale moléculaire doublement dégénérée de type e_g. On comprend facilement que l'absorption d'une énergie lumineuse adéquate (ΔE) permettra de faire passer un électron de l'orbitale moléculaire HOMO à l'orbitale moléculaire LUMO. Ce résultat est tout à fait identique à celui observé dans la théorie du champ cristallin, seule la nature de la liaison est changée.



HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitals
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitals

- **Conclusion**

La théorie des OM permet d'expliquer la couleur des complexes d'éléments **d** et la modification des propriétés magnétiques en relation avec la différence d'énergie ΔE entre les niveaux des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.

Conclusion Générale

La couleur des complexes des éléments **d** est expliquée par des transitions électroniques (**d-d**) entre niveaux d'énergie. Les propriétés magnétiques, spin élevé ou spin faible, sont dues respectivement au respect ou au non respect de la règle de Hund pour le remplissage des niveaux d'énergie par les électrons du cation seul - **Théorie du champ des ligands** - ou par l'ensemble des électrons de valence du cation et des ligands - **Théorie des OM** -.

Un complexe **incolore** est toujours **diamagnétique**
Un complexe **paramagnétique** est toujours **coloré**

Remarque

*Les transitions d-d n'expliquent pas la couleur soutenue de $KMnO_4$ (violet), K_2CrO_4 (jaune) et de bien d'autres composés. La couleur du permanganate de potassium est due à l'ion $[MnO_4]^-$ (géométrie tétraédrique). Cette couleur n'est pas due à une transition d-d, car Mn^{VII} est un ion d^0, mais à un transfert de charge (**TC**) d'un électron du ligand O^{2-} vers le cation Mn^{VII}. Ceci est la deuxième explication de la couleur des composés engageant des éléments de transition.*

Le fer

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

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

a. Propriétés physiques

Fer α	$\xleftrightarrow{906°C}$	**Fer γ**	$\xleftrightarrow{1401°C}$	**Fer δ**	$\xleftrightarrow{1539°C}$	**Fer liquide**
	Cubique I		c.f.c.	Cubique I		
a(Å)	2.86		3.65	2.93		
r_M(Å)	1.24		1.29	1.27		

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

b. Propriétés chimiques

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

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

$Fe + \frac{3}{2}F_2 \rightarrow FeF_3$ à froid, l'attaque s'arrête par passivation

$Fe + \frac{3}{2}Cl_2 \rightarrow FeCl_3$ à 600°C, réaction exothermique

Combustion avec les oxydants faibles: I_2,.. → degré +II

$Fe + I_2 \rightarrow FeI_2$

Avec les non-métaux : la réaction est plus douce

Soufre $Fe(limaille) + S \xrightarrow{à\ la\ flamme} Fe^{II}S$

$FeS + S \rightarrow Fe^{II}S_2^{-I}$ pyrite (type NaCl)

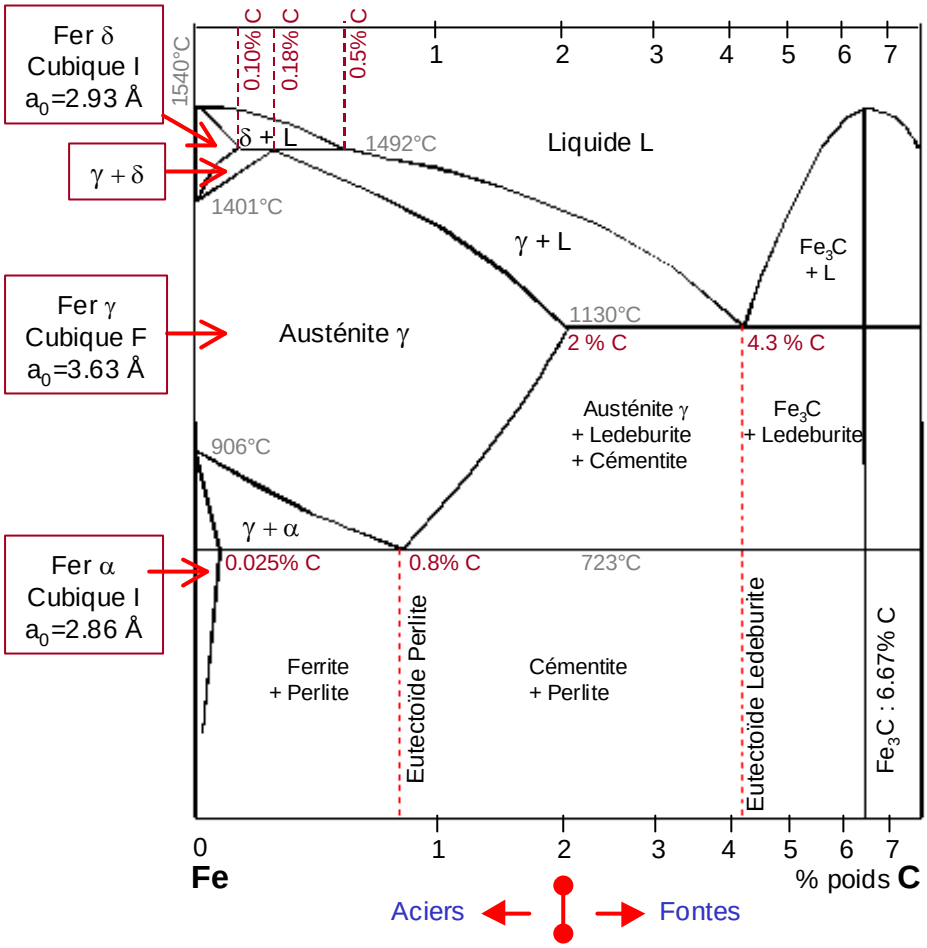
Azote (N_2 ou NH_3) composés d'insertion qui durcissent le fer et augmentent sa résistance à l'abrasion (FeN_x)

Carbone $3Fe + C \xrightarrow{T>1100°C} Fe_3C$ (cémentite) ou

$3Fe + 2CO \longrightarrow Fe_3C + CO_2$

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

Diagramme Fer - Carbone (en % poids)



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

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

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

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

Quelques réactions:

Milieu basique (pH<10) $I_2(sol) + 2Fe(OH)_{2\downarrow} + 2OH^- \leftrightarrows 2I^- + 2Fe(OH)_{3\downarrow}$

Milieu acide (inverse) $2I^- + 2Fe^{3+} \leftrightarrows I_2 + 2Fe^{2+}$

Milieu acide : $3Fe^{2+} + N^{V}O_3^- + 4H^+ \leftrightarrows N^{II}O(g) + 3Fe^{3+} + 2H_2O$

$Fe^{2+} + N^{III}O_2^- + 2H^+ \leftrightarrows N^{II}O(g) + Fe^{3+} + H_2O$

Milieu basique $8Fe(OH)_{2\downarrow} + NO_3^- + 6H_2O \leftrightarrows NH_3(sol) + Fe(OH)_{3\downarrow} + OH^-$

b. Le fer +III : faible caractère oxydant

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

c. Les complexes : influence du champ cristallin

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

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

III - La corrosion du fer

1. En milieu aqueux.

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

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

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

a. Mise en évidence de la corrosion.

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

Données du tracé :

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

et $pK_s = 18.3$ pour $Fe(OH)_{2\downarrow} \leftrightarrows HFeO_2^- + H^+$

L'oxydation du fer suit le schéma suivant :

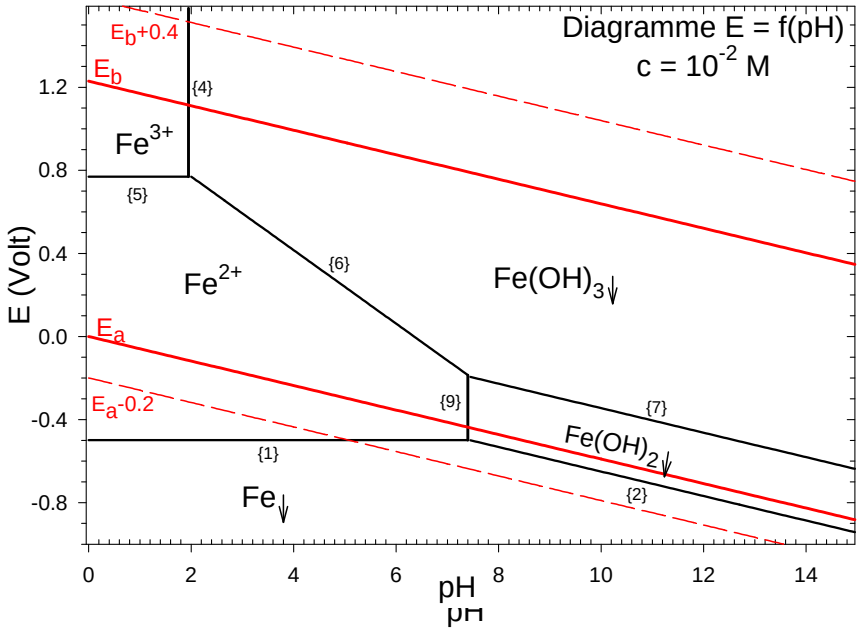
$$Fe \leftrightarrows Fe^{2+} + 2e^-$$
$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_2$$
$$Fe + 2H^+ \leftrightarrows Fe^{2+} + H_2$$

