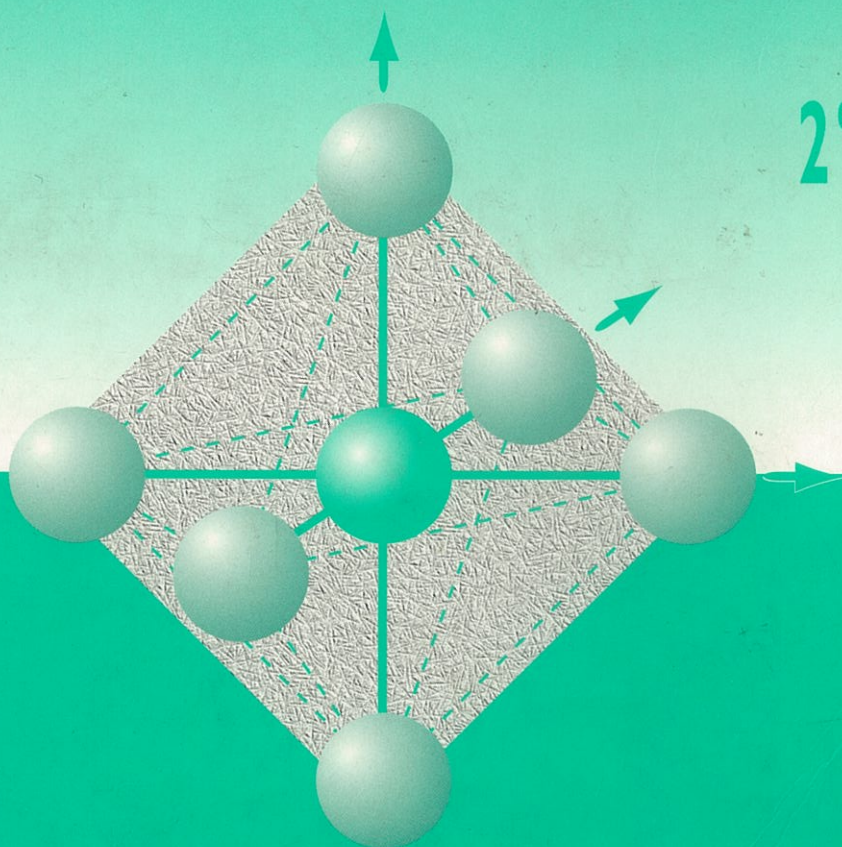


H Répa

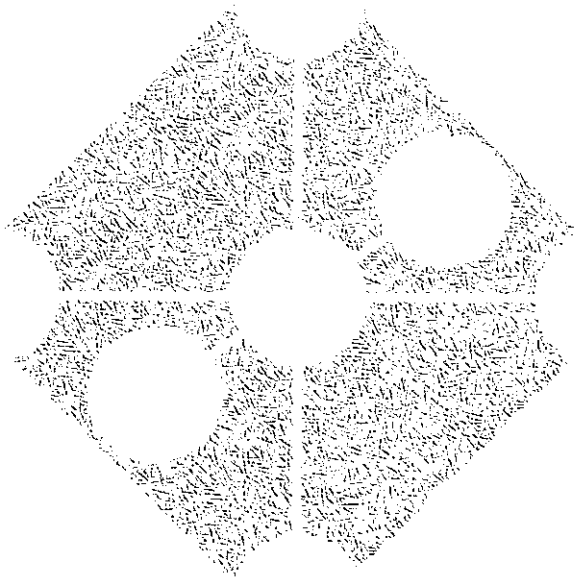
COURS
avec
EXERCICES CORRIGÉS

Chimie des matériaux inorganiques

2^{de} année
PC-PC*



• COURS •
avec
EXERCICES CORRIGÉS



Repa

Proétudes.blogspot.com

PROÉTUDES
Surfer en toute confiance

CI

14

DUR

Chimie

des matériaux inorganiques

ANDRÉ DURUPHTY

Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

2^{de} année

PC-PC*

ANDRÉ CASALOT

Professeur à l'Université-de-Provence (Aix-Marseille I)

ALAIN JAUBERT

Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Thiers à Marseille

CRMEF Région Casablanca
Annexe Mers Sultan
Bibliothèque CPA Physique
N° d'inventaire: 7934
Date d'entrée: 04.01.2011

Centre de préparation à
l'agrégation de Sciences Physiques
Avenue du 2 Mars CASABLANCA
Bibliothèque
N° inventaire 7934
Date d'entrée 12-04-2011

H HACHETTE
Supérieur

Dans la même collection
Première année

- | | |
|--|--|
| 1. Chimie I 1 ^{re} année PCSI | 6. Électronique-Électrocinétique I 1 ^{re} année MPSI, PCSI et PTSI |
| 2. Chimie II 1 ^{re} année PCSI | 7. Électromagnétisme 1 ^{re} année MPSI, PCSI et PTSI |
| 3. Chimie 1 ^{re} année MPSI et PTSI | 8. Thermodynamique 1 ^{re} année MPSI, PCSI et PTSI |
| 4. Optique 1 ^{re} année MPSI, PCSI et PTSI | 9. Mécanique II 1 ^{re} année MPSI, PCSI et PTSI |
| 5. Mécanique I 1 ^{re} année MPSI, PCSI et PTSI | 10. Électronique-Électrocinétique II 1 ^{re} année PCSI et PTSI |

Composition et mise en page : *Soft Office*

Maquettes intérieure et de couverture : *S.G. Création*

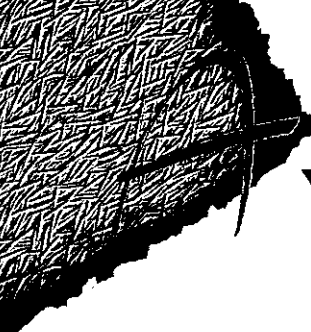
Réalisation des schémas : *Soft Office*

© HACHETTE LIVRE 1996, 43-quai de Grenelle 75905 Paris Cedex 15
I.S.B.N. 2.01.14.5171.X

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des articles L.122-4 et L.122-5, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et, d'autre part, que « les analyses et les courtes citations » dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite ».

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français de l'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.



vant-propos

Cet ouvrage est conforme aux nouveaux programmes des classes de seconde année des filières **Physique et Chimie (PC et PC*)**. Il présente la troisième partie du cours de Chimie au programme de cette filière : les **Matériaux inorganiques**.

Tous les chapitres sont construits sur le même plan que ceux des ouvrages de **Thermodynamique** et de **Chimie organique** de la collection *H-Prépa* :

Le **cours** expose de façon claire les différents points du programme. De nombreux **exemples**, des descriptions d'expériences et des **applications** permettent une approche concrète et attrayante des diverses notions abordées. Les résultats à retenir sont bien mis en évidence et sont repris en fin de chapitre dans une rubrique intitulée **Ce Qu'il Faut Retenir (C.Q.F.R.)**.

Les **exercices**, nombreux et variés, permettent une évaluation progressive et approfondie des connaissances et capacités. Souvent extraits d'épreuves de concours, ils sont classés en deux rubriques permettant de tester la compréhension du cours et la solidité des connaissances acquises. **Tous sont corrigés de façon détaillée en fin d'ouvrage.**

L'énoncé du **programme** correspondant à cette partie, une **table des potentiels rédox standard**, une **liste des principaux rayons des éléments chimiques les plus courants** et un **index** terminent cet ouvrage.

Trois chapitres sont consacrés à la **Structure** et à l'**organisation de la matière condensée** et trois aux **Matériaux métalliques**.

Le premier chapitre est consacré à l'exposé des notions élémentaires propres aux *structures cristallines* (réseaux, nœuds, motifs, mailles, ...) et à la présentation des différentes liaisons assurant la cohésion des cristaux. Le second développe les différents types d'*assemblages atomiques ou ioniques* les plus courants en relation avec les rayons des particules constitutives. La présentation simplifiée de la structure électronique des matériaux solides permet, dans le dernier chapitre de cette première partie, de distinguer conducteurs, semi-conducteurs et isolants, et de justifier l'existence de défauts dans les cristaux réels.

L'étude des **Matériaux métalliques** est l'occasion d'appliquer les notions vues en Thermodynamique à l'occasion de la construction et de l'utilisation des *diagrammes d'Ellingham*. Les *diagrammes potentiel-pH* et les *courbes intensité-potentiel* permettent une approche quantitative des réactions électrochimiques se déroulant dans une pile ou un électrolyseur. Les chapitres 4, 5 et 6 sont l'occasion de présenter les *principes d'élaboration des métaux* (grillage, pyrometallurgie, hydrometallurgie, ...) et les *phénomènes de corrosion*.

En écrivant ce livre, nous avons souhaité mettre à la disposition des élèves de PC et de PC*, un ouvrage agréable à utiliser, clair et attrayant leur permettant de préparer avec succès les concours. Nous serions très heureux d'avoir atteint ces objectifs.

Nous tenons à remercier, pour la pertinence de leurs critiques, DIDIER CAUCHY, ODILE DURUPTHY, CHRISTINE FOURES, MAGALI GIACINO, CLAUDE MESNIL et THÉRÈSE ZOBIRI.

Nous acceptons bien volontiers les suggestions, remarques et critiques de nos collègues et de leurs étudiants ; par avance, nous les en remercions.

Les auteurs



Sommaire

Proétudes.blogspot.com

PROÉTUDES

Surfer en toute confiance

<i>Avant-propos</i>	3
<i>Sommaire</i>	4
<u>1</u> Architecture des cristaux	5
<u>2</u> Structures cristallines	40
<u>3</u> Du cristal parfait au cristal réel	70
<u>4</u> Diagrammes d'Ellingham	108
<u>5</u> Diagrammes potentiel-pH	144
<u>6</u> Courbes intensité-potentiel et phénomène de corrosion	178
<i>Corrigé des exercices</i>	215
<i>Annexe 1 : Quelques potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C</i>	233
<i>Annexe 2 : Rayons métalliques, covalents et ioniques des éléments chimiques</i>	234
<i>Programme</i>	235
<i>Index</i>	237

ARCHITECTURE DES CRISTAUX

Introduction

Depuis la plus Haute Antiquité, les hommes ont été fascinés par la notion de symétrie tant au niveau architectural (Pyramides de Gizet, Parthénon d'Athènes,...) qu'à celui de l'analyse scientifique (Géométrie et Arithmétique) développée entre le VI^e et le III^e siècles av. J.-C. au sein des Écoles philosophiques de la Grande Grèce.

La notion d'atomes nous vient ainsi de DÉMOCRITE (460-370 av. J.-C.) qui les définit comme des particules matérielles, invisibles et toujours en mouvement, entourées de vide. APOLLONIOS de PERGA (262-180 av. J.-C.) fut le premier à imaginer un remplissage systématique de ce vide par des billes de diamètre de plus en plus petit (doc. 1).

En publiant, en 1772, son Essai de cristallographie portant description de différents corps du règne minéral, J.B. ROMÉ DE L'ISLE a, le premier, mis l'accent sur l'existence de formes polyédriques plus ou moins parfaites pour les substances minérales naturelles.

R.J. HAÛY (1743-1822), émettant l'hypothèse que les formes extérieures de tels cristaux ne sont que la conséquence d'un arrangement régulier de la matière, en a élargi la définition et avancé la notion d'état cristallin ordonné.

O B J E C T I F S

- Distinguer solides cristallisés et solides amorphes.
- Présenter le modèle du cristal parfait.
- Définir et décrire les notions géométriques élémentaires relatives à la structure cristalline.
- Connaître les divers types de liaisons dans les cristaux.
- Savoir décrire la structure à l'état solide de quelques édifices moléculaires.

P R É R E Q U I S

- Évolution des propriétés dans la Classification périodique (cf. 1^{re} année).
- Architecture des molécules (cf. 1^{re} année).
- Notions élémentaires de géométrie dans l'espace.

Solides amorphes et solides cristallisés

De nombreux composés se rencontrent, dans les conditions habituelles de température et de pression, à l'état solide, état dans lequel peuvent exister tous les corps, si la température T est suffisamment basse et/ou la pression P suffisamment élevée.

1.1. État microcristallin et état vitreux

L'examen au microscope d'un morceau de métal non usiné (fer, cuivre, ...) montre qu'il est en réalité constitué de la juxtaposition d'un grand nombre de petits domaines, appelés *microcristaux*, entre lesquels existent des frontières assez nettes. En revanche, la cassure d'un éclat de verre est translucide et franche. Une telle disparité tient pour beaucoup dans la manière dont se développe la phase solide lors du refroidissement d'un liquide.

L'étude thermodynamique des conditions d'équilibre des systèmes chimiques nous a appris que, sous une pression P donnée, la température de transition T_t entre l'état solide et l'état liquide est parfaitement définie : $T_t = T_{\text{fus}}(B)$ pour un corps pur B , $T_t = f(x_B)$ lorsque B est en présence d'un autre corps B' (cf. *Thermodynamique chimique PC-PC**, chap. 2 et 8).

Les conditions cinétiques du refroidissement ont été peu évoquées. Leur importance peut être mise en évidence en observant qualitativement les roches d'origine volcanique, la texture du solide formé se corrélant à la vitesse de refroidissement du magma fondu :

■ Solidification très lente

Les *granites*, roches de base des massifs montagneux, résultent de la solidification d'une lave visqueuse, probablement sur quelques millions d'années ; entrelacs à gros grains (ou gros cristaux), ils contiennent toujours d'autres roches en inclusion.

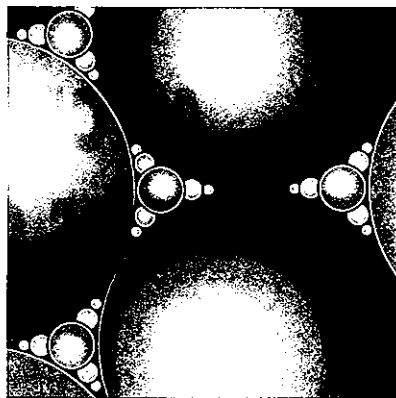
■ Solidification plus rapide

Les *basaltes*, éléments constitutifs des couches volcaniques de faible épaisseur, mais de très grande extension, se sont formés lors d'un refroidissement plus rapide de laves à viscosité réduite ; constitués par des cristaux de petite taille, ils présentent souvent une structure vésiculeuse due à la présence de bulles gazeuses.

■ Solidification brutale (ou trempe)

L'immersion d'une coulée fluide semble, sous l'effet de la trempe, avoir figé le liquide magmatique à l'état solide. Des roches, telles que l'*obsidienne*, présentent alors l'aspect brillant et cassant du verre. La notion d'**état vitreux** constitue la généralisation de ce type de texture à d'autres matériaux.

D'une manière générale, les conditions cinétiques jouent un grand rôle dans le processus de transformation de la matière entre l'état liquide et l'état solide, dans la mesure où un liquide en surfusion peut persister jusqu'à une température $T_t' < T_t$, d'autant plus basse que la vitesse de refroidissement du système est rapide. La germination, puis la croissance, de microcristaux au sein du liquide est alors rendue difficile, au point d'être, pour certains matériaux, fortement perturbée, voire inhibée.



Doc. 1. Modèle apollonien de billes. Les conditions géométriques du modèle ont été expliquées pour des disques (dans le plan) ou des billes (dans l'espace) par P.-G. De GENNES.

Certaines grandeurs physiques (volume molaire, enthalpie molaire, indice de réfraction, ...) ne comportent alors plus la discontinuité qui est normalement la leur au changement d'état. Elles conservent leurs valeurs en-dessous de T_i (d'où la notion de *liquide figé* utilisée parfois pour décrire cet état transitoire) avant de présenter un simple point anguleux à une température T_v (doc. 2), connue sous le nom de *transition vitreuse*. Lorsque cette situation se produit (par exemple, après refroidissement à l'air, pour l'oxyde B_2O_3 et pour les verres ordinaires à base de silice (doc. 3), ou après ultra-trempe, à la vitesse de $10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, pour des verres métalliques de type $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$ ou $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}$), une recristallisation du matériau est toujours possible. Elle intervient après un recuit très lent à une température $T_r \in]T_v ; T_i[$:

L'état vitreux est un état métastable de la matière.

Il est donc fondamental de distinguer les **solides cristallisés** renfermant des microcristaux des **solides amorphes** qui présentent un état vitreux.

Cet objectif explique pourquoi l'étude des cristaux fut, tout au long du XIX^e siècle, l'apanage des minéralogistes, tels A. BRAVAIS (1811-1863), qui imaginèrent et décrivirent en détail l'architecture géométrique de l'état cristallin bien avant que se développent les moyens d'étude de la matière à l'échelle atomique.