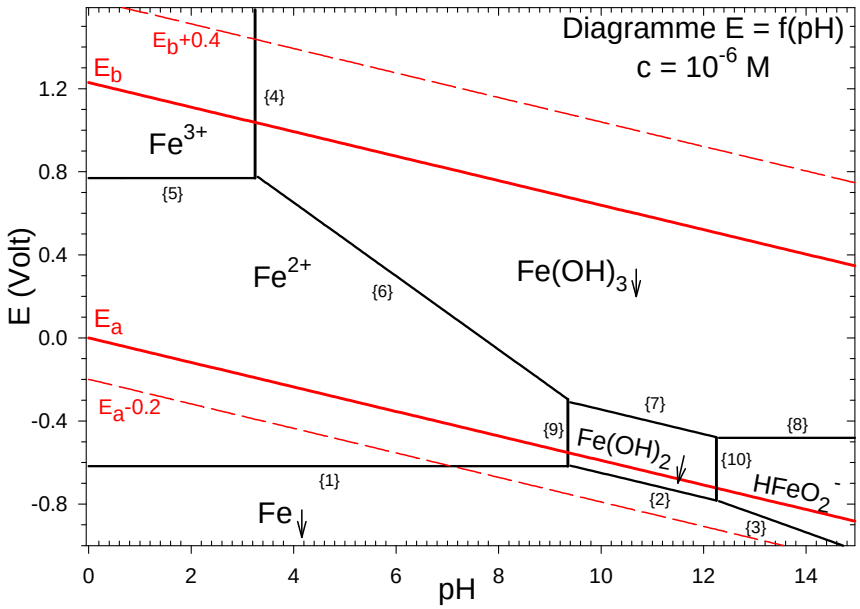
puis l'oxygène oxyde $Fe^{2+} \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$.

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_2O \qquad \approx 1.0\,Volt$$
$$Fe^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_3 + 1e^- + 3H^+ \qquad \approx 0.0\,Volt$$
$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 5H_2O \leftrightarrows 2Fe(OH)_3 + 4H^+$$

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

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





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

Conclusion : Le fer se corrode pour donner de la rouille à $4 \leq pH \leq 12$.

b. Moyens de protection du métal :

Protection cathodique :

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

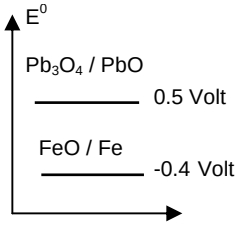
Corrélat :

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

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

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

On dépose sur du fer une couche de phosphates par immersion des pièces dans un bain basique et chaud de phosphates (Na_3PO_4+NaOH). Il se forme $FePO_4$ + des phosphates de Mn, Co….



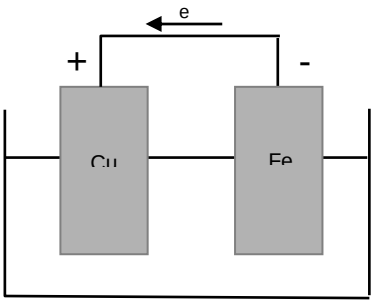
Protection par revêtement externe : peintures…

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

c. Accélération de la corrosion du métal :

Par formation d'une pile électrochimique :

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

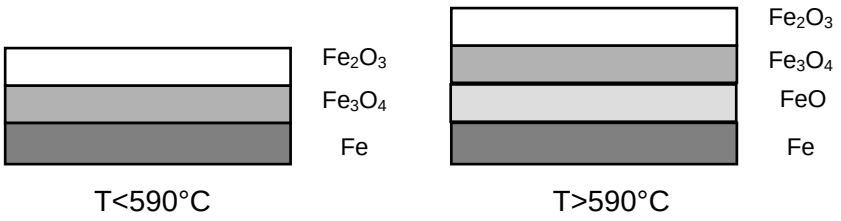


→ **il faut proscrire les associations Fe-Cu**. (cf. Annexes)

2. Corrosion du fer par voie sèche

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

- A T<590°C:
  le fer est recouvert successivement d'une couche de Fe_3O_4 et d'une couche externe de Fe_2O_3
- A T>590°C :
  le fer est recouvert successivement de couches de Fe0, Fe_3O_4 et enfin à l'extérieur de Fe_2O_3



La réaction de dismutation : $4FeO \rightleftarrows Fe_3O_4 + Fe$ a une vitesse faible à température ambiante (FeO est alors "stable" à 25°C); FeO est non-stœchiométrique (wüstite $Fe_{0.94}O$) - (voir IV-a).

On réalise des protections par formation de couches de Fe_3O_4 (bronzage des fers et aciers) par immersion dans des mélanges de nitrates alcalins fondus (canons de fusils).

IV - Le fer aux degrés +II et +III dans l'état solide: FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4

a. FeO (Wustite)

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

$$FeC_2O_4 \xrightarrow{\Delta} FeO + CO + CO_2 .$$

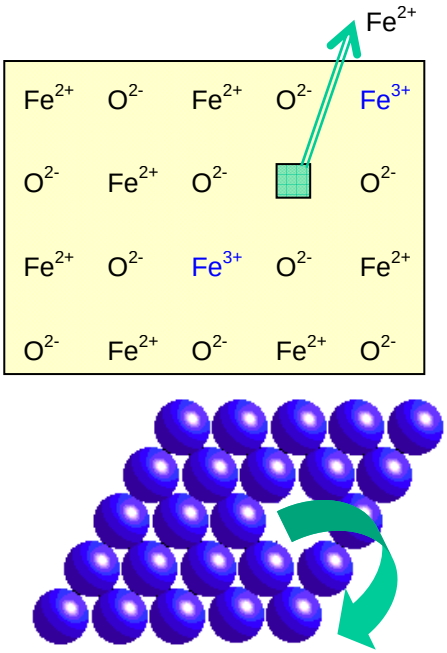
FeO est non stœchiométrique.

Le cristal parfait aurait une structure NaCl (a=4.32 Å), en fait c'est $Fe_{0.94}O$ et a=4.28 Å. Il y a un déficit de 6% en Fe^{2+} (6% de lacunes □). Ce sont des défauts de Schottky (par opposition aux défauts de Frenkel : lacunes + intersticiels).

$$\begin{array}{l} 2xFe^{2+} \rightarrow 2xFe^{3+} + 2xe^- \\ xFe^{2+} + 2xe^- \rightarrow x[\ ] \\ \hline 2xFe^{2+} \rightarrow 2xFe^{3+} + x[\ ] \end{array}$$

La disparition d'un ion Fe^{2+} s'accompagne de la formation de 2 ions Fe^{3+} et d'une lacune □. On a donc : $Fe_{1-x}\square_xO$ (x=0.06).

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



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

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

b. Fe_3O_4

La magnétite (oxyde noir) est en fait un oxyde mixte de Fer^{II} et Fer^{III} qu'on peut écrire : "FeO,Fe_2O_3".

- Structure de type spinelle AB_2O_4, a=8.41 Å et Z=8, réseau cfc d'ions O^{2-} (32O)
  32 sites [6] B occupe la moitié des sites octaédriques
  64 sites [4] A occupe 1/8 des sites tétraédriques
  On parle de : <u>spinelle direct</u> si on a $\underset{[4]}{A}\underbrace{(BB)}_{[6]}O_4$ comme dans $ZnFe_2O_4$

  <u>spinelle inverse</u> si on a $\underset{[4]}{B}\underbrace{(AB)}_{[6]}O_4$ comme dans $NiFe_2O_4$ ou $Fe(NiFe)O_4$.

  Fe_3O_4 est un spinelle inverse : $Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$

- <u>Remarque</u> : Fe^{2+} est plus stabilisé en champ octaédrique qu'en champ tétraédrique (alors qu'il n'y a aucune stabilisation possible pour Fe^{3+} quel que soit le champ, voir le chapitre sur le Champcristallin). C'est pourquoi la structure spinelle inverse est favorisée pour Fe_3O_4.

- Ferrimagnétique pour T<Tc=578°C $\sigma_s=4\mu_B$/mol

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

c. Fe_2O_3 *il existe plusieurs variétés*

α-Fe_2O_3 : hématite rouge (type corindon α-Al_2O_3)

- C'est la variété stable (caractère acide avec les oxyde basiques → $MgFe_2O_4$ mais caractère basique avec les acides → Fe^{3+}+H_2O.
- Oxyde stable jusqu'à 1500K puis réduction : $3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$ (voir diag. Ellingham).
- Composé anti-ferromagnétique imparfait (composante ferromagnétique): T_N=675K
- Structure : réseau hexagonal compact d'ions O^{2-} avec 2/3 des sites [6] occupés.
- Solide réactif si préparé par déshydratation de $Fe(OH)_3$ à basse température (dissolution dans les acides). Si préparé à haute température ou chauffé à 1000°C → solide peu réactif.

γ-Fe_2O_3 : c'est une variété métastable. S'obtient par oxydation de la magnétite:

$$2Fe_3O_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 3\ \gamma - Fe_2O_3$$

- Structure cubique F de type spinelle (a=8.3 Å)

$$\underbrace{Fe^{III}_2Fe^{II}O_4}_{a=8.41} \rightarrow \underbrace{Fe^{III}_2Fe^{III}_{0.666}[\ ]_{0.333}O_4}_{a=8.3}\ (\times 3) \rightarrow Fe^{III}_8[\ ]O_{12} \equiv Fe_2O_3 \equiv Fe_2[\ ]_{\frac{1}{4}}O_3$$

C'est donc un spinelle lacunaire

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

$$\begin{array}{r} 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2e^- \\ \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \\ \hline 2Fe^{2+} + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + O^{2-} \end{array}$$

Les propriétés dérivent de celles du spinelle car :

$$\gamma - Fe_2O_3 \equiv Fe^{III}_8O_{12} \equiv Fe^{III}_{\frac{8}{3}}O_4 \equiv Fe^{III}_{2.666}O_4 \equiv \underbrace{Fe^{III}}_{A}\underbrace{Fe^{III}_{1.666}[\ ]_{0.333}}_{B_2}O_4$$

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

La formule réelle étant γ-Fe_2O_3 $\sigma_S = \frac{3}{4} \times 3.33\mu_B = 2.5\mu_B$

V - La métallurgie du fer

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

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

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

Principaux minerais :

Oxydes	Fe_2O_3	hématite rouge
	Fe_3O_4	magnétite noire (Suède)
	$2Fe_2O_3, 3H_20$	limonite (minette de lorraine)
	Fe_2O_3, H_20	goethite
Carbonates	$FeCO_3$	siderose
Sulfures	FeS_2	pyrite

b. Aspects industriels.

Préparation de la fonte : le haut-fourneau

- Réduction des oxydes par CO

Matières premières :

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

Produits obtenus

Fonte liquide	à 1500-1600°C (alliage fer-carbone avec 2.0<%C<6.7 essentiellement sous forme de cémentite Fe_3C)

Laitier	au-dessus de la fonte : silicate double de Calcium et Aluminium + oxyde de fer et MgO
Gaz de haut fourneau	à la sortie du "gueulard" (T≈ 300°C), essentiellement $CO+CO_2+N_2+H_2$. Ces gaz sont dépoussiérés (suppression des oxydes et du carbone) puis envoyés vers les cowpers (tours de 35 à 45m de haut, 8 à 10m de diamètre remplies de briques réfractaires qui récupèrent la chaleur produite par la combustion du CO avec l'oxygène). Ensuite on envoie de l'air froid sur les briques chaudes pour alimenter le haut-fourneau.

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

Production du CO

$C + O_2 \leftrightarrows CO_2$	$\Delta H = -94\,kcal/mol$	exothermique	{1}
$C + CO_2 \leftrightarrows CO$	$\Delta H = +41\,kcal/mol$	endothermique	{2}

A haute température (T>700°C), l'équilibre {2} est déplacé vers la droite.

Réduction des oxydes de fer

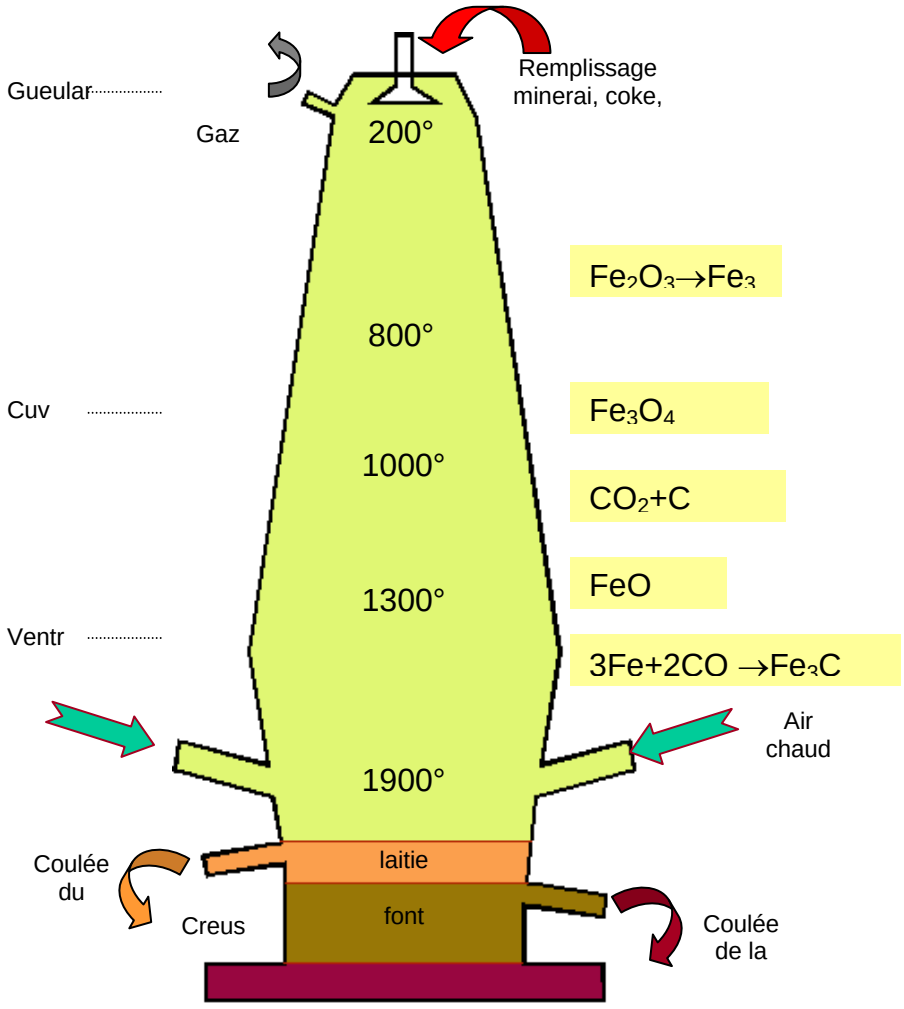
150°C	déshydratation		
500°C	$2Fe_2O_3 + CO \leftrightarrows 2Fe_3O_4 + CO_2$	$\Delta H > 0$	{4}
600-900°C	$Fe_3O_4 + CO \leftrightarrows 3FeO + CO_2$	$\Delta H < 0$	{5}
	$FeO + CO \leftrightarrows Fe + CO_2$	$\Delta H > 0$	{6}

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

$$3Fe + C \leftrightarrows Fe_3C \quad \{7\}$$

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

-



- Caractéristiques moyennes d'un haut-fourneau :

  Production 4 M t/an

  Consommation et production pour 1 tonne de fonte:

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

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

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

Fonte (%poids)		**Laitier** (%poids)		**Gaz** (% volume)	
93	Fer	38	CaO	56	N_2
4	C	36	SiO_2	28	CO
1	Mn	15	Al_2O_3	13	CO_2
0.5 à 2	Si	5 à 6	MgO	3	H_2
0.1 à 2	P	1 à 2	Fe_2O_3		
0.05	S	0.3 à 1	Mn		