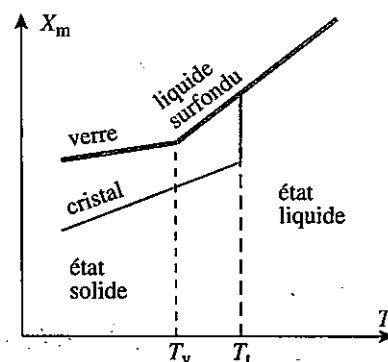
Ce n'est qu'avec la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux (M. Von LAÜE, en 1912) et la mise au point du premier diffractomètre X (W.H. et W.L. BRAGG, en 1913) que fut obtenue la preuve expérimentale directe de la nature périodique de l'arrangement cristallin. La détermination des structures cristallines devenait ainsi une réalité tangible.

La diffraction des rayons X est aujourd'hui complétée par celles des électrons ou des neutrons, par la microscopie électronique et par les spectroscopies de résonance (R.M.N., Mossbauer, ...).

La connaissance des structures atomiques, avec la localisation de tous les atomes dans l'espace, permet alors au chimiste de décrire l'édifice cristallin en termes d'associations ordonnées d'atomes ou de molécules. La voie est ouverte aux spécialistes de l'état solide pour corréler les propriétés chimiques et physiques des solides à la structure cristalline du matériau considéré.

■ Certains matériaux, comme le sucre, le sel gemme, le soufre, ..., caractérisés à l'échelle macroscopique par l'existence d'une (ou de plusieurs) formes particulières, entrent dans la catégorie des cristaux.

Ainsi, à l'état solide, le chlorure de sodium se présente naturellement sous l'aspect de cubes. L'observation au microscope de cristaux prélevés dans une salière, révèle que ceux-ci peuvent présenter, sous l'effet de l'érosion mécanique subie au cours du temps, des facettes en forme de triangles équilatéraux à chacun de leurs sommets. Ces facettes (ou *troncatures*) peuvent être suffisamment développées pour conduire, à la limite, à des octaèdres réguliers (doc. 4). La formation des troncatures, intervenant toujours dans NaCl, perpendiculairement aux grandes diagonales du cube, tend à prouver que les interactions atomiques sont particulièrement importantes dans les plans qu'elles forment.

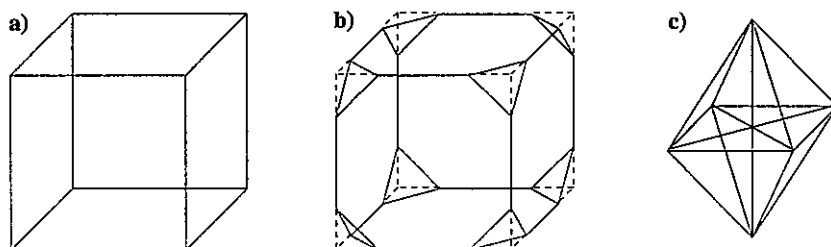


Doc. 2. Évolution de grandeurs intrinsèques au sein d'un composé présentant une transition vitreuse.

La variable X peut être indifféremment une grandeur intrinsèque, molaire (volume V_m , masse volumique ρ_m , enthalpie standard $H_m^\circ(T)$, entropie absolue $S_m^\circ(T)$) ou non (indice de réfraction n).

oxyde	Crown	Flint	Pyrex
SiO_2	72,0	68,3	80,4
Al_2O_3	1,3	0,2	2,2
B_2O_3	—	2,2	12,0
CaO	8,2	—	0,3
K_2O	—	7,0	0,6
MgO	3,5	4,6	0,3
Na_2O	14,3	14,4	4,2
PbO	—	2,9	—
utilisation	vitrierie	optique	thermique

Doc. 3. Dénomination et composition moyenne de verres industriels à base de silice.



Doc. 4. Observation sous microscope de monocristaux de NaCl :

- a) cube ;
- b) cube avec troncatures aux sommets ;
- c) octaèdre.

La généralisation de ce phénomène explique pourquoi il est toujours très difficile de modifier la forme naturelle des cristaux. L'exemple le plus classique est celui de la taille du diamant brut où le meulage des facettes doit respecter des angles dièdres de $109,47^\circ$ sous peine d'éclatement du cristal et de dévalorisation économique.

Ceci montre que certaines orientations et certains plans sont privilégiés dans l'espace. Les propriétés des cristaux (conduction électrique, propriétés magnétiques et optiques, résistance mécanique) dépendront beaucoup de cette caractéristique ; ce sont, par essence, des **solides anisotropes**^(*). Ce phénomène est-il général ?

Certainement pas ! En effet, dans les mêmes conditions, d'autres solides, tels les verres, les caoutchoucs, les matières plastiques, ..., changent d'aspect extérieur au gré des demandes des utilisateurs (moulage, emboutissage, laminage, ...). Leurs **propriétés** semblent alors libres de contraintes géométriques ; ces solides seraient donc **isotropes**.

Le comportement de tels matériaux à la fusion reste souvent mal défini (la fusion est dite *pâteuse*, par suite d'une évolution très lente de la viscosité entre l'état solide et l'état liquide). Ces composés forment la catégorie des **solides amorphes**.

(*) Anisotrope : se dit d'un milieu dont les propriétés dépendent de la direction dans laquelle on les évalue (le contraire est isotrope).

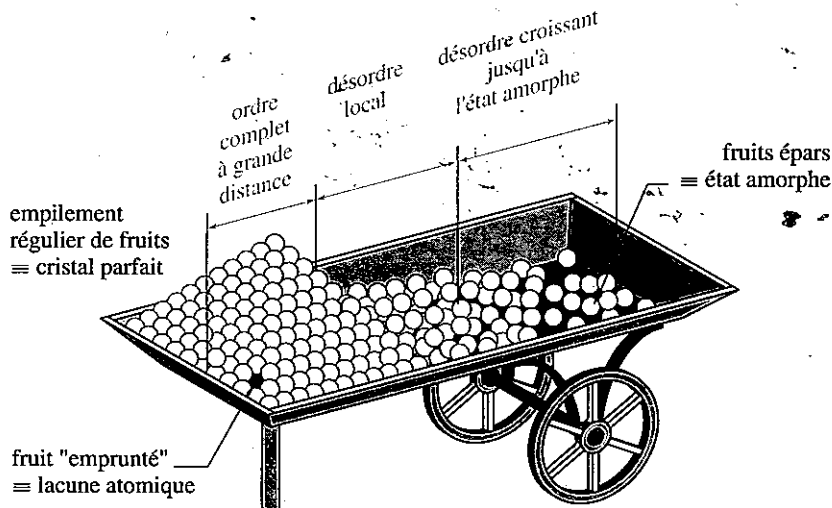
1.2. État ordonné et état désordonné

La régularité des formes extérieures observée sur les cristaux laisse présager l'existence d'une **répartition** régulière ou **ordonnée** des atomes, des ions ou des molécules **dans un cristal**.

Qu'en advient-il pour un solide **amorphe** ?

Un élément de réponse peut être trouvé, à l'échelle macroscopique, par l'observation d'un étal de primeurs où, à l'ouverture du marché, les fruits sont parfaitement empilés en pyramide sur leur présentoir (notion d'**ordre**). Plus tard, s'ils continuent toujours à l'être, côté client, ils s'entassent de plus en plus au hasard (notion de **désordre**), côté marchand, sous l'effet des prélèvements successifs (*doc. 5*). Par la suite, tout le tas devient informe.

La situation initiale rappelle celle d'un cristal. La situation finale est celle d'un composé amorphe. Les conditions de classement entre solides amorphes et cristallisés découlent donc du critère de répartition atomique. Mais est-ce suffisant pour les distinguer ?



Doc. 5. États ordonné et désordonné à l'échelle macroscopique.

La réponse n'est pas évidente puisqu'un élément comme le carbone existe, à l'état solide, à l'état de cristaux tridimensionnels (diamant), de feuillets bidimensionnels (graphite), de macromolécules sphériques (fullérène de formule C_{60}) et à l'état amorphe.

De même, la silice SiO_2 présente des assemblages mettant en jeu des liaisons Si-O, que ce soit au sein de phases cristallisées (quartz, tridymite, cristobalite) ou de verres d'oxydes. L'analyse structurale des diverses espèces montre que, dans tous les cas, chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène constituant un tétraèdre autour de lui ; les différences structurales proviennent de la manière dont ces tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ s'agencent ensuite dans l'espace. Ils forment ainsi une mosaïque tridimensionnelle parfaitement régulière (doc. 6a) dans les trois variétés allotropiques cristallisées ; en revanche, des distorsions provoquent la formation de cavités plus ou moins grandes dans les verres (doc. 6b), ce qui les rend apériodiques.

L'examen de la surface de n'importe quel cristal montre que le caractère ordonné, qui constitue le critère principal de l'état cristallin, n'est jamais pleinement satisfait. En effet, des perturbations y apparaissent (taches de couleur indicatrices d'une inhomogénéité de composition ou de la présence d'impuretés, marches d'escalier au voisinage des arêtes du cristal, agrégats de cristaux orientés dans diverses directions, ...).

Il en est de même à l'échelle atomique, où des défauts viennent perturber la périodicité de l'édifice atomique (insertion si un atome est rajouté quelque part, lacune si l'un d'eux est absent, dislocation si une faille apparaît, ...).

Le cristal parfait n'existe pas. C'est un modèle.

Cristal parfait et état amorphe complet constituent alors deux limites du niveau d'organisation de la matière à l'état solide. Entre les deux, il existe tout l'éventail des possibilités, ordre et désordre atomiques alternant sur des distances plus ou moins grandes.

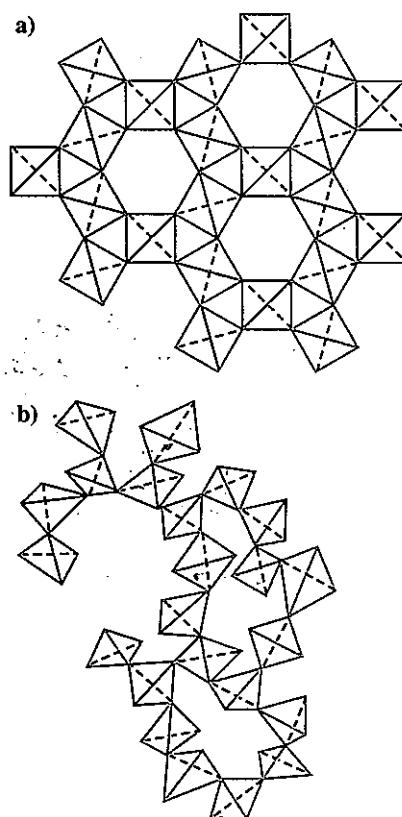
Dans la pratique, un cristal sera considéré comme parfait, si l'ordre atomique est respecté sur une cinquantaine de distances interatomiques, soit, compte tenu du fait que les tailles des atomes varient entre 50 et 200 pm, sur une distance d'au moins 5 nm.

Par la suite, seuls les **solides cristallisés, considérés comme parfaits**, seront étudiés ici avec le souci de corréler leur géométrie (et par suite, leur structure) avec leurs propriétés. Ainsi, après les avoir classés en familles en prenant en compte les symétries, il faudra les distinguer en fonction de la **nature de la liaison chimique** intervenant entre les atomes.

Un des objectifs du chimiste est d'élaborer des matériaux performants susceptibles de répondre toujours mieux aux besoins technologiques nouveaux. Jouer sur la réactivité des composés en est un moyen, modifier leur structure en est un autre. Toute distorsion structurale fait en effet varier, dans des proportions parfois très importantes, les propriétés directement liées à la géométrie (forme, dimensions) et au moment dipolaire permanent des molécules. C'est le cas, par exemple, des *cristaux liquides*.

1.3. État mésomorphe

La plupart des cristaux provoquent la polarisation chromatique de la lumière entre nicols croisés. Un **cristal liquide**, ou **état mésomorphe**, est véritablement un liquide (il est fluide), mais qui comporte lui-aussi une biréfringence^(*) élevée due à la forme particulière de certaines **molécules strictement orientées parallèlement les unes aux autres**.



Doc. 6. Assemblages des tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$.

a) dans la silice cristallisée (SiO_2 quartz) ;

b) dans la silice vitreuse.

Les atomes de silicium occupent le centre de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Ces tétraèdres s'assemblent par l'intermédiaire de sommets communs, laissant libres des tunnels à section hexagonale ou triangulaire dans le quartz, des cavités irrégulières dans le verre.

(*) Biréfringence : propriété de certaines substances à produire une double diffraction à partir d'un même rayon incident.



L'état mésomorphe constitue ainsi un état ordonné intermédiaire entre la périodicité tridimensionnelle d'un monocristal et celle, totalement aléatoire, d'un liquide.

Le désordre résulte d'une désorientation partielle de l'édifice, les molécules, immobiles dans un cristal, pouvant, dans un cristal liquide, tourner sous l'effet dynamique de la température ou d'un champ électromagnétique, ou se déplacer en groupes, en conservant certaine(s) direction(s) privilégiée(s).

Les matériaux mésomorphes se répartissent en deux grandes catégories : les *cristaux thermotropes*, aux propriétés très sensibles à la température, et les *cristaux lyotropes*, résultat de l'association de certaines molécules avec un solvant.

1.3.1. Matériaux thermotropes

Constitués de petites molécules organiques de formes très particulières (molécules oblongues ou *bâtonnets*, molécules cylindriques ou *discotiques*), aux axes strictement parallèles, ces matériaux apparaissent par simple élévation de la température du solide initial. Diverses phases, dont les transitions rappellent celles des systèmes solide-liquide, peuvent exister selon la localisation spatiale des barycentres des molécules (*doc. 7*) :

■ **Les phases smectiques**, dans lesquelles les barycentres des bâtonnets constituent des plans équidistants, indépendants les uns des autres, au sein desquels s'ordonnent les bâtonnets. Les propriétés physico-chimiques varient avec l'ordre du système. La viscosité, par exemple, est d'autant plus élevée qu'il est important.

■ **Les phases nématiques**, où les barycentres se répartissent au hasard : leur viscosité étant alors très faible, leur aspect est donc très proche de celui des liquides ordinaires.

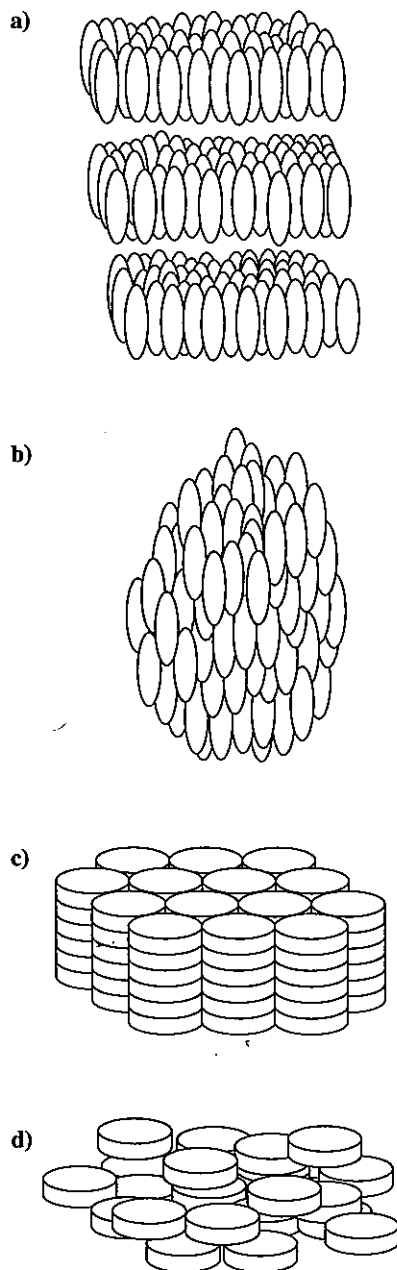
■ **Les phases colonnaires**, résultant de l'empilement, les unes sur les autres, de molécules discotiques (dérivés hexasubstitués du benzène, le plus souvent), présentent une symétrie bidimensionnelle hexagonale. L'introduction de substituants volumineux perturbe la régularité des couches, d'où la formation de *phases nématiques lenticulaires*.

Les applications des cristaux liquides thermotropes se sont très largement développées au cours de ces dernières années. Citons ici quelques exemples :

- dispositifs d'affichage et de visualisation par contrôle de la biréfringence ou par effet mémoire lié à des variations thermo-optiques : écrans plats de faibles dimensions ;
- détection d'effets thermiques de l'ordre de 10^{-3}°C par perturbation de la diffraction de la lumière blanche : thermomètres de précision, thermographie cutanée, détection des défauts de réseau (électronique, métallurgie) ;
- matrice orientée servant de support à la solvation de molécules organiques non polaires : chromatographie liquide de haute résolution.