Affinage de la fonte : les aciers . Oxydation de la fonte par O_2

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

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

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

- Durée de l'opération 20mn

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

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

- Composition moyenne d'un acier :

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

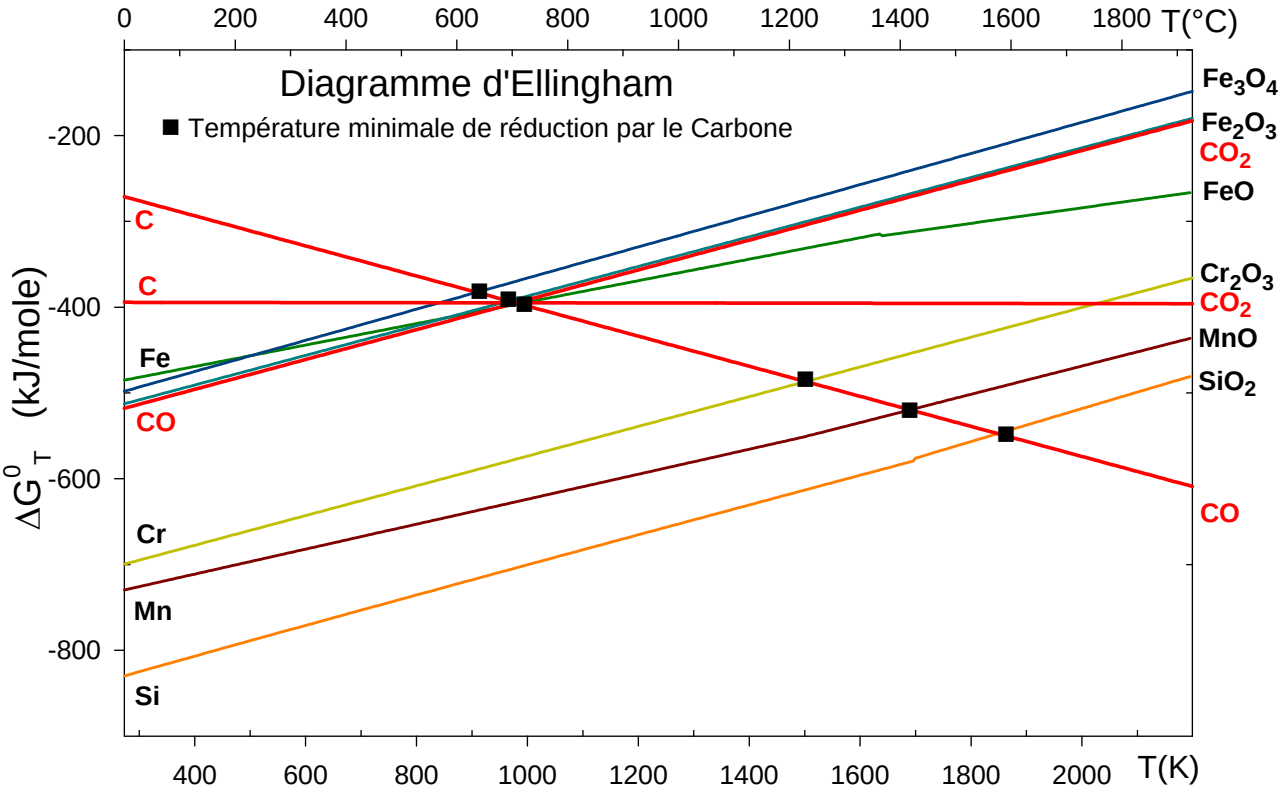
Les aciers spéciaux.

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

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

c. Aspects théoriques de la réduction des oxydes par CO

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



Les oxydes de fer et les oxydes de carbone

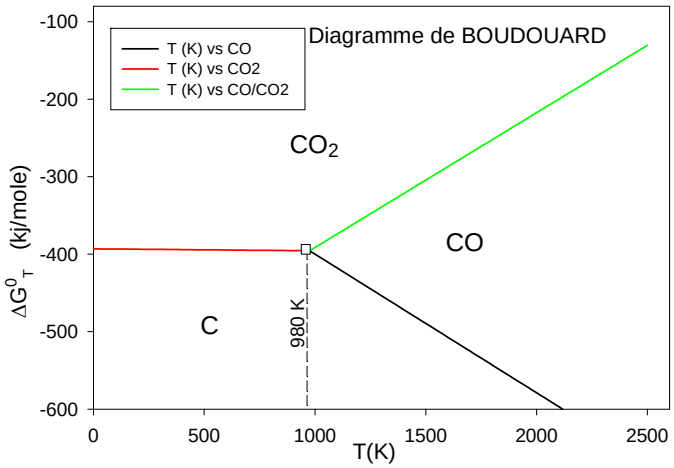
Toutes les droites représentatives des oxydes ont une pente positive
sauf celle conduisant à la formation de CO → CO possède un caractère réducteur vis à vis des oxydes de fer.

- On voit donc que CO est la forme prépondérante des oxydes de carbone à haute température puisque $\left|\Delta G_T^0\right|$ diminue quand T augmente.
- CO est donc un oxyde plus réducteur que FeO, Fe_2O_3 et Fe_3O_4 (de même pour MnO).

Dans l'affinage de la fonte :

- L'addition de O_2 (à T=1500-1600°C) sur une fonte oxydera d'abord le métal le plus réducteur : C, Si, Mn,…puis Fe
- C est plus réducteur que les métaux Fe, Si, Mn,… au delà des points de rencontre des droites ΔG_T^0 , à température élevée : $MO + C \rightarrow M + CO$

Domaine d'existence des oxydes de carbone :



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

$C + O_2 \leftrightarrows CO_2$	$\Delta G_1^0 = -399.13 - 2.48 * 10^{-3} T$
$2CO + O_2 \leftrightarrows 2CO_2$	$\Delta G_2^0 = -565.4 + 0.174\,T$
$2C + O_2 \leftrightarrows 2CO$	$\Delta G_3^0 = -220.9 - 0.179\,T$

Les trois droites se coupent à T=980 K

Pour T<980 K, il y a dismutation de CO : $2CO \leftrightarrows CO_2 + C$ Equilibre de BOUDOUARD
La fraction de CO est plus importante quand la température T est plus élevée.

L'équilibre de BOUDOUARD

$CO_2 + C \leftrightarrows 2CO$ avec $\Delta G_4^0 = \Delta G_3^0 - \Delta G_1^0 = 172.2 - 0.177\,T$, ΔG_4^0 diminue si T augmente

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2} * P^0}$$ avec $P = P_{CO} + P_{CO_2}$, (R=8.314 J/K/mole) et P^0 = Pression de référence (1 atm)

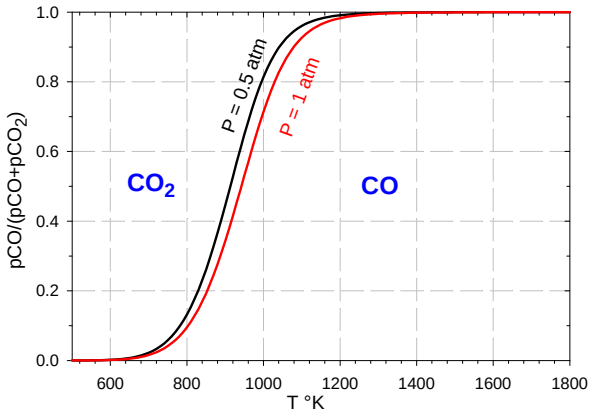
à l'équilibre $\Delta G_4^0 = -RT \operatorname{Log} K_p$ donc

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

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

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

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



Exemple:

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

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

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

Domaine d'existence des oxydes de fer :

$2Fe + O_2 \xrightarrow{K_1} 2FeO$	$\Delta G_1^0 = -532.6 + 0.1420 * T$	kJ/mole	{1}
$\frac{3}{2}Fe + O_2 \xrightarrow{K_2} \frac{1}{2}Fe_3O_4$	$\Delta G_2^0 = -559.9 + 0.1728 * T$	kJ/mole	{2}
$\frac{4}{3}Fe + O_2 \xrightarrow{K_3} \frac{2}{3}Fe_2O_3$	$\Delta G_3^0 = -547.6 + 0.1815 * T$	kJ/mole	{3}

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

P^0 est la pression de référence.