1.3.2. Cristaux lyotropes

Ils résultent de la mise en solution d'un composé *mésogène* dans un substrat liquide (le plus souvent, l'eau) qui participe à l'organisation du matériau. C'est le cas des savons, composés amphiphiles possédant à la fois une partie hydrophile avide d'eau (le groupement carboxylate) et une partie hydrophobe (la chaîne carbonée).



Doc. 7. Associations dans les matériaux thermotropes de molécules :

- a) smectiques ;
b) nématiques ;
c) colonnaires ;
d) nématiques lenticulaires.

Les cristaux de type (a) et (c) présentent des ordres bidimensionnels qui les rapprochent de l'état solide ; leurs propriétés sont comparables. Le désordre moléculaire est, en revanche, très prononcé pour les cristaux (b) et (d), d'où une faible entropie de transition vers l'état liquide.

Des structures bidimensionnelles, où les parties hydrophiles et hydrophobes sont cristallisées et figées, existent dans la forme solide des savons anhydres (doc. 8a), la gêne stérique liée à la taille des groupes carboxylate induisant, selon le cas, des structures à une ou deux couches, la distance entre les feuillettes étant d_1 . L'arrivée d'eau provoque l'ionisation du savon, d_1 augmentant sous l'effet de la répulsion coulombienne entre ions carboxylate. Les molécules d'eau, en se glissant entre les chaînes carbonées, ce qui accroît leur distance d_2 , favorisent la création d'un gel monocouche (doc. 8b). Par élévation de température, l'eau est partiellement éliminée d'entre les chaînes carbonées (d_2 diminue légèrement), engendrant alors la formation de cristaux lyotropes, le plus souvent à deux couches (doc. 8c) comme les membranes lipidiques.

2 Quelques notions de cristallographie

2.1. Éléments de symétrie

Depuis près de 150 ans, les cristallographes ont appris à classer les différents cristaux au vu des symétries de leurs formes extérieures et ce, aussi bien à l'échelle macroscopique, qui régit les propriétés physiques du matériau, qu'à l'échelle microscopique, qui prend en compte les agencements réels entre atomes, ions ou molécules qui composent le cristal étudié.

Cette régularité des formes et des propriétés des cristaux illustre le rôle des éléments de symétrie du système. Selon leurs propriétés, ils décrivent, soit l'ensemble de la géométrie du polyèdre que constitue le cristal macroscopique (éléments d'orientation), soit la structure périodique, généralement tridimensionnelle, du milieu cristallin microscopique (éléments de position).

2.1.1. Élément d'orientation

Une figure F présente des propriétés de symétrie dès qu'il existe une (ou plusieurs) opération(s) qui la transforme(nt) en une figure F' , absolument indiscernable de F .

Un **élément de symétrie d'orientation**^(*) constitue donc, pour la figure F , un opérateur capable de l'amener en coïncidence avec elle-même. Ceci ne signifie cependant pas qu'un point donné quelconque A de la figure F soit en coïncidence avec lui-même : dans le cas général, il vient en fait occuper la position d'un point-équivalent B . Le **nombre total n_p de points-équivalents**^(**) détermine le **degré de symétrie**^(***) de la figure F .

Dans la pratique, nous pouvons nous limiter à **trois sortes d'éléments d'orientation**, le point B étant, dans chaque cas, l'**image finale de A** dans l'opération considérée.

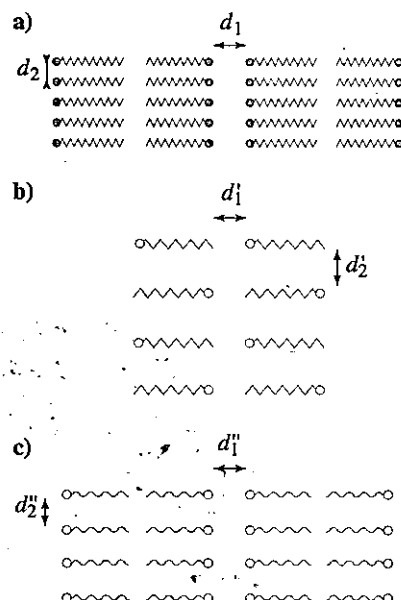
■ Centre de symétrie C

Un centre de symétrie C met en coïncidence la figure F et son image F' par inversion par rapport à ce point C (doc. 9).

(*) Élément de symétrie : opérateur transformant une figure F en une figure indiscernable F' .

(**) Point-équivalent : élément homologue d'un point donné de F sous l'effet d'une opération de symétrie.

(***) Degré de symétrie : nombre total n_p de points-équivalents résultant du produit des diverses opérations de symétrie agissant sur F .



Doc. 8. Associations moléculaires dans les savons à l'état de :

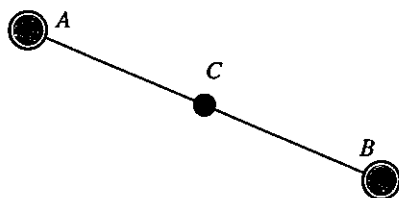
- a) cristal anhydre bicouche ;
- b) gel intermédiaire monocouche ;
- c) cristal lyotrope bicouche.

Les distances varient dans l'ordre :

$$d_1 < d_1' < d_1''$$

et : $d_2 < d_2' < d_2''$

- : groupe -COONa
- : groupe $\text{-COO}^\ominus$

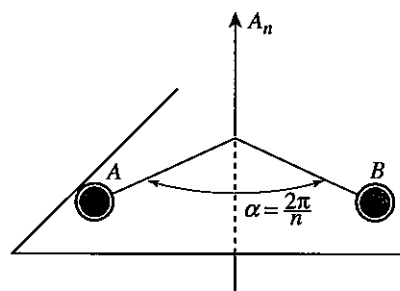


Doc. 9. Centre de symétrie.

■ Axes de rotation A_n

Un axe de rotation, de symbole A_n , fait directement correspondre la figure F avec son image par rotation. L'indice n traduit le fait que cette reproductibilité intervient après une rotation d'angle $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ (doc. 10). Les divers axes A_n capables de décrire complètement l'espace sont ainsi caractérisés par leur ordre n :

- ordre 2 $A_2 \longrightarrow$ rotation de $\alpha = 180^\circ$
- ordre 3 $A_3 \longrightarrow$ rotation de $\alpha = 120^\circ$
- ordre 4 $A_4 \longrightarrow$ rotation de $\alpha = 90^\circ$
- ordre 6 $A_6 \longrightarrow$ rotation de $\alpha = 60^\circ$

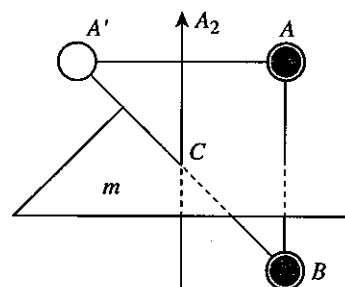


Doc. 10. Axe de symétrie d'ordre n .
La médiatrice de AB est un axe A_2 .

■ Plan de symétrie m_n

Un plan de symétrie ou **miroir**, généralement représenté avec le symbole m , met en coïncidence la figure F et son image F' par **symétrie par rapport à un plan** (doc. 11). S'il est perpendiculaire à un axe d'ordre n , il se note m_n .

Le miroir m , plan médiateur de AB , est équivalent à une rotation de $\alpha = 180^\circ$ (axe A_2) couplée avec une symétrie par rapport à un centre de symétrie C situé à l'intersection de l'axe de rotation et du plan m . Le point A' , représenté au document 11 en tant qu'image de A dans la rotation, n'est pas obligatoirement présent dans la figure F .



Doc. 11. Plan de symétrie ou miroir.

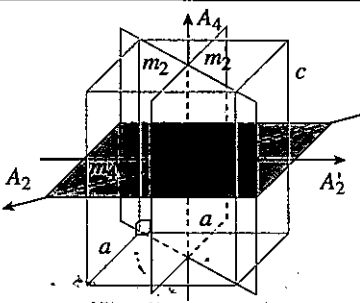
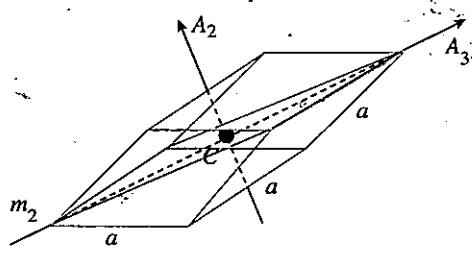
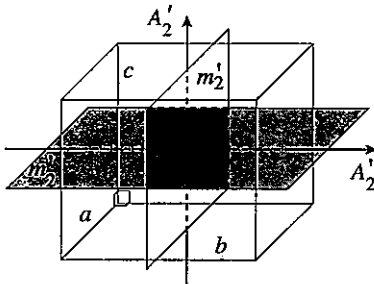
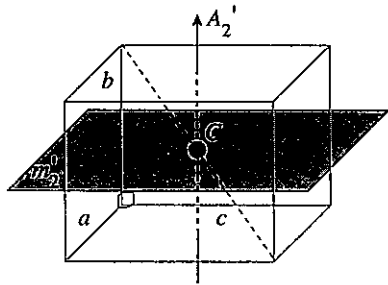
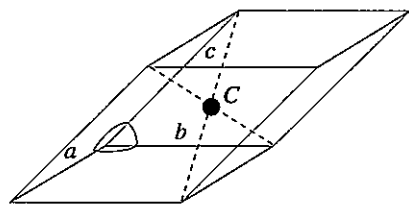
2.1.2. Éléments de position

La symétrie des figures périodiques infinies met en évidence, à côté des éléments d'orientation, d'autres éléments faisant intervenir une **translation de vecteur $\vec{t}$** , associée ou non, à une rotation. Ces éléments de position, tels l'axe hélicoïdal qui existe dans la molécule d'A.D.N., ne seront pas ici pris en considération.

2.2. Systèmes cristallins

À l'échelle macroscopique, la symétrie des cristaux se ramène à celle des polyèdres dont les seuls éléments de symétrie sont des axes A_n , des miroirs m et un centre C . L'association de ces divers éléments conduit à 7 combinaisons possibles définissant les 7 systèmes cristallins (doc. 12).

nom et symbole du système.	polyèdre de référence	représentation spatiale	éléments de symétrie	degré de symétrie
cubique (symbole c)	cube		3 A_4 , 4 A_3 , 6 A_2 , 3 m_4 , 6 m_2 , C	48
hexagonal (symbole h)	prisme droit à base hexagonale		1 A_6 , 3 A_2 , 3 A'_2 , 1 m_6 , 3 m_2 , 3 m'_2 , C	24

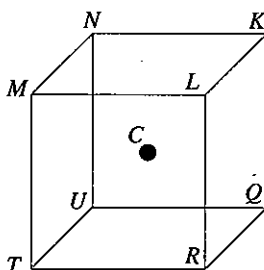
quadratique (ou tétragonal) (symbole q)	prisme droit à base carrée		$1 A_4,$ $2 A_2,$ $2 A'_2,$ $1 m_4,$ $2 m_2,$ $2 m'_2,$ C	16
rhomboédrique (symbole r)	rhomboèdre (polyèdre à faces losanges)		$1 A_3,$ $3 A_2,$ $3 m_2,$ C	12
orthorhombique (symbole o)	prisme droit à base rectangle		$3 A'_2,$ $3 m'_2,$ C	8
monoclinique (symbole m)	prisme droit à base parallélogramme		$A'_2,$ $m'_2,$ C	4
triclinique (symbole a)	parallélépipède quelconque		C	2

Doc. 12. Éléments de symétrie des 7 systèmes cristallins.

Les axes A_2 passent par les milieux de deux arêtes opposées, les axes A'_2 par les centres de deux faces opposées. Les miroirs m_n sont orthogonaux aux axes A_n correspondants.

À l'échelle macroscopique, chaque système cristallin se caractérise par un **polyèdre de référence** et par un degré de **symétrie** donnés (*doc. 12*). Le point d'intersection des grandes diagonales de ce polyèdre correspond toujours au centre de symétrie C du système. L'analyse du système cubique va servir d'exemple, à titre purement indicatif (*doc. 13*).

L'objectif est d'identifier, dans un premier temps, tous les éléments de symétrie qui, dans le cube ci-contre, permettent d'associer un sommet quelconque K aux 7 autres (*doc. 14*), puis, dans un second temps, de déterminer le degré de symétrie du système.



Doc. 14. Repérage des sommets du cube.

☐ Opérations de symétrie

Plusieurs éléments de symétrie sont susceptibles d'associer deux sommets S et S' du cube (pour s'en rendre compte, il est conseillé de faire pivoter un cube, tenu par deux doigts placés à l'intersection de l'élément de symétrie considéré avec sa surface).

Leur écriture sera simplifiée comme suit :

$A_n // SS' \dots$	équivalent à ...	existence d'un axe de rotation A_n parallèle au segment $SS' \dots$
$A_n \rightarrow SS' \dots$	équivalent à ...	existence d'un axe de rotation A_n porté par le segment $SS' \dots$
$m_n \perp SS' \dots$	équivalent à ...	existence d'un miroir m_n perpendiculaire à $SS' \dots$

☐ Corrélations entre sommets

Les opérations suivantes lient le sommet K à ses homologues ;

- entre K et L : $A_4 // KN$; $A_4 // KQ$; $m_4 \perp KL$; $A_2 // KU$;
- entre K et M : $A_3 \rightarrow LU$; $A_3 \rightarrow NR$; $m_2 \perp KM$;
- entre K et N : $A_4 // KL$; $A_4 // KQ$; $m_4 \perp KN$; $A_2 // KR$;
- entre K et Q : $A_4 // KL$; $A_4 // KN$; $m_4 \perp KQ$; $A_2 // KM$;
- entre K et R : $A_3 \rightarrow LU$; $A_3 \rightarrow MQ$; $m_2 \perp KR$;
- entre K et T : C ;
- entre K et U : $A_3 \rightarrow MQ$; $A_3 \rightarrow NR$; $m_2 \perp KT$.

☐ Degré de symétrie

Axes et plans de symétrie ne sont pas indépendants les uns des autres (par exemple, un plan m_4 perpendiculaire à un A_4 contient les deux autres A_4 ainsi que deux des six axes A_2). On démontre, en Géométrie analytique, que, pour déterminer le degré de symétrie, il suffit alors de ne considérer que le centre et les axes de symétrie, et pour ces derniers, un de chaque type uniquement.

Sous l'effet conjugué des éléments de symétrie du système cubique, un point quelconque P va ainsi trouver :

- un point-équivalent P' par inversion par rapport au centre de symétrie C ; d'où le nombre total de points-équivalents par inversion de centre C : $n_C = 2$;
- trois points-équivalents P'' par rotation autour de l'un des axes A_4 , d'où $n_{A_4} = 4$;
- deux points-équivalents P''' par rotation autour de l'un des axes A_3 , d'où $n_{A_3} = 3$;
- un point-équivalent P'''' par rotation autour de l'un des axes A_2 , d'où $n_{A_2} = 2$.

Le nombre total de points-équivalents n_P est le résultat cumulé des diverses opérations ainsi décrites ; il est égal au produit du résultat individuel de chacune d'elles :

$$n_P = n_C \cdot n_{A_4} \cdot n_{A_3} \cdot n_{A_2} = 2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 = 48$$

nombre qui constitue le **degré** de symétrie du système cubique.

Doc. 13. Éléments et degré de symétrie du système cubique.

► Pour s'entraîner : ex. 1.

2.3. Description d'un cristal

Dès 1850, A. BRAVAIS émit l'hypothèse qu'à chacun de ces systèmes cristallins, devait correspondre une répartition spatiale des atomes, ions ou molécules aux sommets (ou nœuds) d'un réseau tridimensionnel.

2.3.1. Définitions : motif, réseau, maille élémentaire

■ Motif

Présentons le raisonnement de Bravais sur un modèle bidimensionnel (*doc. 15*), la généralisation étant ensuite aisée.

Le motif est constitué par la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, le motif est une particule (atome, ion ou molécule).

Le motif est donc constitué par un seul atome de cuivre dans le métal correspondant, ou par l'association d'un atome de calcium, d'un atome de carbone et de trois atomes d'oxygène dans le carbonate de calcium CaCO_3 .

■ Réseau

À deux dimensions, la **périodicité de répétition** du motif se définit au moyen de deux vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$ non colinéaires, soit par la norme a et b de ces vecteurs et l'angle γ qu'ils forment (*doc. 15*). Il suffit de prendre un troisième vecteur, $\vec{c}$, non coplanaire aux deux autres, pour décrire l'espace. Les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont appelés **vecteurs de base**.

Toute translation de vecteur :

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (m, n, p \text{ entiers relatifs}) \quad (\text{I.1})$$

amène le système périodique en coïncidence avec lui-même. À partir d'un point O choisi arbitrairement comme origine, toute translation de vecteur $\vec{r}$ définit un ensemble de points, appelés **nœuds**, qui constituent un **réseau** (expression abrégée de **réseau de translation**). Le point O est évidemment l'un des nœuds du réseau.