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

- à T<863 K :

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

$4Fe_3O_4 + O_2 \xrightarrow{K_4} 6Fe_2O_3$ $\Delta G_4^0 = 9\Delta G_3^0 - 8\Delta G_2^0 = -449.0 + 0.2511 * T$ kJ/mole {4}

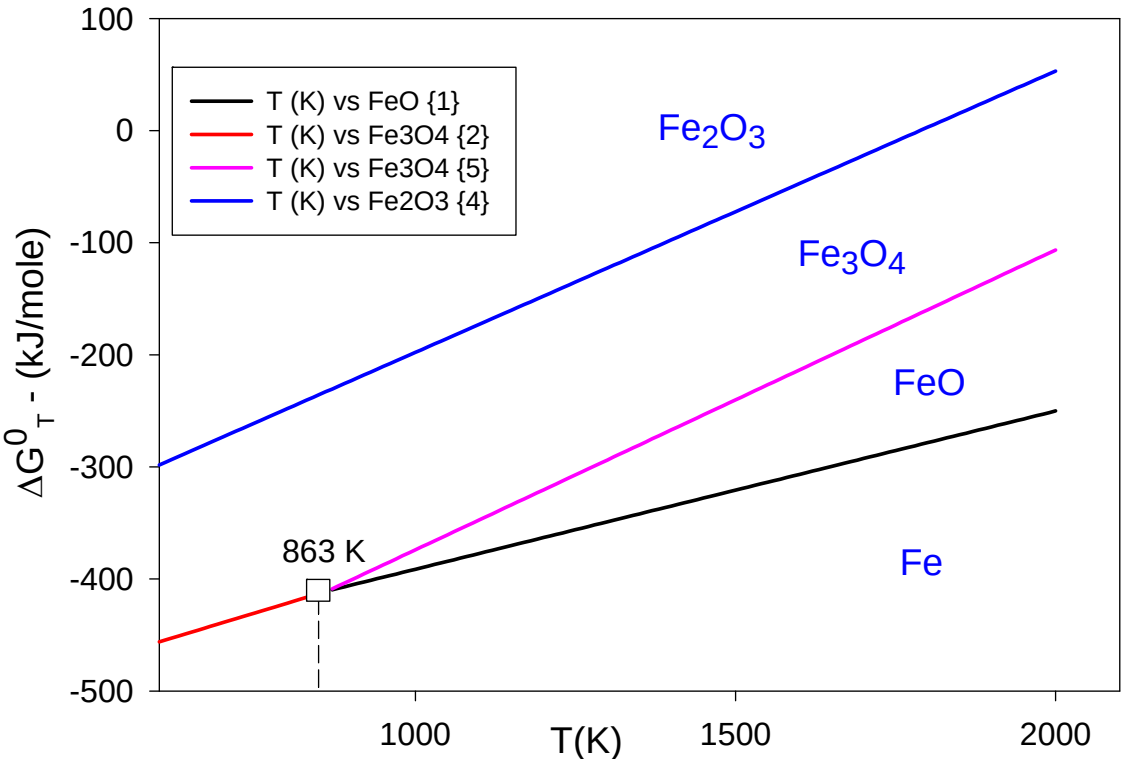
$\frac{3}{2}Fe + O_2 \xrightarrow{K_2} \frac{1}{2}Fe_3O_4$ $\Delta G_2^0 = -559.9 + 0.1728 * T$ kJ/mole {2}

♦ à T>863 K : il faut tenir tenant compte de l'équilibres {5} suivant :

$6FeO + O_2 \xrightarrow{K_5} 2Fe_3O_4$ $\Delta G_5^0 = 4\Delta G_2^0 - 3\Delta G_1^0 = -641.8 + 0.2677 * T$ kJ/mole {5}

On obtient ainsi le diagramme suivant pour pO_2=1 atm. C'est le diagramme de CHAUDRON

A T<863 K : $4FeO \leftrightarrows Fe + Fe_3O_4$, donc FeO est thermodynamiquement instable à basse température.



Réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone : A T>1000 K, le réducteur est CO gaz.

- Réduction de Fe_2O_3 $3Fe_2O_3 + CO \leftrightarrows 2Fe_3O_4 + CO_2$ ΔG_T^0

  Réaction totale si T>500 K, car $K_p = \frac{p_{CO2}}{p_{CO}} >> 1$,

  (à l'équilibre $\Delta G_T^0 = -RT * LogK_p$ et $K_{p(500)} = \exp(-\Delta G_{500}^0 / RT) \approx 10^8$

  car $\Delta G_T^0 = -58.18 - 0.0385 * T = 2\Delta G_{Fe_3O_4}^0 + \Delta G_{CO_2}^0 - 3\Delta G_{Fe_2O_3}^0 - \Delta G_{CO}^0$ en kJ/mole)

- Réduction de Fe_3O_4

  Si T<863 K $\frac{1}{4}Fe_3O_4 + CO \leftrightarrows \frac{3}{4}Fe + CO_2$ $\Delta G_T^0 = -2.74 + 6.3 * 10^{-4} * T$,

  cet équilibre est *déplacé vers la droite par une diminution de température*

  Si T>863 K $Fe_3O_4 + CO \leftrightarrows 3FeO + CO_2$ $\Delta G_T^0 = 38.2 - 0.0488 * T$

  cet équilibre est *déplacé vers la droite par une augmentation de température*

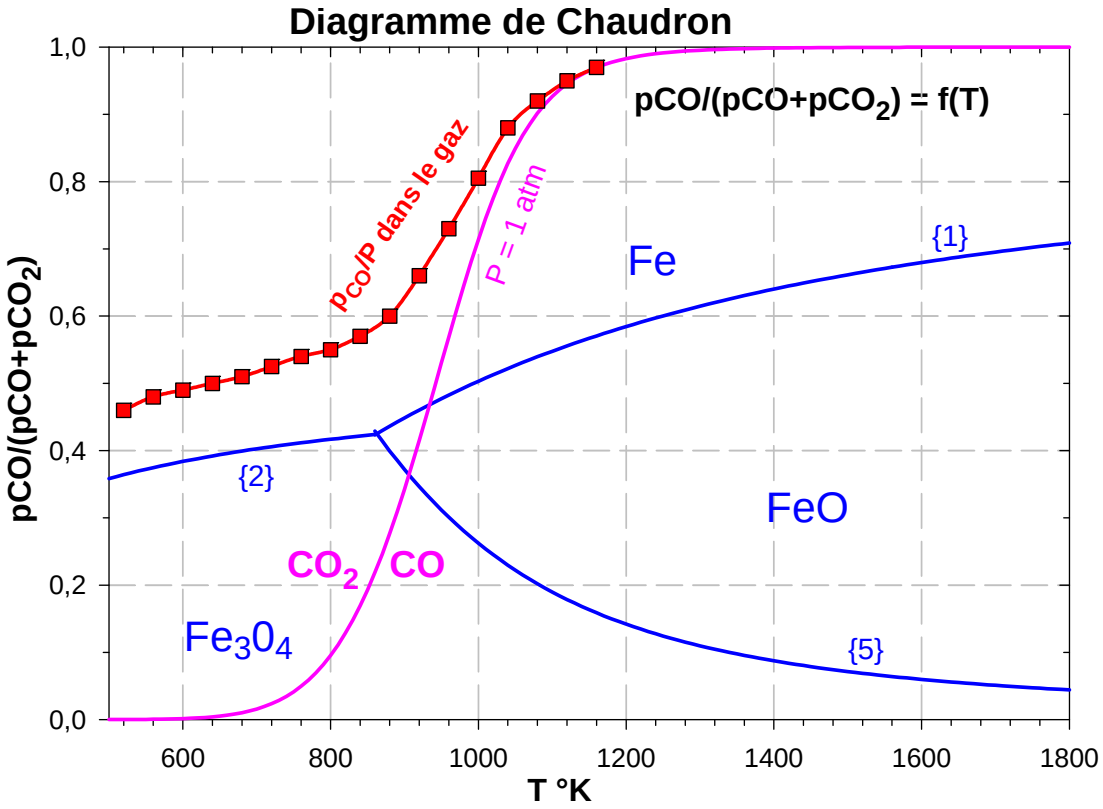
  puis $FeO + CO \leftrightarrows Fe + CO_2$ $\Delta G_T^0 = -16.4 + 0.0165 * T$

  cet équilibre est *déplacé vers la droite par une diminution de température*

Le résultat global de la réduction se lit sur le diagramme $\frac{p_{CO}}{p_{CO} + p_{CO2}} = f(T)$

(superposition du diagramme de CHAUDRON et de BOUDOUARD).

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



Exemple :

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

- A p_{CO}/P=Cste , si on augmente T alors $\left|\Delta G^0_T\right|$ augmente et l'équilibre est déplacé vers la gauche, le fer est consommé pour donner Fe_3O_4 (devenu l'espèce stable).
- Par contre, si on augmente p_{CO}/P à T=Cste , on favorise la formation de Fe.

Conclusion :

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

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

Par exemple: Fe_3O_4 est réduit en Fe dès 800 K

Annexes

I. Le Diagramme potentiel-pH du Fer

II. Le couple Fer-Cuivre et la corrosion

III. Croissance de FeO

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

V. Utilisation du Diagramme d'Ellingham – Compléments

I - Diagramme potentiel-pH du fer

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

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

Etude des équilibres de précipitation :

♦ Fer (+II) → $Fe(OH)_2\downarrow$

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

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

donc $\boxed{pH_1 = 6.45 - \tfrac{1}{2}\log c}$

Si $[Fe^{2+}]=10^{-2}$mole.l^{-1} , le premier grain de $Fe(OH)_2$ apparaît à **pH_1=7.45** (6.45 pour $[Fe^{2+}]$=1 M).

On peut aussi tenir compte de l'équilibre de redissolution de $Fe(OH)_2$:

$$Fe(OH)_2\downarrow \leftrightarrow HFeO_2^- + H^+ \;;\; K = 10^{-18.3} = [HFeO_2^-]\cdot[H^+] \;;\; \text{d'où } \log[HFeO_2^-] = pH - 18.3$$

donc $\boxed{pH_2 = 18.3 + \log c}$

Si $[Fe^{2+}]=10^{-2}$mole.l^{-1} , le dernier grain de $Fe(OH)_2$ se redissout en formant $HFeO_2^-$ à **pH_2=16.3** ce qui n'est pas visible sur le diagramme (mais à **pH_2=12.3** si $c=10^{-6}$mole.l^{-1} comme dans le cas du diagramme de corrosion du fer).

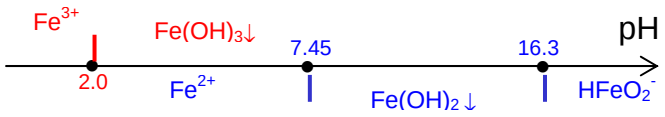
♦ Fer (+III) → $Fe(OH)_3\downarrow$

$$Fe(OH)_3\downarrow \leftrightarrow Fe^{3+} + 3OH^- \quad K_s = 10^{-38} = [Fe^{3+}]\cdot[OH^-]^3 = [Fe^{3+}]\cdot\frac{K_e^2}{[H^+]^3}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^2}\cdot[H^+]^3 \text{ d'où } \log[Fe^{3+}] = -3pH + 4$$

donc $\boxed{pH_3 = 1.333 - \tfrac{1}{3}\log c}$

Si $[Fe^{3+}]=10^{-2}$mole.l^{-1} , le premier grain de $Fe(OH)_3$ apparaît à **pH_3=2** (1.33 pour $[Fe^{3+}]$=1 M)



Etude des potentiels dans les intervalles de pH :

Fe^{2+}/Fe , $Fe(OH)_2/Fe$, $HFeO_2^-/Fe$

⊕ $pH < pH_1$ $(pH_1 = 7.45)$ Couple Fe^{2+}/Fe: $Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$ $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44$ Volt

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

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

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

⊕ $pH_1 < pH < pH_2$ $(pH_2 = 16.3)$ Couple $Fe(OH)_2\downarrow/Fe_s$: $Fe(OH)_2\downarrow + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow Fe_s + 2H_2O$

$$E_2 = E^0_{Fe(OH)_2/Fe} + \frac{0.059}{2}\log\frac{[Fe(OH)_2\downarrow]\cdot[H^+]^2}{[Fe_s]} = E^0_{Fe(OH)_2/Fe} - 0.059pH \equiv E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log[Fe^{2+}]$$

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

$$E^0_{Fe(OH)_2/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}(2pK_e - pK_s) = -0.44 + \frac{0.059}{2}(28 - 15.1) = -0.06 \text{ Volt}$$

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

⊕ $pH > pH_2$ $(pH_2 = 16.3)$ Couple $HFeO_2^- / Fe_s$: $HFeO_2^- + 3e^- + 2H^+ \leftrightarrow Fe_s + 2H_2O$

$$E_3 = E^0_{HFeO_2^-/Fe} + \frac{0.059}{2}\log\frac{[HFeO_2^-]\cdot[H^+]^3}{[Fe_s]} = E^0_{HFeO_2^-/Fe} - 0.0885\,pH + \frac{0.059}{2}\log\ c$$

à $pH = pH_2 = 18.3 + \log c$ on a : $E_2 = E_3$ soit $E^0_{HFeO_2^-/Fe} = 0.480$ Volt

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

Fe^{3+}/Fe^{2+} , $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$, $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ /, $HFeO_2^-$

⊕ $pH < pH_3$ $(pH_3 = 2)$ Couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ; $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$ $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77$ Volt

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

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

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

⊕ $pH_3 < pH < pH_1$ $(pH_3 = 2;\ pH_1 = 7.45)$ Couple $Fe(OH)_{3\downarrow}/Fe^{2+}$; $Fe(OH)_{3\downarrow} + e^- + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$

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

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

donc $E^0_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.059pK_s + 0.177pK_e = 0.77 - 0.059*38 + 0.177*14 = 1.006$ Volt

$E_6 = 1.006 - 0.177pH - 0.059\cdot\log[Fe^{2+}]$ sur la frontière (droite) $Fe(OH)_{3\downarrow}/Fe^{2+}$: $[Fe^{2+}] = c$

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

⊕ $pH_1 < pH < pH_2$ $(pH_1 = 7.45\ ;\ pH_2 = 16.3)$ Couple $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$: $Fe(OH)_{3\downarrow} + e^- + H^+ \leftrightarrow Fe(OH)_{2\downarrow} + H_2O$

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

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

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

$$E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059\cdot(pK_{S(Fe(OH)_2)} - K_{S(Fe(OH)_3)} + pK_e) = 0.77 + 0.059\cdot(15.1 - 38 + 14) = 0.245 \text{ Volt}$$

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

⊕ $pH > pH_2$ $(pH_2 = 16.3)$ Couple $Fe(OH)_{3\downarrow}/HFeO_2^-$: $Fe(OH)_{3\downarrow} + e^- \leftrightarrow HFeO_2^- + H_2O$

$E_8 = E^0_{Fe(OH)_3/HFeO_2^-} - 0.059\log c$ à $pH > pH_2$ on a : $E_8 = E_7$ soit $E_8 = -0.835$ Volt

$\boxed{E_8 = -0.835 - 0.059\log c}$

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

H^+/H_2 et O_2/H_2O

⊕ Couple H^+ / H_2 : $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$ $E^0_{H^+/H_2} = 0$ Volt

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

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

⊕ Couple O_2 / H_2O : $O_{2(g)} + 4e^- + 4H^+ \leftrightarrow 2H_2O$ $E^0_{O_2/H_2O} = 1.229 Volt$

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

$$E_b = 1.229 - 0.059\,pH$$

Pour des raisons cinétiques : E_b+0.4 Volt ≤ zone de stabilité de l'eau ≤ E_a-0.2 Volt

Diagramme potentiel pH du fer (c=10^{-2}mole.l^{-1}).