Appliquée à un motif, une telle translation de vecteur $\vec{r}$ le déplace là où se trouvait déjà un autre motif ; plus généralement, elle amène la carte de densité électronique du cristal, qui représente la distribution spatiale des atomes, en coïncidence avec elle-même.

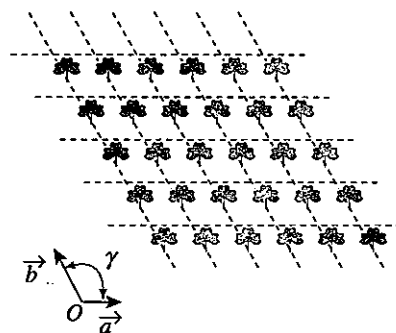
Représentant donc l'ensemble des points qui, construits sur les vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$, satisfont la relation (I.1), un tel réseau constitue le lieu géométrique sur lequel se placent tous les motifs considérés. Ainsi défini, il est aussi appelé **réseau de Bravais**.

L'usage tend à placer un **point caractéristique du motif** à l'emplacement de chacun des **nœuds** du réseau, de sorte que l'assimilation entre ces deux notions (motif, nœud) est souvent rencontrée dans la pratique courante.

■ Maille élémentaire

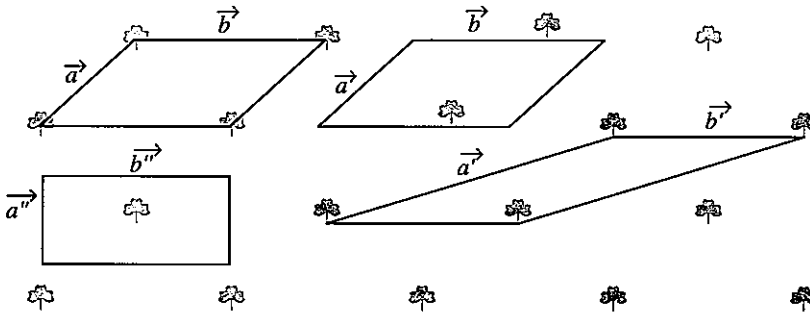
À deux dimensions, une **maille élémentaire** correspond à la portion de plan de surface minimale telle que, par translations de vecteurs $m\vec{a} + n\vec{b}$, elle assure le pavage du plan.

La maille élémentaire inclut les motifs, de telle sorte que, par l'ensemble des translations, elle redonne le cristal.



Doc. 15. Structure périodique bidimensionnelle et réseau de Bravais. Le motif est ici constitué par l'élément .

Le choix des deux vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$ étant quelconque (doc. 16), le même cristal plan peut être décrit par une infinité de mailles élémentaires possibles, définies arbitrairement. Le document 16 représente quatre d'entre elles, toutes caractérisées par la même surface S .



Doc. 16. Mailles élémentaires d'un réseau-plan.

Dans l'espace à trois dimensions, les résultats sont analogues :

Pour un système cristallin donné, la maille élémentaire est la portion d'espace, de volume minimal, telle que, par translations de vecteurs $\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, elle assure le pavage de l'espace et donne le cristal.

Il existe alors une infinité de mailles élémentaires de même volume V .

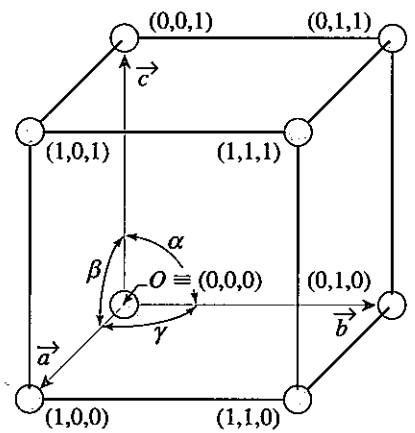
Le parallélépipède, construit dans l'espace avec ces 3 vecteurs et les angles, $\alpha(\vec{b}, \vec{c})$, $\beta(\vec{c}, \vec{a})$ et $\gamma(\vec{a}, \vec{b})$, qu'ils déterminent, constitue la maille élémentaire.

Par définition, le volume V de la maille élémentaire est égal à la valeur numérique du produit vectoriel mixte :

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} \quad (1.2)$$

Tous les motifs, placés aux sommets de cette maille élémentaire se caractérisent par des valeurs de m , n et p égales à 0 ou 1 (doc. 17). Pour caractériser un sommet quelconque, il suffit donc de connaître les valeurs des indices m , n et p qui seront écrits entre parenthèses et séparés par des virgules : (m, n, p) .

Remarque : Dans le cas où l'un des indices m , n ou p est négatif, la convention d'écriture généralement admise en cristallographie est de placer son signe au-dessus de lui. Ainsi, un point P du réseau, tel que : $\vec{r} = \vec{a} + \vec{b} - \vec{c}$, sera défini par le triplet $(1, 1, \bar{1})$ et non par le triplet $(1, 1, -1)$.



Doc. 17. Maille élémentaire.

système	longueurs	angles
cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2} ; \gamma = \frac{2\pi}{3}$
quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$
orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$
triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

◀ Doc. 18. Paramètres caractéristiques des divers systèmes cristallins.

L'approche de la structure cristalline d'un corps passe ainsi, outre la détermination des éléments de symétrie qui déterminent le système cristallin auquel il appartient, par l'évaluation de six paramètres géométriques (3 longueurs et 3 angles) caractérisant sa maille élémentaire. Les conditions de symétrie induisent souvent des relations entre eux (*doc. 18*).

► Pour s'entraîner : ex. 2.

2.3.2. Mailles de Bravais ou modes de réseau

La maille élémentaire est dite **unitaire** si elle ne comporte qu'un seul motif. Si elle comporte plusieurs motifs, elle est dite **multiple**. Dans ce cas, il apparaît, en plus de la relation générale $\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ (I.1), de nouvelles relations de translation, du type :

$$\vec{r}' = m'\vec{a} + n'\vec{b} + p'\vec{c} \quad (m', n', p' \text{ égaux à } 0 \text{ ou à } \frac{1}{2}) \quad (\text{I.3})$$

Selon que la maille élémentaire est unitaire ou multiple, il en résulte **quatre modes** possibles pour le réseau, chacun étant caractérisé par une **maille de Bravais** spécifique.

■ Mode simple, ou primitif, P

Représenté par le **symbole P**, le **mode simple** (ou **primitif**) correspond au cas de la maille élémentaire décrite au *document 17*.

■ Mode centré I

Le **mode centré** (ou *Internal centered mode*), de **symbole I**, constitue une représentation dans laquelle un motif, identique à celui placé à l'origine, occupe le centre de la maille élémentaire (*doc. 19*).

La translation (I.3) supplémentaire est définie par la relation :

$$\vec{r}' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

■ Mode à base centrée S

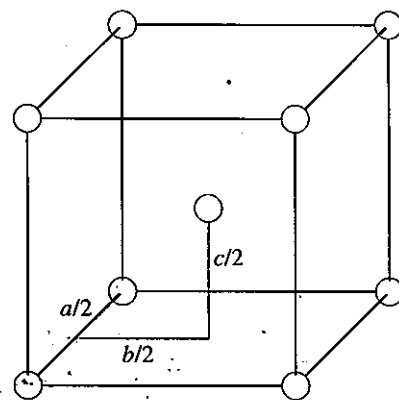
Le **mode à base centrée** (ou *Side-face centered mode*), de **symbole S**, constitue une représentation dans laquelle un motif, identique à celui placé à l'origine, occupe le centre d'une face (*doc. 20*). Il dérive du mode primitif par l'adjonction d'une des trois translations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{r}' &= \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \\ \text{ou} \quad \vec{r}' &= \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c} \quad \text{ou} \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ \text{ou} \quad \vec{r}' &= \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{c} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

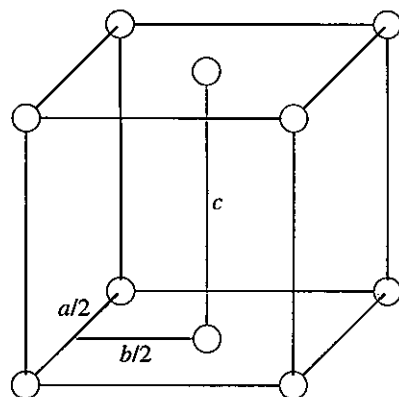
La face opposée est **automatiquement** centrée, puisqu'elle dérive de la première par translation égale à l'un des vecteurs de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$ ou $\vec{c}$) du réseau.

■ Mode à faces centrées F

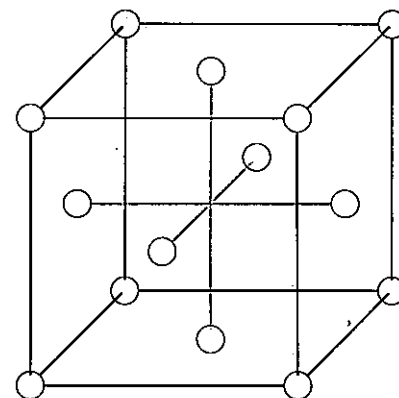
Le **mode à faces centrées** (ou *Face centered mode*), de **symbole F**, constitue une représentation dans laquelle un motif, identique à celui placé à l'origine, occupe le centre de toutes les faces du polyèdre (*doc. 21*).



Doc. 19. Maille centrée I.



Doc. 20. Maille à base centrée S.



Doc. 21. Maille à faces centrées F.

Les trois translations interviennent alors **simultanément** :

$$\vec{t} = \frac{1}{2} \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{b} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

et $\vec{t} = \frac{1}{2} \vec{b} + \frac{1}{2} \vec{c} \quad \text{ou} \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

et $\vec{t} = \frac{1}{2} \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{c} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$

Comme dans le cas de la maille base centrée, il en découle le centrage automatique des faces opposées.

Application 1

L'étude complète des modes de réseau du système cubique montre que seuls existent les modes P, I et F. Justifier, en considérant les éléments de symétrie du système cubique, l'absence du mode S.

Envisager la possibilité qu'un mode S revient à centrer une paire de faces opposées (xOy et son vis-à-vis, par exemple) de la maille élémentaire (doc. 20) ; ces deux motifs sont alors sur l'axe $A_4 // Oz$ ($//$ signifie « parallèle à », pour simplifier).

Le respect des conditions du système cubique impose l'existence de 3 axes A_4 (doc. 12).

Par voie de conséquence :

- l'axe $A_4 // Oz$ entraîne le centrage automatique de la face yOz ,
- l'axe $A_4 // Oy$ en fait de même pour la face zOx .

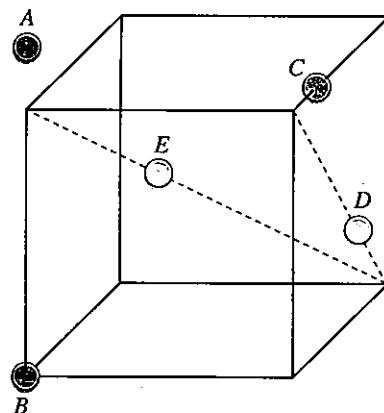
Conclusion : transformation obligatoire du mode S en mode F.

2.3.3. Nombre de motifs

Il est important, dans chaque cas, de déterminer le **nombre Z de motifs par maille**. L'examen des divers modes révèle que, si certains éléments constitutifs du motif, un atome par exemple, n'appartiennent qu'à une maille déterminée, d'autres se partagent entre n mailles. Dans ce cas, ils ne comptent que pour $\frac{1}{n}$ pour chacune d'elles (doc. 22) :

- Un **élément extérieur** à une maille, tel A, ne lui appartient pas. Il compte pour 0 dans la maille considérée.
- Un **élément placé au sommet**, tel B, appartient à 8 mailles. Il compte pour $\frac{1}{8}$ dans la maille considérée.
- Un **élément sur une arête**, tel C, appartient à 4 mailles. Il compte pour $\frac{1}{4}$.
- Un **élément sur une face**, tel D, appartient à 2 mailles. Il compte pour $\frac{1}{2}$.
- Un **élément intérieur** à une maille, tel E, n'appartient qu'à elle. Il compte pour 1.

Afin de simplifier le raisonnement, il est commode d'assimiler le motif à un point matériel, confondant ainsi le motif global à un de ses éléments caractéristiques (l'atome de carbone, par exemple, dans le carbonate de calcium CaCO_3).



Doc. 22. Positions caractéristiques d'un élément dans une maille.

Dans ces conditions :

- Une maille P, qui comprend $Z = (8 \cdot \frac{1}{8}) = 1$ motif, est simple.
- Une maille I, qui comprend $Z = (8 \cdot \frac{1}{8}) + (1 \cdot 1) = 2$ motifs, est double.
- Une maille S, qui comprend $Z = (8 \cdot \frac{1}{8}) + (2 \cdot \frac{1}{2}) = 2$ motifs, est double.
- Une maille F, qui comprend $Z = (8 \cdot \frac{1}{8}) + (6 \cdot \frac{1}{2}) = 4$ motifs, est quadruple.

Application 2

La description du réseau cubique S_1 de mode F conduit à un réseau P appartenant à un système cristallin différent S_2 . L'identification de celui-ci va se faire par étapes.

1) Définir, en partant du référentiel $G_1(\vec{x}_1, \vec{y}_1, \vec{z}_1)$ de S_1 , le référentiel $G_2(\vec{x}_2, \vec{y}_2, \vec{z}_2)$ de S_2 dont les axes coïncident avec les directions des plus proches voisins de l'atome placé à l'origine O.

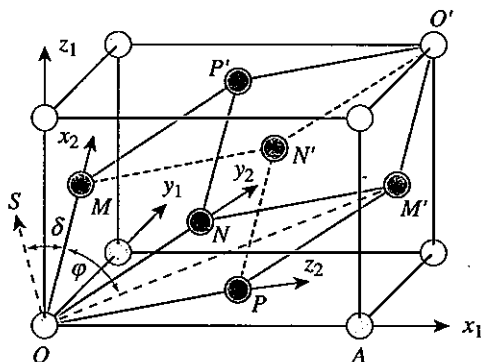
2) Évaluer les valeurs a_2, b_2 et c_2 des paramètres de S_2 en fonction du paramètre a_1 de S_1 .

3) Calculer les valeurs α_2, β_2 et γ_2 des angles dièdres du référentiel G_2 .

4) En déduire la nature du système S_2 .

5) Évaluer le volume V_2 de la maille P (de S_2) en fonction du volume V_1 de la maille F (de S_1).

1) Le référentiel G_2 , conduisant à un mode P, se construit à partir de l'origine O et des atomes situés en M, N et P, centres des trois faces du cube sécantes en O (doc. 23) : $\vec{x}_2$ est bissectrice de $(\vec{y}_1, \vec{z}_1)$, $\vec{y}_2$ de $(\vec{z}_1, \vec{x}_1)$ et $\vec{z}_2$ de $(\vec{x}_1, \vec{y}_1)$.



Doc. 23. Équivalence d'un réseau cubique à faces centrées et d'un réseau rhomboédrique simple d'angle $\alpha = 60^\circ$.

2) Les paramètres de la maille P du système S_2 sont tels que : $a_2 = b_2 = c_2 = a_1 \frac{\sqrt{2}}{2}$.

3) Le triangle OMP est équilatéral. D'où : $\beta_2 = 60^\circ$. Comme les triangles OMN et ONP sont aussi équilatéraux : $\beta_2 = \alpha_2 = \gamma_2 = 60^\circ$.

4) Les conditions précédentes définissent le système rhomboédrique (doc. 18). Le réseau cubique F est donc identique à un réseau rhomboédrique P, d'angle $\alpha_2 = 60^\circ$.

5) Soit φ , l'angle $(\vec{OM}, \vec{OM'})$. Il est complémentaire de l'angle $\delta = (\vec{OM}, \vec{S})$ où $\vec{S}$ représente vectoriellement la surface du losange ONM'P : $\vec{S} = (\vec{ON} \wedge \vec{OP})$. Le triangle OAM' est rectangle ; son hypoténuse vaut : $OM' = a_1 \sqrt{\frac{3}{2}}$.

La relation métrique d'un triangle quelconque ($a^2 = b^2 + c^2 - 2bc \cdot \cos(\vec{b}, \vec{c})$) conduit pour le triangle OMM' (avec $OM = a_1 \frac{\sqrt{2}}{2}$ et $MM' = a_1$) à $\sin \varphi = \sqrt{\frac{2}{3}}$.