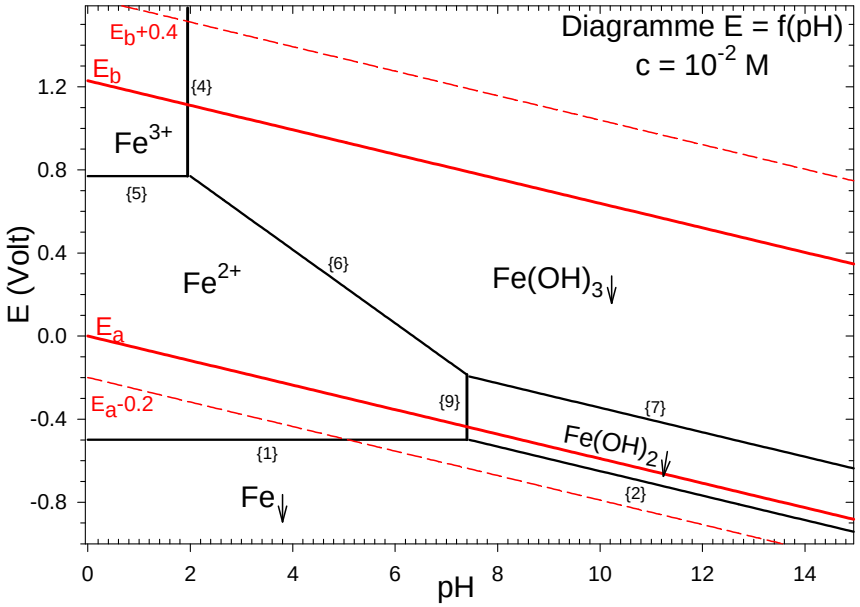
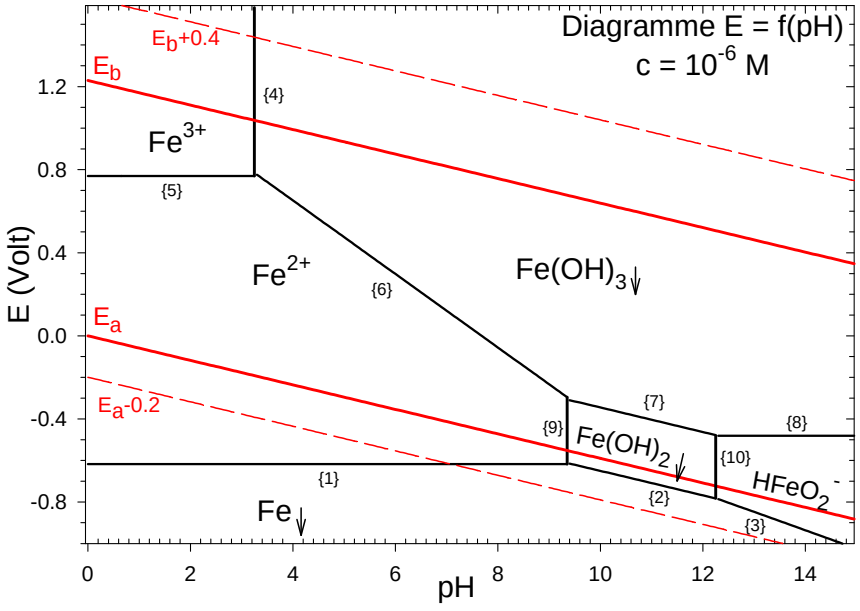


Diagramme de corrosion du fer (c=10^{-6}mole.l^{-1}).



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

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

Par exemple, dans le cas de la formation de la rouille $Fe(OH)_3$, les équilibres qui conduisent à la corrosion du fer sont les suivants:

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

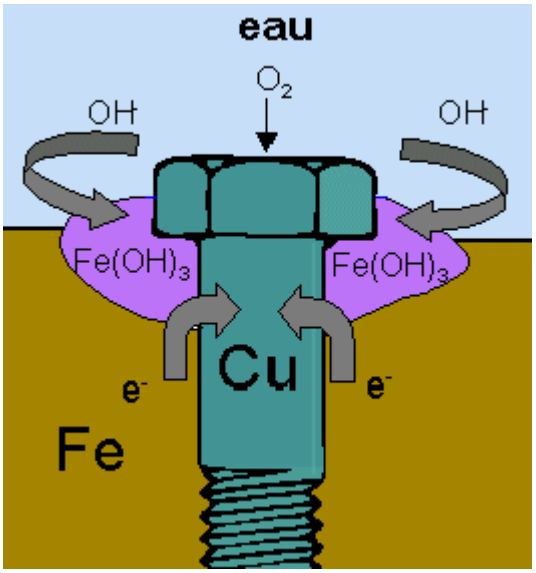
$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

La formation de la rouille passe donc par la formation de Fe^{2+}.

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

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

$E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} = 0.34\,Volt$ pole +



La formation de Fe^{2+} est assurée par un transfert électronique vers le cuivre :

à l'anode (-) $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ {1}

à la cathode (+) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ {2}

et $\frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2OH^-$ {3}

- La réaction {2} élimine les traces de corrosion du cuivre qui reste donc intact.
- Cependant la réaction {1} devient la réaction :

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 \quad \{1'\}$$

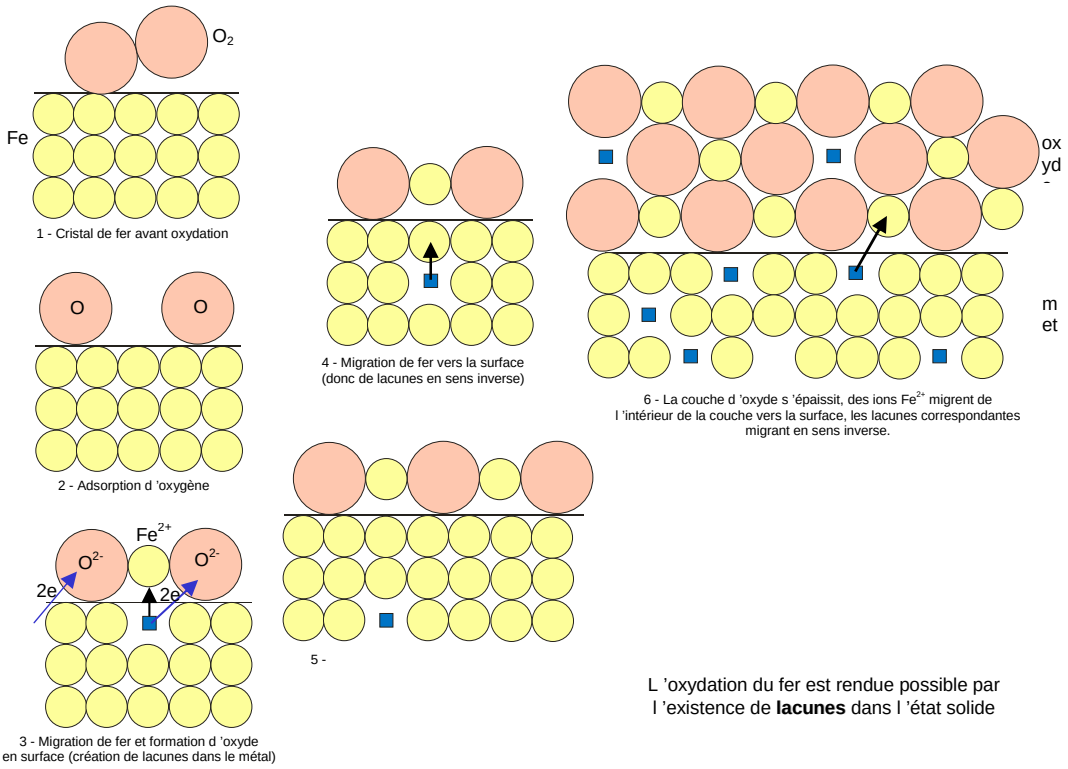
et se poursuit par l'oxydation par l'oxygène de l'air :

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \quad \{4\}$$

Comme la rouille formée est poreuse, l'attaque se poursuit; la capture par le cuivre des électrons libérés par l'oxydation du fer en fer(II) accélère le processus en favorisant la formation de Fe^{2+}.