Les volumes V_1 et V_2 se calculent à l'aide de la relation (1.2) :

$$\begin{aligned} V_1 &= (\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1) \cdot \vec{c}_1 = a_1^3 \\ V_2 &= (\vec{ON} \wedge \vec{OP}) \cdot \vec{OM} = \vec{S} \cdot \vec{OM} \\ &= S \cdot OM \cdot \cos \delta = [a_2^2 \cdot \sin \alpha_2] \cdot a_2 \cdot \cos \delta \\ &= a_2^3 \cdot \sin \alpha_2 \cdot \cos \delta = a_2^3 \cdot \sin \alpha_2 \cdot \sin \varphi \\ &= [a_1 \frac{\sqrt{2}}{2}]^3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{1}{4} a_1^3 = \frac{1}{4} V_1 \end{aligned}$$

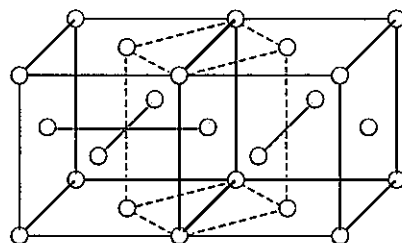
Ce résultat confirme bien, puisqu'une maille P possède un seul motif alors qu'une maille F en a quatre, le fait que le volume occupé par le motif est indépendant de la géométrie du réseau qui en décrit la périodicité.

Remarque : Un raisonnement analogue permettrait de montrer que le mode F du système cubique peut également se réduire au mode I du système quadratique (doc. 24).

Le même réseau cristallin peut donc se décrire avec :

- une maille élémentaire cubique à faces centrées comportant $Z = 4$ motifs,
- une maille élémentaire quadratique centrée comportant $Z = 2$ motifs,
- une maille élémentaire rhomboédrique simple comportant $Z = 1$ motif.

Les volumes de ces mailles élémentaires sont eux-aussi proportionnels aux nombres 4, 2 et 1.



Doc. 24. Équivalence d'un réseau cubique F et d'un réseau quadratique I.

2.3.4. Masse volumique

La connaissance des paramètres de réseau et du nombre de motifs par maille d'un solide cristallisé permet d'atteindre sa **masse volumique** $\rho^{(*)}$.

En considérant, comme volume de base v , le volume V de la maille élémentaire tiré de la relation (1.2), il faut évaluer la masse de la maille. Celle-ci est égale au nombre de motifs Z que multiplie la masse du motif qui s'exprime par $\frac{M}{N_A}$, avec M , masse molaire du motif, et N_A , constante d'Avogadro.

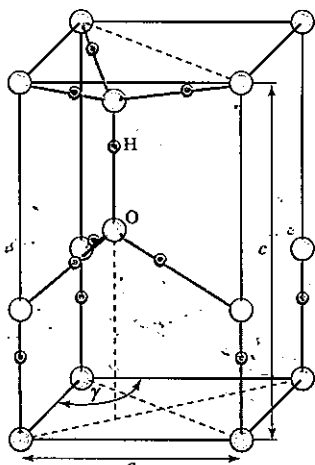
D'où :

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A} \quad (1.4)$$

(*) Masse volumique ρ d'un corps : paramètre intensif, rapport entre une certaine masse m de ce corps et le volume v qu'elle occupe (ρ est homogène à $M \cdot L^{-3}$).

Densité d d'un corps : grandeur sans dimension, quotient entre sa masse volumique ρ et celle d'un corps de référence (l'eau, en général pour les solides et les liquides).

Application 3



Doc. 25. Structure H_xO_y .

Un solide X ne renferme que de l'hydrogène et de l'oxygène. À la température $\theta = 0^\circ\text{C}$ et sous la pression $P = 1$ bar, il cristallise dans le système hexagonal. Sa maille élémentaire (doc. 25) a pour paramètres $a = 452$ pm et $c = 739$ pm.

1) Déterminer le nombre d'atomes de chaque espèce contenus dans une maille de X .

2) En déduire la formule H_xO_y du motif et leur nombre dans ce composé. Préciser le nom usuel du solide X .

3) Déterminer la masse volumique ρ de X .

4) À la température $\theta = 0^\circ\text{C}$ et sous la pression $P = 1$ bar, ce solide ne réagit pas chimiquement avec l'eau liquide, de masse volumique :

$$\rho_{\text{eau}} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Envisager le comportement de X immergé dans l'eau :

- à la température $\theta = 0^\circ\text{C}$, sous la pression $P = 1$ bar,
- si la température s'élève, sous la pression $P = 1$ bar,
- si la pression s'élève, à la température $\theta = 0^\circ\text{C}$.

1) **Atomes d'oxygène :** 8 occupent les sommets, 4 sont placés sur les arêtes latérales et 2 autres sont situés à l'intérieur de la maille. Le nombre N_O d'atomes d'oxygène est donc :

$$N_O = (8 \cdot \frac{1}{8}) + (4 \cdot \frac{1}{4}) + (2 \cdot 1) = 4$$

Atomes d'hydrogène : 4 sont placés sur les arêtes latérales et 7 autres se situent à l'intérieur de la maille. Le nombre N_H d'atomes d'hydrogène est alors :

$$N_H = (4 \cdot \frac{1}{4}) + (7 \cdot 1) = 8$$

2) **Formule cristallographique** : elle rassemble la totalité des atomes de la maille, soit : H_8O_4 ; l'écriture sous la forme $\text{H}_{2x}\text{O}_{2y} \equiv \text{ZH}_x\text{O}_y$ (avec x et y obligatoirement premiers entre eux) traduit le nombre Z de motifs H_xO_y . D'où : **$Z = 4$ motifs H_2O** .

Le composé X est donc la *glace*, nom habituel de l'eau solide.

3) **Maille hexagonale** : c'est un prisme droit à base losange (*doc. 12*) dont le volume est tiré de la relation (1.2) :

$$\begin{aligned} V_{\text{glace}} &= a^2 \cdot c \cdot \sin \gamma = a^2 \cdot c \cdot \sin \frac{2\pi}{3} \\ &= (452 \cdot 10^{-12})^2 \cdot 739 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \\ &= 1,31 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

masse molaire :

$$M_{\text{glace}} = 2M_{\text{H}} + M_{\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

masse volumique :

Elle découle de la relation (1.4) :

$$\rho_{\text{glace}} = \frac{Z \cdot M_{\text{glace}}}{V_{\text{glace}} \cdot N_A} = \frac{4 \cdot 18,0 \cdot 10^{-3}}{1,31 \cdot 10^{-28} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

soit: $\rho_{\text{glace}} = 9,15 \cdot 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

4.a) Les conditions proposées sont celles de la fusion de la glace, où coexistent les deux phases, eau et glace. Cette dernière, moins dense que l'eau ($\rho_{\text{glace}} < \rho_{\text{eau}}$), flotte à la surface du liquide (*exemple : icebergs*).

b) Lorsque θ s'élève, la glace fond et se transforme en eau liquide.

c) Si la pression augmente, la température étant maintenue constante, le volume occupé tend à diminuer, de sorte que la masse volumique tend à augmenter ; d'où transformation de la glace en eau liquide.

► Pour s'entraîner : ex. 3 à 5.

2.4. Étude expérimentale

Les travaux de W.H. et W.L. BRAGG sur la diffraction des rayons X par les cristaux sont si fondamentaux pour la connaissance de l'état solide que, même si leur analyse relève d'un cours de Physique, leurs conclusions méritent d'être résumées ici.

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X, de longueur d'onde λ tombe, sous une incidence θ variable, sur une famille de plans atomiques ou **plans nodaux** Γ_i , parallèles et équidistants (*doc. 26a*) d'un cristal, il subit une diffraction dans tout l'espace.

Un maximum d'intensité diffractée se produit chaque fois que les rayons du faisceau diffracté sont en phase.

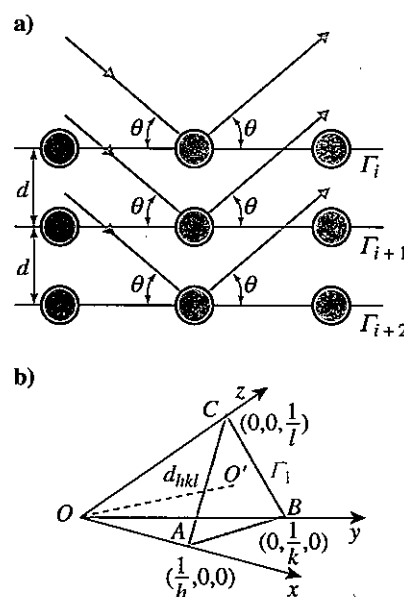
L'intensité d'un faisceau diffracté dépendant de l'angle que celui-ci forme avec le plan nodal, les diffractomètres à rayons X, qui servent à la mesure de l'intensité diffractée, sont réglés par construction pour ne mesurer que l'intensité diffractée sous l'angle θ avec lequel arrive le faisceau incident ; ces conditions sont, en optique, celles de la réflexion.

L'existence d'un maximum d'intensité diffractée pour l'angle θ implique que la **loi de Bragg** est satisfaite :

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1.5)$$

Dans cette relation, où n est un entier qui représente l'ordre de la diffraction (en général, $n=1$), d caractérise la **distance réticulaire**, distance qui sépare deux plans consécutifs de la famille de plans nodaux considérée. C'est une grandeur importante pour la connaissance des cristaux car elle se relie aux paramètres de la maille.

La distance d correspond en particulier à la distance OO' entre l'origine et le premier plan Γ_1 de la famille, plan défini par ses intersections A , B et C avec les axes (*doc. 26b*).



Doc. 26. Diffraction des rayons X par les cristaux :

- a) diffraction par des plans nodaux ;
b) distance réticulaire d_{hkl} .

Les trois points A , B et C , qui ne constituent pas nécessairement des nœuds du réseau, se définissent à partir de l'origine O et des paramètres de la maille en utilisant la relation (I.1) ; leurs coordonnées (m_i, n_i, p_i) prennent une forme particulière en posant :

- $OA = \frac{1}{h}a + 0b + 0c$; les coordonnées de A s'écrivent ainsi $(\frac{1}{h}, 0, 0)$;
- $OB = 0a + \frac{1}{k}b + 0c$; celles de B sont alors $(0, \frac{1}{k}, 0)$;
- $OC = 0a + 0b + \frac{1}{l}c$; celles de C sont enfin $(0, 0, \frac{1}{l})$.

Les trois coefficients non nuls de a , b et c admettent pour inverses h , k et l , connus sous le nom d'**indices de Miller**. Ces indices, qui ne dépendent que de la nature du plan ABC , caractérisent par extension toute la famille des plans nodaux Γ de même distance réticulaire. La famille Γ s'écrit alors symboliquement (hkl) , en notation de Miller. Les indices sont, par convention, des **entiers** (cf. ex. 10).

La **distance réticulaire** d correspondante se relie aux paramètres de la maille cristalline par l'intermédiaire des indices de Miller, de sorte qu'elle s'écrit d_{hkl} .

Une analyse géométrique du problème permettrait ainsi de démontrer que, dans le système cubique :

$$d_{hkl} = m \cdot \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (h, k, l \text{ et } m \text{ étant entiers}) \quad (I.6)$$

Le fait que h , k et l puissent varier sans limites entraîne que d peut prendre une infinité de valeurs. En ne considérant que le premier ordre de la loi de Bragg ($n = 1$), il y a alors un grand nombre d'angles θ de diffraction possibles. Les spectres de diffraction X sont donc toujours délicats à interpréter.

Remarque : La notation de Miller d'une face, ou d'un plan formé par deux arêtes opposées ou par trois sommets d'une maille est relativement aisée à établir (doc. 27).

■ Face $BC'O'A'$

- Intersection avec x en A'' tel que $OA'' = \frac{a}{h} \rightarrow \infty$; d'où $\frac{1}{h} \rightarrow \infty$, soit $h = 0$.
- Intersection avec y en B tel que $OB = \frac{b}{k} = b$; d'où $\frac{1}{k} = 1$, soit $k = 1$.
- Intersection avec z en C'' tel que $OC'' = \frac{c}{l} \rightarrow \infty$; d'où $\frac{1}{l} \rightarrow \infty$, soit $l = 0$.

Le plan considéré, perpendiculaire à Oy , est donc le plan de Miller (010) . La face perpendiculaire à Ox correspond de même au plan (100) et celle normale à Oz à (001) .

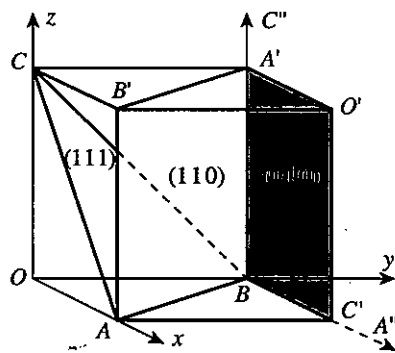
■ Face $AB'A'B$

- Intersection avec x en A tel que $OA = \frac{a}{h} = a$; d'où $\frac{1}{h} = 1$, soit $h = 1$.
- Intersection avec y en B tel que $OB = \frac{b}{k} = b$; d'où $\frac{1}{k} = 1$, soit $k = 1$.
- Intersection avec z en C'' tel que $OC'' = \frac{c}{l} \rightarrow \infty$; d'où $\frac{1}{l} \rightarrow \infty$, soit $l = 0$.

Il s'agit cette fois du plan (110) .

■ Plan ABC

Un raisonnement identique conduit au plan (111) .



Doc. 27. Notation de Miller des plans principaux d'une maille.

3 Liaisons dans les cristaux

3.1. Cohésion de la matière

Pour étudier la cohésion d'un matériau à l'état solide (ou état condensé, *symbole* : cd), il conviendrait de comparer l'énergie totale E_{cd} de cet état avec l'énergie E_{is} de l'état isolé constitué d'un nombre égal de molécules, d'atomes ou d'ions identiques aux siens, placés à l'infini les uns des autres.

Celle-ci n'est malheureusement pas possible à mesurer.

En revanche, la variation d'énergie qui accompagne le passage de l'état isolé à l'état condensé, constitue l'énergie de cohésion $E_c^{(*)}$ du système, c'est-à-dire, par définition, l'opposé de l'énergie de liaison :

$$E_c = E_{cd} - E_{is} < 0$$

l'état solide étant stable jusqu'à la température de fusion θ_{fus} (ou de sublimation θ_{sub}).

(*) $\blacksquare$ L'énergie de cohésion traduit la diminution d'énergie d'un système lorsque ses constituants passent de l'état isolé à l'état condensé. L'énergie de cohésion E_c est alors négative.

$\blacksquare$ L'énergie de liaison d'un système cristallin représente l'énergie qu'il faut lui fournir pour le dissocier en ses constituants à l'état gazeux. L'énergie de liaison E_l ainsi définie est positive.

$\blacksquare$ Dans certaines conditions, ces deux énergies sont opposées.

Les forces de cohésion qui maintiennent les atomes liés les uns aux autres varient énormément d'un élément à l'autre et d'un composé à l'autre.

L'énergie thermique E_{th} , qui traduit l'agitation des atomes sous l'effet de la température, est une grandeur croissante avec la température θ : toute élévation de température tend à diminuer la valeur absolue de l'énergie globale du système et donc, la cohésion de l'édifice condensé.

L'affaiblissement brutal des forces de cohésion provoque l'écroulement de l'édifice cristallin et un changement d'état de la matière.

Généralement, l'état liquide apparaît, de sorte que la température de fusion θ_{fus} d'un cristal s'avère caractéristique de la variation de l'énergie de liaison en passant de l'état solide à l'état liquide.

L'état des divers corps simples à la pression $P^0 = 1$ bar illustre ce phénomène :

1 – Les gaz nobles, tous monoatomiques, et les molécules diatomiques des éléments d'électronégativité de Pauling $\chi_P \geq 3,0$, auxquels il faut rajouter le dihydrogène, sont gazeux à température ambiante.

Le fait que les températures d'ébullition s'échelonnent ainsi de -269°C pour l'hélium jusqu'à -35°C pour le dichlore implique l'existence de très faibles interactions entre les molécules aussi bien à l'état solide que liquide.

2 – Le mercure ($\theta_{fus} = -38^\circ\text{C}$) et le dibrome ($\theta_{fus} = -7^\circ\text{C}$) sont les seuls corps simples liquides à température ambiante.

3 – Si tous les autres corps simples sont solides, les interactions varient énormément, les températures de fusion s'échelonnant entre 29°C pour le césium et 3410°C pour le tungstène.

3.2. Classification chimique des cristaux

Les forces de cohésion évoluent selon la nature de la **liaison chimique** au point qu'il est possible de considérer qualitativement 4 classes différentes de cristaux, chacune possédant des caractéristiques propres (doc. 28).

type de liaison chimique	métallique	covalent	ionique	moléculaire
exemple de cristal	Al	Si	NaCl	I ₂
température de fusion (°C)	660	1 410	801	113
température d'ébullition (°C)	2 467	2 355	1 465	184
masse volumique (kg . m ⁻³)	2 700	2 330	2 160	4 930
conductivité électrique (S . m ⁻¹)	3,8 . 10 ⁷	1,2 . 10 ³	≈ 10 ⁻¹⁵	7,8 . 10 ⁻⁸
conductivité thermique (W . m ⁻¹ . K ⁻¹)	237	149	7	0,449
susceptibilité magnétique (m ³ . mol ⁻¹)	2,1 . 10 ⁻¹⁰	- 5,1 . 10 ⁻¹¹	-1,8 . 10 ⁻⁹	- 1,1 . 10 ⁻⁹
dureté(*) (mohs)	2,9	7,0	2,0	-
coloration	blanc argenté	bleu-gris	incolore	violet noir
comportement mécanique(**)	malléable	rigide	fragile	friable
nombre de proches voisins dans le cristal	12	4	6	1

Doc. 28. Propriétés caractéristiques de quelques cristaux selon la nature de leur liaison chimique à 300 K.

3.2.1. Cristaux métalliques

Les corps purs correspondant à la majeure partie des éléments de la Classification périodique sont caractérisés par l'existence, à l'état solide, de liaisons, appelées **liaisons métalliques**, auxquelles sont associées un certain nombre de propriétés physiques particulières. Ils forment la catégorie des **métaux**.

■ Énergie de cohésion

Le concept du **gaz d'électrons libres** constitue un modèle satisfaisant pour expliquer qualitativement les propriétés des métaux. Dans ce modèle, chaque atome de métal perd un de ses électrons de valence et devient ainsi un cation M^+ , fixe dans le cristal métallique.

La liaison métallique résulte donc de l'interaction coulombienne électrostatique entre les charges négatives des électrons du gaz d'électrons et les charges positives des cations métalliques.

En termes énergétiques, la liaison métallique est considérée comme une liaison moyenne, les enthalpies de sublimation des métaux restant généralement inférieures à 500 kJ . mol⁻¹. Seuls quelques métaux 5d (Ta, W, Re, Os), dont la très grande stabilité se traduit par une température de fusion particulièrement élevée ($\theta_{\text{fus}} > 3\,000\text{ °C}$), font exception ; ils sont spécifiquement utilisés en aéronautique (tuyères de réacteurs).

■ Propriétés

Les électrons, qui ne sont plus liés à un atome particulier, sont appelés **électrons libres**. Pouvant se déplacer dans tout le cristal, ces électrons sont responsables des bonnes conductivités électrique et thermique des métaux.

Du point de vue optique, les métaux présentent un reflet métallique caractéristique qui provient de transitions électroniques dans le domaine d'énergie de la lumière visible.

(*) La dureté est une grandeur empirique qui, en Minéralogie ou en Mécanique, donne une idée de la résistance d'une surface à l'abrasion ou aux chocs. Dans l'échelle des duretés de Mohs, qui s'étend de 1 pour le talc à 10 pour le diamant, tout matériau raye la surface d'un cristal de dureté inférieure.

(**) La malléabilité caractérise, avec la ductilité, la facilité de travail d'un matériau par déformation mécanique ; la rigidité traduit la résistance à cette déformation. La fragilité traduit son aptitude à se briser sous un choc, la friabilité celle d'être réduit à l'état de poudre.

Les propriétés mécaniques des métaux (dureté, résistance à la traction et aux chocs, élasticité, malléabilité et ductilité), qui en font des matériaux de base pour l'industrie, proviennent pour l'essentiel de leur aptitude à emmagasiner sous forme électronique toutes les énergies que leur apportent les contraintes auxquelles ils sont soumis. Elles dépendent pour une grande part de la présence de microcristaux au sein du matériau.

3.2.2. Cristaux covalents

Certains éléments, les non-métaux, présentent un type différent de liaison. Leurs atomes, qui possèdent en général une sous-couche np incomplètement remplie, tendent à former des liaisons covalentes. Le carbone en est un bon exemple.

Rappelons que ce type de liaison, déjà présenté au chapitre 4 de *Chimie I PCSI*, consiste en la mise en commun, par deux atomes, d'une (ou de plusieurs) paire(s) d'électrons.

Un cristal covalent est un cristal dans lequel les atomes sont unis par des liaisons covalentes ; un tel cristal constitue une macromolécule covalente de taille infinie.

Une liaison covalente homonucléaire associe deux atomes d'un même élément. Ayant strictement les mêmes propriétés électroniques, leur contribution à la formation du doublet électronique est rigoureusement identique. C'est par exemple le cas de la liaison carbone-carbone dans le diamant (cf. chap. 2 § 2.2.3.).

Ce même type de liaison apparaît également pour des composés de formule générale $A_m B_n$, tels le carborundum SiC (cf. chap. 2 § 3.2.3.). Les deux atomes, de nature (et donc d'électronégativité) différente, ne contribuent plus cette fois de façon identique à la formation de cette liaison. Celle-ci est alors de type covalent hétéronucléaire, le doublet étant statistiquement plus proche du plus électronégatif des deux.

Les règles de l'octet et des dix-huit électrons continuent à s'appliquer, de sorte que le nombre de liaisons formées par un atome est toujours limité.

Ainsi, par exemple, l'arsenic^(*), avec une structure électronique $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$, a besoin de capter trois électrons pour parvenir à la structure électronique stable du krypton. À l'état solide, tout atome d'arsenic engage donc trois liaisons covalentes As-As.

Comme les électrons sont prioritairement localisés dans la direction des voisins les plus proches, les liaisons sont rigides. La conséquence est que la liaison covalente est une liaison forte, les énergies de cohésion étant comparables à celles de la liaison métallique (-717 et $-446 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les cristaux covalents de C et Si, -782 et $-468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les cristaux métalliques de Ta et Ti).

(*) La structure cristalline de l'arsenic, proche de celle du carbone graphite (cf. chap. 2 § 2.2.4.), se caractérise par l'existence de feuillets parallèles au sein desquels chaque atome d'arsenic dispose de trois voisins, les angles As-As étant tous de 120° .

3.2.3. Cristaux ioniques

La présence des ions dans les solutions salines aqueuses et dans les sels fondus est bien établie, en particulier par étude de la conductivité électrique. Cela ne démontre pas toutefois l'existence des ions dans le cristal.

■ Existence des ions

L'existence d'ions a été prouvée par mesure des intensités de rayons X diffractés par un cristal, puis confirmée à partir de mesures de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.).

Ainsi, dans le réseau du chlorure de sodium NaCl, les atomes neutres de sodium à 11 électrons et de chlore à 17 électrons n'existent pas. Ils sont remplacés par des particules à 10 et 18 électrons, correspondant aux ions Na^+ et Cl^- (doc. 29). Le calcul de la charge intérieure conduit à une ligne neutre, minimum d'isodensité sur la ligne Na – Cl, qui constitue la surface de sphères des ions.

■ Énergie de cohésion

La liaison ionique résulte donc de l'attraction électrostatique entre ions de charges opposées, qui ont généralement acquis la structure du gaz noble le plus proche, et de répulsions à courte distance.

La symétrie du nuage électronique s'avère le plus souvent sphérique, de sorte que le cristal ionique peut être considéré comme un assemblage de sphères inégales, électriquement chargées. Quelques structures ioniques seront décrites au paragraphe 3 du chapitre 2.

Dans les cristaux ioniques C_xA_y , le caractère ionique de la liaison devrait en théorie être de 100% ; il en est rarement ainsi (cf. § 3.3.). Il est d'autant plus marqué que la différence d'électronégativité entre A et B est grande : la liaison ionique requiert l'association d'un élément faiblement électronégatif (situé en bas et à gauche dans la Classification périodique), avec un élément fortement électronégatif (placé en haut et à droite de celle-ci). Ces deux conditions expliquent pourquoi les halogénures alcalins constituent des cristaux ioniques stables, les énergies de cohésion variant de -400 à $-900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ environ.

■ Propriétés

Les particules chargées sont ici des ions (cations et anions). Leurs masses et leurs volumes, très supérieurs à ceux des électrons (l'ion $^{35}\text{Cl}^-$ a ainsi une masse environ 65 000 fois supérieure à celle d'un électron) les rendent difficilement mobiles au sein d'un réseau cristallin rigide. À l'état solide, ces composés s'avèrent de très mauvais conducteurs de l'électricité, alors qu'ils constituent de bons conducteurs à l'état fondu ou en solution (électrolytes).

3.2.4. Cristaux moléculaires

3.2.4.1. Interactions de Van der Waals

Les cristaux moléculaires consistent en l'association de molécules neutres.

■ Énergie de cohésion

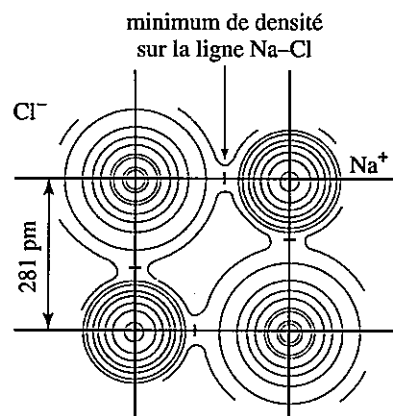
Dans les cristaux moléculaires, la cohésion provient d'interactions électrostatiques dipôle-dipôle.

• Orientation de deux dipôles permanents

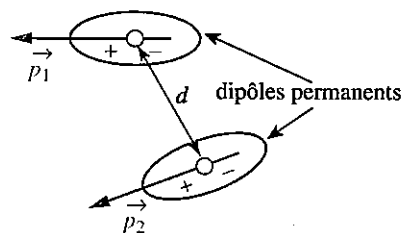
L'énergie d'interaction entre deux dipôles, de moments dipolaires $\vec{p}_1$ et $\vec{p}_2$, distants de d (doc. 30), connue sous le nom d'énergie de Keesom, s'exprime, au niveau microscopique, par :

$$E_K = -\frac{2}{3} \cdot \frac{p_1 \cdot p_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{k_B \cdot T} \cdot \frac{1}{d^6} = -K_K \cdot \frac{1}{d^6}$$

Une telle énergie existe avec des composés polaires comme CO, HI, SO₂, PH₃, ..



Doc. 29. Lignes d'isodensité électronique pour NaCl.



Doc. 30. Interaction entre dipôles. Les dipôles permanents ne sont pas nécessairement colinéaires ou coplanaires.

• **Déformation d'une molécule (doc. 31)**

L'énergie de déformation d'une molécule, polaire ou non, sous l'influence du champ électrique $\vec{E}_{\text{local}}$ créé par un dipôle permanent $\vec{p}$ voisin, appelée **énergie de Debye**, dépend de sa polarisabilité α , qui augmente avec son volume. Elle est, au niveau microscopique, de la forme :

$$E_D = -2 \frac{\alpha \cdot p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{d^6} = -K_D \cdot \frac{1}{d^6}$$

Elle a pour conséquence de polariser une molécule apolaire, telle que N_2 , Cl_2 ou O_2 , la dotant d'un moment dipolaire induit par la présence d'une molécule polaire. C'est en particulier le cas pour les hydrates de chlore Cl_2 , nH_2O à l'état solide.

• **Dispersion entre deux dipôles permanents ou induits (doc. 32)**

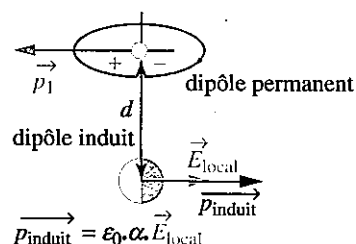
L'énergie correspondante, dénommée **énergie de London**, est due à des oscillations couplées à une fréquence ν_0 , fonction de leur énergie d'ionisation E_i . Au niveau microscopique :

$$E_L = -\frac{3}{2} \cdot \frac{E_{i1} \cdot E_{i2}}{E_{i1} + E_{i2}} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{d^6} = -K_L \cdot \frac{1}{d^6}$$

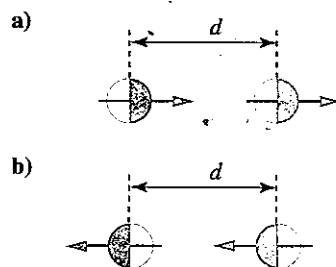
Le phénomène de dispersion intervient pour toutes les molécules, qu'elles possèdent un moment dipolaire permanent ou non.

Dans les molécules apolaires, l'existence d'une polarité instantanée provient de ce, qu'à tout instant, les barycentres des charges positives et négatives sont différents, même si statistiquement $\vec{p} = \vec{0}$. Elle permet d'interpréter la dispersion, seule interaction à exister entre les molécules de corps simples.

La comparaison des trois coefficients d'interactions révèle la prépondérance de l'énergie de dispersion, ainsi que la décroissance des autres termes lorsque la polarisabilité α augmente (doc. 33).



Doc. 31. Déformation d'une molécule sous l'effet d'un dipôle permanent.



Doc. 32. Dispersion entre dipôles aux instants :

a) t ; b) $t + \frac{T}{2}$ (avec $T = \frac{1}{\nu_0}$).

Doc. 33. Coefficients molaires d'interactions intermoléculaires^(*) à 298 K (en 10^{-57} kJ.m⁶.mol⁻¹).

composé	p (D)	$\alpha/4\pi\epsilon_0$ (10 ⁻³⁰ u.S.I.)	K_K (orientation)	K_D (déformation)	K_L (dispersion)
Cl ₂	0	4,61	0	0	20,2
CH ₄	0	2,60	0	0	7,04
Ar	0	1,63	0	0	3,07
CO	0,12	1,99	< 0,001	0,004	4,03
HI	0,38	0,35	0,02	0,11	27,0
HBr	0,79	3,58	0,38	0,28	12,2
HCl	1,07	2,63	1,14	0,41	6,86
NH ₃	1,40	2,21	5,06	0,52	3,97
H ₂ O	1,85	1,48	11,4	0,61	1,99

(*) Pour retrouver les valeurs de K_K , K_D et K_L de ce tableau, multiplier par N_A les expressions correspondantes dans E_K , E_D et E_L .

Une force d'attraction intermoléculaire, dite **force de Van der Waals**, variant en d^{-7} , est associée à la somme, toujours négative, de ces trois énergies qui varient en d^{-6} . L'interaction de Van der Waals est non dirigée ; elle est de symétrie sphérique.

À cette force s'oppose la répulsion entre cortèges électroniques des molécules, dont l'influence est évaluée par un terme empirique positif, l'énergie de **Lennard-Jones**, qui varie en d^{-12} .

Beaucoup plus sensibles à la distance interatomique que les forces de type coulombien (qui varient en d^{-2}), les forces de Van der Waals s'avèrent toujours négligeables devant les précédentes, dès que la distance interatomique dépasse 300 pm. Elles ne s'exercent donc pratiquement pas au-delà d'une maille élémentaire dans les cristaux.

■ Propriétés

Les électrons sont localisés sur la couche de valence des divers atomes ; les cristaux moléculaires sont donc des isolants électriques.

Dans les composés moléculaires, les énergies de cohésion sont généralement faibles, de l'ordre de quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (+ 6,7 et + 23,0 pour les chaleurs de sublimation de l'argon et du dichlore). En l'absence de moment dipolaire permanent, le terme de London existe seul dans les composés, de sorte qu'il est responsable de la cohésion de ce type de cristaux.

Il en résulte des températures et des énergies de changement d'état peu élevées. C'est le cas du dihydrogène pour lequel les températures de fusion et d'ébullition sont très basses ($\theta_{\text{fus}} = -259^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{vap}} = -253^\circ\text{C}$) et la chaleur de sublimation est inférieure à $+1,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

► Pour s'entraîner : ex. 6.

3.2.4.2. Structures cristallines moléculaires

Quelques exemples vont illustrer la manière dont s'assemblent les molécules lorsque, à l'état solide, les énergies de cohésion restent faibles, les interactions intramoléculaires étant du type Van der Waals.

■ Structures des gaz nobles

L'exemple le plus simple de cristaux moléculaires est celui des gaz nobles à l'état solide. L'édifice cristallin est un assemblage d'atomes neutres (car ici les molécules sont monoatomiques) associés par des forces d'interaction non dirigées. Leurs structures, proches de celles des métaux, sont examinées au *paragraphe 2 du chapitre 2* : sauf pour l'hélium, elles appartiennent au type cubique à faces centrées.