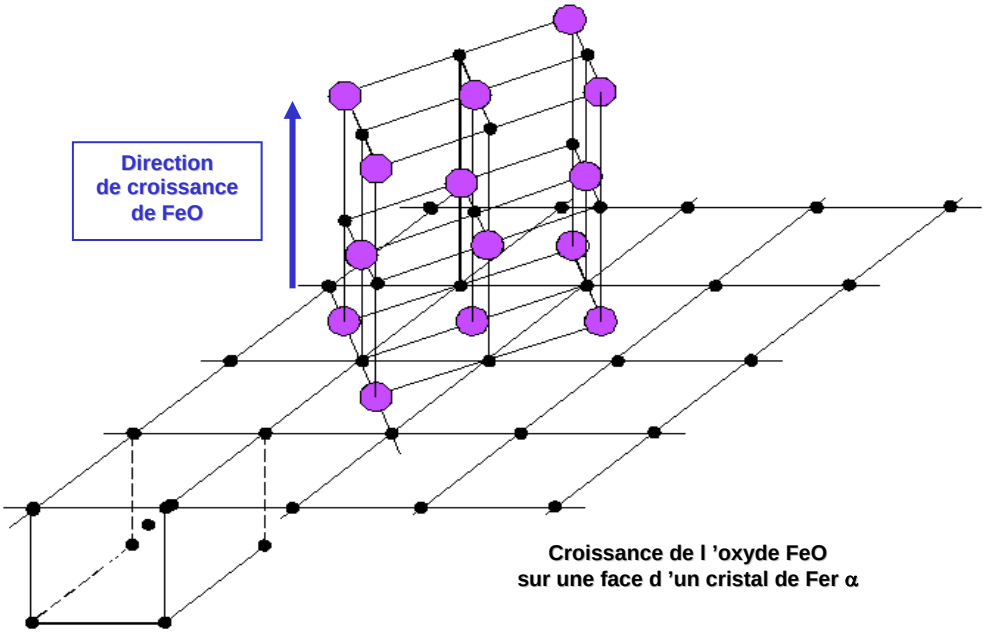
Il faut donc proscrire les associations fer - cuivre dans les matériaux exposé à un milieu non protégé (il y a toujours des traces de vapeur d'eau).

III - Croissance de FeO



L 'oxydation du fer est rendue possible par l 'existence de **lacunes** dans l 'état solide

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



Croissance de l 'oxyde FeO sur une face d 'un cristal de Fer α

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

V - Utilisation du diagramme d'Ellingham

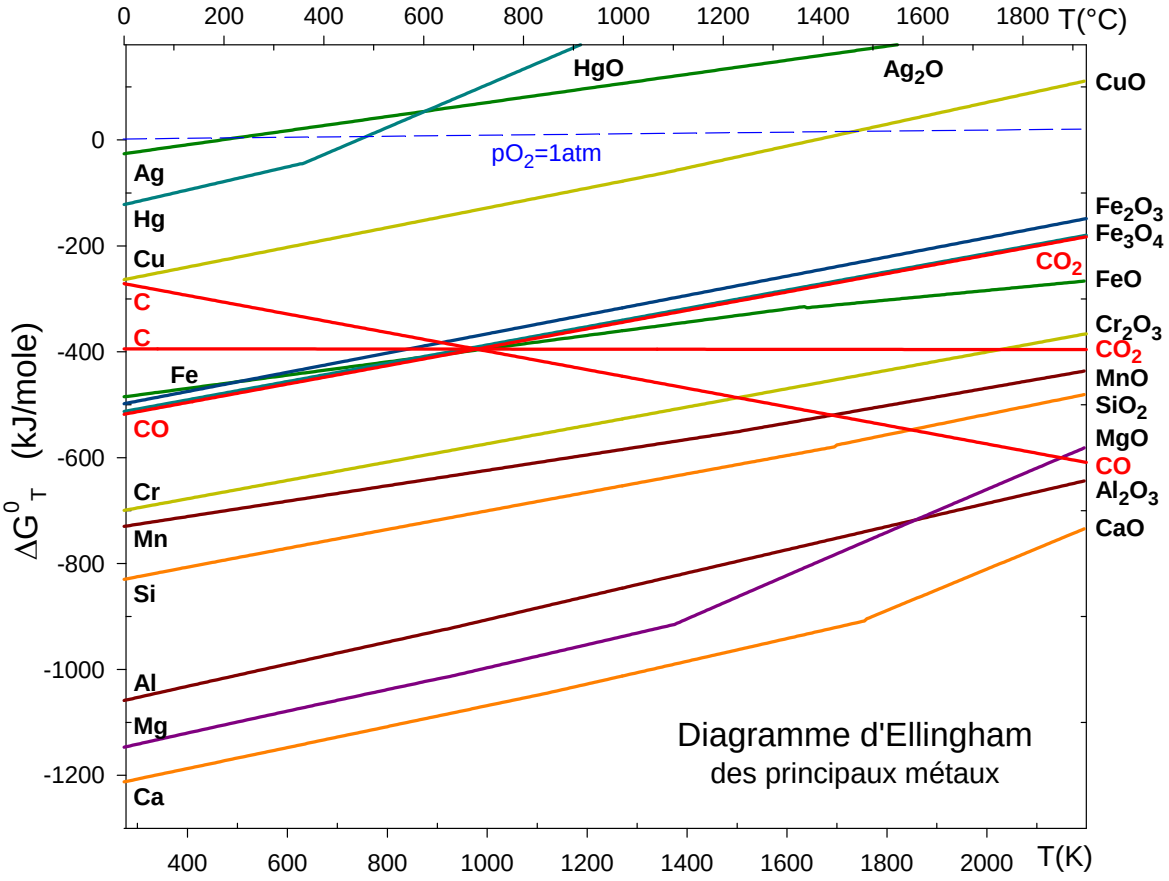
On représente l'enthalpie libre ΔG_T^0 de formation des oxydes pour une mole d'oxygène $pO_2 = 1\,atm$. La réaction est

$$2M(s) + O_2(g) \xrightarrow{K} 2MO(s) \qquad K = \frac{1}{pO_2}$$

avec $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ et $\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT\,Log K$

Corrélat :

- Si $\Delta G_T < 0$, la réaction évolue dans le sens de la flèche de manière spontanée (sinon c'est l'inverse)
- A l'équilibre (MO + M + O_2) : $\Delta G_T = 0$ et $\Delta G_T^0 = -RT\,Log K = RT\,Log pO_2$ (donc pour $pO_2 = 1\,atm$ on a $\Delta G_T^0 = 0$) représente la température pour laquelle l'oxyde est en équilibre avec O_2 pour P=1 atm. .
- Les "droites" $\Delta G_T^0 = f(T)$ représentent donc les enthalpies libres de formation des oxydes.
- On accède au tracé à partir des relations : $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$



Exemple :

On prévoit que dans l'état solide sous $pO_2 = 1\,atm$, Al est plus réducteur que Cr (l'enthalpie de formation de l'oxyde d'aluminium est plus faible que celle de Cr_20_3). Par conséquent **le diagramme d'Ellingham renseigne sur les propriétés redox dans l'état solide pour les oxydes**. On peut prévoir que :

$$\begin{array}{rl} \frac{4}{3}Cr + O_2 \leftarrow \frac{2}{3}Cr_2O_3 & -\Delta G_1^\circ \\ \frac{2}{3}Al_2O_3 \leftarrow \frac{4}{3}Al + O_2 & +\Delta G_2^\circ \\ \hline \frac{4}{3}Cr + \frac{2}{3}Al_2O_3 \leftarrow \frac{4}{3}Al + \frac{2}{3}Cr_2O_3 & \end{array} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta G_T^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 < 0}$$

Conclusion :

- Cr_20_3 est un meilleur oxydant que Al_20_3
- Al est un meilleur réducteur que Cr
- Le réducteur du couple le plus réducteur réduira l'oxyde du couple le plus oxydant.

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

- Non, car le couple SiO_2/Si est plus oxydant que le couple Al_20_3 /Al; le métal Al va réduire la silice du creuset (attaque) et s'oxydera en donnant de l'alumine.
- La fusion de l'aluminium peut être réalisée dans un creuset de MgO si T<1600°C (température à laquelle se coupent les droites des systèmes MgO/Mg et Al_20_3 /Al); cela est aisément réalisable car T_f(Al)=660°C.

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

D'après le diagramme on voit que :

$4Ag + O_2 \leftrightarrows 2Ag_20$ $pO_2 = 1atm$ pour T ≈200°C Ag_2O est donc instable si T augmente).

$2Hg + O_2 \leftrightarrows 2Hg0$ $pO_2 = 1atm$ pour T≈470°C.

$2Cu + O_2 \leftrightarrows 2Cu0$ $pO_2 = 1atm$ pour T≈1400°C.

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

Pour connaître la pression d'oxygène en équilibre avec les solides (M et MO) à une température T donnée, il suffit de tracer sur le diagramme d'Ellingham la droite $+RT\,Log\,pO_2$. A la température T on a $\Delta G_T^0 = RT\,Log\,pO_2$ (à l'équilibre) donc $pO_2 = \exp(\Delta G_T^0 / RT)$ avec R=8.314 J/ K/ mole.

Exemple : SiO_2 à 1000°C.

alors $\Delta G_{1000}^0 \approx -710\,kJ/mole$ et $pO_2 = \exp(\frac{-710*10^3}{8.314*1000}) = \exp(-85.4) = 8.2*10^{-38} \approx \varepsilon$