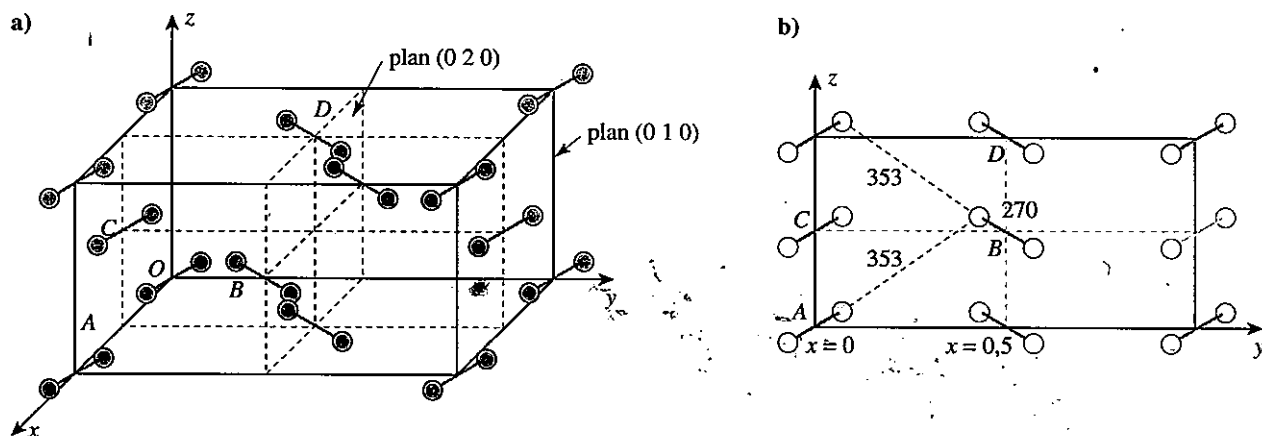
■ Structures des halogènes

Les halogènes constituent un autre exemple de composés moléculaires. Conformément à la règle de l'octet, la configuration de valence à 7 électrons de leurs atomes n'autorise que la formation d'une seule liaison covalente. Les corps simples sont donc constitués de molécules diatomiques X_2 . Ces molécules ne présentant pas la symétrie sphérique, leur(s) structure(s) cristalline(s) est (sont) plus complexe(s) que pour les gaz nobles.

Si la structure cristalline du difluor reste inconnue, les trois autres dihalogènes cristallisent dans le même type structural. Leur réseau présente la symétrie orthorhombique, avec pour paramètres $a = 725 \text{ pm}$, $b = 977 \text{ pm}$, $c = 478 \text{ pm}$ dans le cas du diiode (*doc. 34*).

La plus petite entité reproductible par translation dans l'espace (*doc. 34a*), donc, par définition, le motif de base du réseau, est un groupement I_2 , propriété qui confirme la présence réelle de molécules de diiode à l'état solide.

La comparaison des diverses distances iode-iode permet d'identifier deux types d'associations pour chaque atome (*doc. 34b*).



Doc. 34. Structure cristalline du diiode :

a) Représentation spatiale.

b) Projection de la maille sur le plan $(1\ 0\ 0)$. Les distances interatomiques sont indiquées (en pm).

- La distance la plus courte ($d_1 = 270$ pm) est celle qui correspond à la molécule. Sa valeur est pratiquement la même que celle mesurée pour cette molécule en phase vapeur ($d_{\text{vap}} = 268$ pm). Cette similitude traduit le fait que la liaison covalente I – I reste pratiquement inaltérée lors de la sublimation. Il en est de même pour le dichlore et le dibrome.

- Les distances entre deux atomes d'iode appartenant à deux molécules distinctes sont nettement plus longues : les voisins les plus proches d'un atome donné sont à la distance $d_2 = 353$ pm.

Dans la maille élémentaire du diiode, tous les centres des molécules I_2 se placent aux sommets et au centre des faces de la maille orthorhombique. Pris isolément du reste du motif I_2 , ils conduiraient à décrire la structure du diiode avec le mode à faces centrées F.

En fait, les molécules I_2 s'orientent parallèlement les unes aux autres, A et C, d'une part, B et D, d'autre part, selon deux directions de l'espace (doc. 34a), symétriques l'une de l'autre par rapport au plan xOz , avec lequel elles font un angle d'environ 32° . La conséquence est que seule la face xOz est centrée.

Le diiode cristallise dans le système orthorhombique à base centrée S.

Les interactions intermoléculaires reposent uniquement sur le phénomène de dispersion ; leur faible valeur explique la sublimation aisée du diiode qui se manifeste par les vapeurs violettes qui émanent des cristaux de diiode dès que leur température avoisine 60°C .

La distance d_2 , qui représente donc la distance minimale à laquelle peuvent s'approcher deux molécules de diiode dans le cristal, permet de définir le **rayon de Van der Waals** de l'iode.

Par définition, ce rayon, qui est pris en compte dans les modèles moléculaires compacts (cf. chap. 2 § 2), est égal à la moitié de d_2 , soit 176 pm (il vaut 167 pm dans le dichlore et 177 pm dans le dibrome).

Application 4

La masse molaire de l'iode est $M_1 = 126,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
la densité du diiode solide est $d = 4,93$.

1) Déterminer, en s'aidant des paramètres de maille, le nombre de molécules de diiode que contient la maille élémentaire décrite au document 29.

2) Vérifier ce résultat en partant du schéma de sa structure cristalline.

1) Vu sa densité, la masse volumique du diiode est :
 $\rho = 4,93 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. D'après la relation (I.4), le nombre de motifs I_2 est alors :

$$Z = \frac{V \cdot N_A \cdot \rho}{M(\text{I}_2)} = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot N_A \cdot \rho}{2 M(\text{I})} = \frac{725 \cdot 10^{-12} \cdot 977 \cdot 10^{-12} \cdot 478 \cdot 10^{-12} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,93 \cdot 10^3}{2 \cdot 126,9 \cdot 10^{-3}} = 3,96.$$

Ce nombre devant être entier, il y a donc $Z = 4$ molécules de diiode par maille.

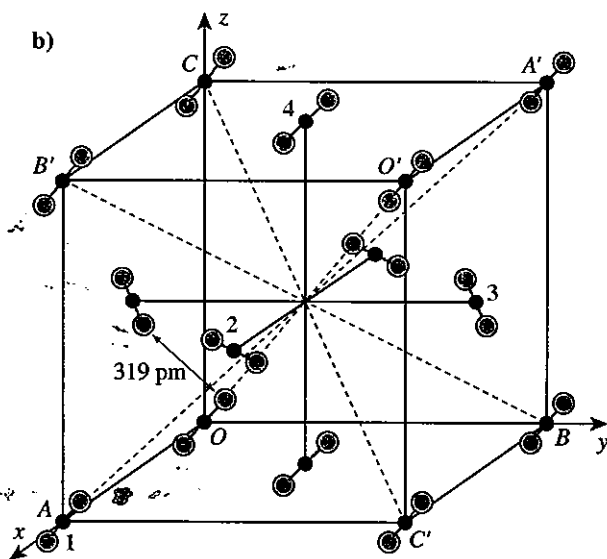
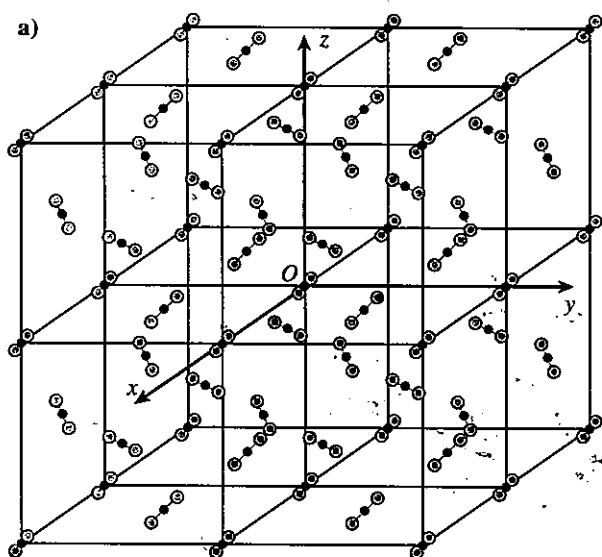
2) Le décompte des molécules de diiode peut aussi se faire en considérant la maille (sommets et centres des faces). Leur nombre N est :

$$N = (8 \cdot \frac{1}{8}) + (6 \cdot \frac{1}{2}) = 4 \text{ motifs } \text{I}_2$$

■ Structure de la carboglace

La carboglace est le nom donné au dioxyde de carbone à l'état solide. Elle se sublime, sous la pression atmosphérique, à la température $\theta = -78,5^\circ\text{C}$. Le modèle V.S.E.P.R. (cf. Chimie I PCSI chap. 4) montre que la molécule de dioxyde de carbone est linéaire ; à l'état gazeux, la distance internucléaire C-O est de 116 pm.

La carboglace est constituée, comme à l'état gazeux, de molécules linéaires CO_2 ; sa structure est de symétrie cubique (doc. 35a), avec un paramètre $a = 558 \text{ pm}$.



Doc. 35. Structure cristalline de la carboglace : a) représentation spatiale ; b) maille élémentaire.

Ces molécules triatomiques CO_2 s'orientent parallèlement aux diagonales du cube (doc. 35b) ; les motifs situés aux sommets de la maille, tels 1, sont ainsi parallèles à la diagonale OO' , ceux situés aux centres des faces avant et arrière tels 2, à la diagonale BB' , ceux relatifs aux centres des faces droite et gauche, tels 3, à la diagonale CC' et, enfin, ceux qui concernent les centres des faces haut et bas, tels 4, à la diagonale AA' .

Dans la structure de la carboglace, les **atomes de carbone** sont localisés aux sommets et aux centres des faces du cube: ils forment un **réseau cubique à faces centrées F**. Leurs positions, qui sont aussi celles du centre des divers motifs CO_2 , conduiraient à décrire la structure de la carboglace avec le mode à faces centrées F.

De même que pour le diiode, la prise en compte du motif complet, et non de l'un de ses points particuliers, modifie cette conclusion : les atomes d'oxygène qui appartiennent à deux motifs localisés respectivement sur un sommet et au centre d'une face adjacente, ne se correspondent pas dans le système de translation qui caractérise un réseau F (cf. § 2.3.2.). Les **atomes d'oxygène** forment un **réseau cubique simple P**.

Si un réseau cristallin est constitué de plusieurs sous-réseaux, il doit satisfaire aux conditions de symétrie imposées par chacun d'eux. Sa symétrie globale est souvent celle du sous-réseau le moins symétrique (le mode P des atomes O face au mode F des atomes C).

La carboglace cristallise dans le mode cubique simple P ; sa structure est assimilable à une structure pseudo-cubique à faces centrées.

Avec une distance intramoléculaire $d_1 = 212 \text{ pm}$ pour les deux atomes d'oxygène d'un même motif, la distance carbone-oxygène ($d_{\text{C-O}} = 106 \text{ pm}$) est sensiblement plus courte que dans la molécule gazeuse, phénomène à relier à une agitation thermique plus faible.

L'analyse des diverses distances intermoléculaires séparant un atome d'oxygène donné de ses voisins montre que les voisins les plus proches se situent à une distance $d_2 = 319 \text{ pm}$, valeur qui conduit à un rayon de Van der Waals de l'oxygène de 159 pm .

Cette structure pseudo-cubique à faces centrées est aussi celle de l'oxyde de diazote (ou protoxyde d'azote) N_2O et celle du sélénure d'hydrogène H_2Se .

► Pour s'entraîner : ex. 7.

3.2.4.3. Liaison hydrogène

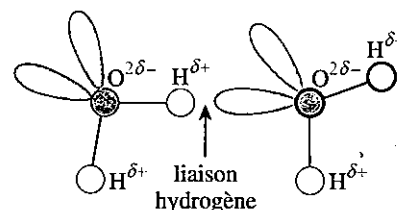
Certains composés moléculaires hydrogénés peuvent établir un nouveau type d'interaction intermoléculaire appelé **liaison hydrogène** : H_2O , à l'état de glace solide ou d'eau liquide, HF quel que soit son état physique, par exemple.

Comme cela a déjà été indiqué en classe de 1^{re} S, ces liaisons se forment à l'état condensé (solide ou liquide) entre deux molécules hydrogénées polaires par association de deux centres chargés, de signe contraire (doc. 36).

Ces interactions viennent donc se superposer aux forces de Van der Waals.

Les liaisons hydrogène, notées conventionnellement $A - H \cdots B$, résultent d'une interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif A ($A = \text{N}, \text{O}, \text{F}, \dots$) et un atome électronégatif B porteur d'un doublet libre ($B = \text{N}, \text{O}, \text{halogène}, \dots$).

Intervenant entre deux dipôles, de moments dipolaires $\vec{p}_i$ importants par suite de la forte électronégativité de A et B, et fort rapprochés grâce à la petite taille de l'hydrogène, la liaison hydrogène met en jeu des énergies E_{LH} , sensiblement plus importantes que les énergies de London (doc. 36).



Doc. 36. Création d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

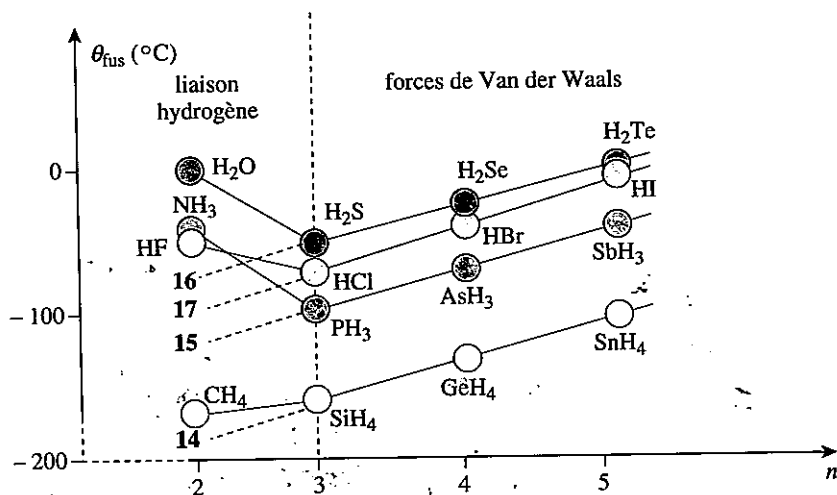
nature	matériau	état	$d_{H...B}$ (pm)	E_{LH} (kJ.mol ⁻¹)
F - H...F ⁻	KHF ₂	cristal	226	- 96
F - H...F	HF	vapeur	255	- 29
O - H...O	H ₂ O	cristal	276	- 25
O - H...O	(CH ₃ -COOH) ₂	vapeur	-	- 33
N - H...F ⁻	NH ₄ F	cristal	263	- 21
N - H...N	NH ₃	cristal	340	- 5

◀ Doc. 37. Caractéristiques des liaisons hydrogène au sein de quelques composés.

L'existence de liaisons hydrogène permet d'expliquer rationnellement certaines propriétés physico-chimiques apparemment curieuses :

■ **Discontinuité** dans l'évolution des propriétés physiques des composés hydrogénés BH_q des non-métaux B des colonnes 15 à 17, phénomène (quasiment) inexistant pour ceux de la colonne 14 qui ne peuvent donner de liaison hydrogène.

Le passage du domaine de prédominance de la liaison hydrogène à celui des forces de Van der Waals, apparaît nettement au travers des cassures des courbes donnant les températures de fusion θ_{fus} des composés hydrogénés homologues en fonction du numéro n de la période de B dans la Classification périodique (doc. 38).



Doc. 38. Évolution des températures de fusion des composés hydrogénés d'une même colonne.

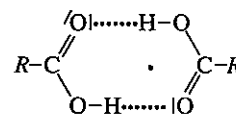
Elle montre l'influence relative des forces de Van der Waals et de la liaison hydrogène.

Les températures de fusion sont ainsi anormalement élevées pour les composés hydrogénés de la deuxième période (HF, H₂O et NH₃), preuve que la liaison hydrogène existe à l'état solide.

Les non-métaux B ont tous une structure électronique externe $ns^2 np^x$; la déformation de leur cortège électronique de valence (polarisabilité) est donc facilitée par l'accroissement du nombre quantique n . L'élévation de la

température de fusion des composés hydrogénés BH_q , observée en descendant dans une colonne, est alors une conséquence directe de l'augmentation de polarisabilité de B.

■ **Dimérisation** des acides carboxyliques $R-COOH$, l'hydrogène du groupe-ment hydroxyde $-OH$ d'une molécule s'associant avec l'oxygène du groupe-ment carbonyle $C=O$ de l'autre (doc. 39).



Doc. 39. Dimérisation de molécules d'acide carboxylique $R-COOH$.

Application 5

L'acide benzènedicarboxylique est un diacide qui présente deux isomères de position, ortho- pour l'acide phthalique, et para- pour l'acide téréphthalique.

1) Indiquer la nature des liaisons hydrogène susceptibles de se créer dans chacun de ces deux acides.

2) En déduire l'isomère ayant la température de fusion la plus élevée.

1) L'acide phthalique (ou acide benzène-1,2-dicarboxylique) peut former des liaisons hydrogène *inter* et *intra* moléculaires (doc. 40a).

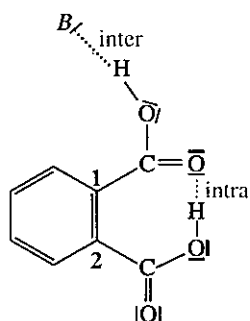
En revanche, l'acide téréphthalique (ou acide benzène-1,4-dicarboxylique) ne peut former que des liaisons hydrogène *inter* moléculaires (doc. 40b).

2) L'acide phthalique ne dispose ainsi que d'une seule possibilité d'association intermoléculaire.

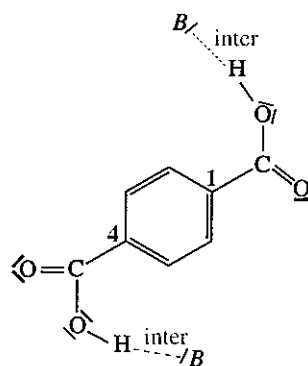
Chaque molécule d'acide téréphthalique peut, pour sa part, former une association intermoléculaire avec deux molécules voisines ; il en résulte une double possibilité d'association.

Le cristal d'acide téréphthalique est donc plus stable que son isomère ortho- car deux fois plus de liaisons sont à rompre ; il se sublime à une température supérieure à la température de fusion de son homologue :

$$(\theta_{\text{fus}}(\text{ortho}) = 210^\circ\text{C}, \theta_{\text{subl}}(\text{para}) > 300^\circ\text{C})$$



a) ortho



b) para

Doc. 40. Structures des acides benzènedicarboxyliques.

► Pour s'entraîner : ex. 8.

3.3. Cristaux réels

Les quatre types de cristaux décrits ci-dessus sont en fait des cas limites et constituent des structures modèles. Les cristaux réels sont intermédiaires entre ces 4 types. Ils sont affectés à l'une ou l'autre de ces classes en fonction de leurs propriétés physiques (doc. 41).



types de cristaux propriétés physiques	cristaux métalliques	cristaux ioniques	cristaux covalents	cristaux moléculaires
température de fusion	variable	assez élevée	élevée	basse
coef. de dilatation thermique	fort	faible	faible	fort
propriétés mécaniques	dureté variable (malléabilité)	dureté forte (cristaux durs)	dureté forte (cristaux durs)	dureté faible (cristaux tendres)
susceptibilité magnétique	paramagnétisme ($\chi > 0$)	diamagnétisme ($\chi < 0$)	diamagnétisme ($\chi < 0$)	diamagnétisme ($\chi < 0$)
conductivité électrique σ	élevée (électronique)	médiocre	faible (semi-cond.) très faible (isolants)	nulle (isolants)
conductivité et température	σ décroît quand T augmente	σ croît si T augmente	σ croît si T augmente	σ constant si T augmente
absorption lumineuse	cristaux opaques	analogue à celle des ions	variable	indépendante de l'état physique
liaisons	non dirigées	non dirigées	dirigées	non dirigées
exemple	sodium	CaF ₂	diamant	gaz nobles

Doc. 41. Comparaison des divers types de cristaux.

Il n'est cependant pas nécessaire de connaître toutes ces propriétés pour prévoir *a priori* et ce, avec une assez bonne approximation, la nature de la liaison majoritaire de la plupart des composés minéraux :

- Pour les **corps simples**, le caractère de la liaison dépend d'abord de la place de l'élément dans la Classification périodique (doc. 42) : les métaux se situent ainsi à gauche (**zone I**) d'une ligne brisée qui passe d'une part entre le bore et l'aluminium, et d'autre part entre le polonium et l'astate, et qui laisse sur sa droite les **zones II** et **III** des **non-métaux** (auxquels il faut rajouter l'hydrogène) caractérisés selon les cas par une liaison de type covalent ou moléculaire et des **gaz nobles** toujours moléculaires.

Diagram illustrating the periodic table with zones for bond type classification:

- Zone I:** Metals (left side, including Li, Be, and the bottom row elements).
- Zone II:** Metalloids (middle section, including B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, I, At).
- Zone III:** Non-metals and Noble gases (right side, including He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

A dashed line separates Zone I from Zones II and III. An arrow points from left to right across the top, labeled "croissance de l'électronégativité" (increase in electronegativity).

Doc. 42. Liaison prédominante pour les corps simples :

- I) métallique ;
- II) covalente ;
- III) moléculaire.

- Pour les **corps composés**, autres que les alliages métalliques, la liaison est soit de type ionique, soit de type covalent.

Ionicité (ou pourcentage ionique) I_{AB} d'une liaison

Le pourcentage ionique I_{AB} , nombre qui mesure le caractère ionique d'une liaison A - B :

- se détermine en comparant les moments dipolaires, expérimental p_{exp} et théorique p_{th} , de la liaison :

$$I_{AB} = 100 \cdot \frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{th}}}$$

- s'exprime, dans la théorie de Pauling, par une relation empirique fonction des électronégativités des deux éléments :

$$I_{AB} = 100 \cdot \left[1 - \exp \left(- \frac{[\chi_A - \chi_B]^2}{4} \right) \right]$$

À la différence de la liaison ionique pure qui n'existe pas, il est possible d'imaginer une liaison purement covalente, puisqu'il suffit, dans la relation de Pauling, que la différence d'électronégativité $\Delta\chi_P = |\chi_A - \chi_B|$ soit nulle : c'est le cas, outre celui de corps simples comme les variétés diamant et graphite du carbone, de composés comme la phosphine PH_3 .

Dans la pratique, une liaison sera considérée comme ionique si le pourcentage ionique I_{AB} dépasse 50 %. La résolution de l'équation de Pauling aboutit alors à $\Delta\chi_P > 1,6$.

D'une façon générale, la liaison covalente tend à prédominer dans le cas de l'association de deux éléments, A et B, situés dans la partie centrale de la Classification périodique. La différence d'électronégativité entre deux éléments est en effet toujours faible, sauf dans le cas d'interactions entre un alcalin (colonne 1) ou un alcalino-terreux (colonne 2), pour lesquels $\chi_P < 1,0$ et un halogène (colonne 17) ou l'un des trois seuls autres éléments (azote, oxygène et soufre), pour lesquels $\chi_P > 2,5$.

Application 6

À température ambiante, les halogénures d'hydrogène HX sont tous gazeux. Les distances internucléaires d , à température ambiante, et les moments dipolaires expérimentaux de ces halogénures HX sont les suivants :

composé	HF	HCl	HBr	HI
d_{HX} (en pm)	91,8	127,4	140,8	160,8
p_{exp} (en D)	1,82	1,07	0,79	0,38
θ_{fus} (en °C)	-83	-114	-87	-51

- 1) Évaluer le caractère ionique des liaisons $\text{H}-\text{X}$.
- 2) Comparer ces résultats à ceux obtenus à l'aide du modèle d'ionité proposé par Pauling. Conclure.
- 3) Proposer une explication à la variation de leur température de fusion.

Électronégativités de Pauling : H : 2,20 ; F : 3,98 ; Cl : 3,16 ; Br : 2,96 ; I : 2,66

- 1) La charge théorique de tous ces composés étant $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, le moment dipolaire théorique, exprimé en debye, vaut alors, avec d_{HX} en pm :

$$p_{\text{th}}(\text{HX}) = \frac{d_{\text{HX}} \cdot 10^{-12} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{3,33 \cdot 10^{-30}} \\ = 4,80 \cdot 10^{-2} \cdot d_{\text{HX}}$$

L'ionité de la liaison $\text{H}-\text{X}$ est donc :

$$I_{\text{H-X}} = 100 \cdot \frac{p_{\text{exp}}(\text{HX})}{p_{\text{th}}(\text{HX})}$$

composé	HF	HCl	HBr	HI
p_{th} (en D)	4,41	6,12	6,77	7,73
$I_{\text{H-X}}$	41,3	17,5	11,7	4,9

- 2) L'ionité dépend aussi de la différence d'électronégativité $\Delta\chi_P = \chi_X - \chi_H$

composé	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta\chi_P$	1,78	0,96	0,76	0,46
$I_{\text{H-X}}$	54,7	20,6	8,6	5,2

À l'exclusion de HF, les écarts relatifs entre les deux séries de valeurs obtenues pour $I_{\text{H-X}}$ sont acceptables.

Les résultats de la question 1) sont à considérer comme les plus corrects puisque directement issus de l'expérience.

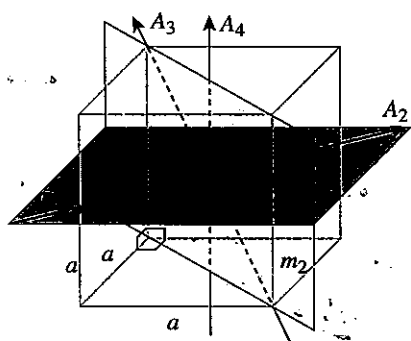
- 3) Même si HF présente un certain caractère ionique, les halogénures d'hydrogène sont considérés comme des composés covalents.

À cette liaison covalente intramoléculaire, se rajoutent, à l'état solide, des interactions intermoléculaires de type London. Liées à la polarisabilité α , elles augmentent avec le numéro atomique de l'élément, d'où : θ_{fus} croît avec Z (l'anomalie de température observée pour HF résulte de la formation particulière de liaisons hydrogène).

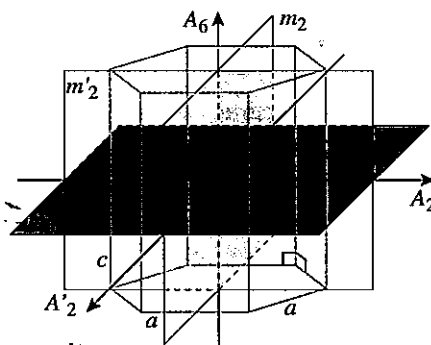
■ DÉFINITIONS ET PROPRIÉTÉS

- **Élément de symétrie** : Opérateur transformant une figure F en une figure F' , absolument indiscernable.
- **Système cristallin** : Combinaison d'éléments de symétrie, caractérisée à l'échelle macroscopique par un polyèdre géométrique et un ensemble de symétries spécifiques.
- **Motif** : Entité la plus petite possible qui puisse être reproduite périodiquement au sein d'une figure F ; à l'échelle microscopique, il s'agit de particules (atomes, ions ou molécules).
- **Réseau** : Ensemble périodique des points construits sur les 3 vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ constituant le lieu géométrique des motifs.
- **Nœud** : Position particulière du réseau où se localise un motif (où l'un de ses points particuliers) ; elle se déduit de l'origine du réseau par translation : $\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$.
- **Maille élémentaire** : Pour un système cristallin donné, volume minimal de l'espace qui, par translation $\vec{r}$, redonne le cristal ; une maille peut contenir un motif (maille simple) ou plusieurs motifs (maille multiple).
- **Mode de réseau** : Assemblage spécifique des motifs au sein d'une maille élémentaire.
- **Cristal** : Assemblage tridimensionnel constitué par un réseau déterminé.

■ CARACTÉRISTIQUES DES SYSTÈMES CRISTALLINS



éléments de symétrie du système cubique



éléments de symétrie du système hexagonal

système cristallin	paramètres	angles
cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2} ; \gamma = \frac{2\pi}{3}$

■ RÉSEAUX DE BRAVAIS

<i>mode</i>	<i>simple</i>	<i>centré</i>	<i>base centrée</i>	<i>faces centrées</i>
symbole	P	I	S	Z
nb. motifs Z	1	2	2	4
position des motifs	sommets	sommets + centre de maille	sommets + centres de 2 faces parallèles	sommets + centres des faces

■ RELATIONS IMPORTANTES EN CRISTALLOGRAPHIE

• **Volume d'une maille :** $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$

– pour un prisme droit à base carrée (ou rectangulaire) : $V = a \cdot b \cdot c$

– pour un prisme droit à base parallélogramme (ou losange) $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha$

• **Masse volumique :**

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A}$$

où M , V et Z représentent respectivement la masse molaire du motif, le volume et le nombre de motifs de la maille

■ COMPARAISON DES LIAISONS

• **Liaison métallique :** Résultat de l'interaction coulombienne électrostatique, entre les charges négatives des électrons et les charges positives des cations métalliques M^+ .

• **Liaison covalente :** Résultat de la mise en commun d'une paire électronique par deux atomes ; un cristal covalent constitue une macromolécule covalente de taille infinie.

• **Liaison ionique :** Résultat de l'attraction électrostatique entre ions de charges opposées et de répulsions à courte distance.

• **Liaison intermoléculaire dite de Van der Waals :** Résultat d'interactions électrostatiques dipôle-dipôle.

• **Liaison hydrogène :** Résultat d'une interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif A ($A = N, O, F, \dots$) et un atome électronégatif B porteur d'un doublet libre ($B = N, O, \text{halogène}, \dots$) ; elle est conventionnellement notée $A - H \cdots B$.

xercices

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS

Éléments de symétrie

Déterminer les éléments de symétrie des figures géométriques planes suivantes : segment de droite, triangle isocèle, triangle équilatéral, parallélogramme, rectangle, losange, carré.

Étude d'un réseau

Un réseau tridimensionnel R est constitué par l'association de deux réseaux cubiques identiques C_1 et C_2 , de paramètre a_c , tels que l'origine O_2 de C_2 occupe le centre de la face xO_1y .

1) Bâtir, dans le repère (O_1x, O_1y, O_1z) , la maille simple qui décrit le réseau R .

2) Déterminer les valeurs des six paramètres du réseau R . En déduire la nature du système auquel se rattache R .

3) Appliquer le même type de raisonnement pour déterminer la symétrie d'un réseau R' construit, comme l'était R , mais à partir de deux réseaux quadratiques identiques Q_1 et Q_2 , de paramètres a_q et c_q (cf. doc. 12).

Masse molaire

L'oléate de sodium, de masse volumique $\rho = 810 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, cristallise dans le mode P du système orthorhombique (cf. doc. 12). Les paramètres du réseau sont $a = 1,23 \text{ nm}$, $b = 664 \text{ pm}$ et $c = 756 \text{ pm}$.

Évaluer, à partir de ces données structurales, la masse molaire de l'oléate de sodium.

Nombre de motifs

À partir de 42,6 K, et jusqu'à sa fusion ($T_{\text{fus}} = 54,2 \text{ K}$), le dioxygène cristallise avec une structure cubique de paramètre $a = 683 \text{ pm}$. Sa masse volumique est évaluée à $1,32 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Calculer le nombre de motifs O_2 que contient cette maille élémentaire.

Mode de Bravais

La variété α du manganèse cristallise dans le système quadratique (cf. doc. 12), de paramètres $a = 267 \text{ pm}$ et $c = 355 \text{ pm}$. Sa masse volumique est $\rho = 7,19 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Déterminer le nombre de motifs que contient cette maille et en déduire le(s) mode(s) de Bravais possible(s) pour cette variété.

Interactions moléculaires

Le document 33 rassemble les valeurs des coefficients d'interactions moléculaires de quelques molécules, à l'exclusion de la distance interatomique d_{ij} .

Calculer les divers termes énergétiques en supposant que les dipôles sont à l'équilibre à une distance moyenne de 250 pm.

Analogies structurales

Le dioxyde de carbone CO_2 et l'oxyde de diazote N_2O cristallisent avec la même structure cubique, leurs paramètres de réseau étant respectivement de 557 et 565 pm. Sous la pression de 1 bar, N_2O fond à 182 K et CO_2 à 216 K.

1) Calculer, à l'aide du document 35, le nombre de motifs que contient leur maille élémentaire.

2) Déterminer la masse volumique de ces deux composés à l'état solide.

3) Les rayons covalents du carbone, de l'azote et de l'oxygène sont respectivement de 77 ; 75 et 73 pm.

a) Calculer le taux d'occupation de l'espace, rapport du volume occupé par l'ensemble des atomes, supposés sphériques, d'une maille au volume de celle-ci.

b) Proposer une explication à l'écart de température de fusion de ces deux corps solides.

* Liaison hydrogène

Dans la glace, la longueur de liaison hydrogène entre deux molécules d'eau voisines est de 176 pm. Son énergie est évaluée à $-25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; la distance entre deux molécules est $d = 272 \text{ pm}$.

1) Calculer les diverses énergies d'interactions entre molécules d'eau à 0 °C.

2) En déduire une valeur approchée de la chaleur de sublimation de la glace à 0 °C.

Données :

Pour l'eau : $\alpha = 4\pi\epsilon_0 \cdot 1,48 \cdot 10^{-30} \text{ u.S.I.}$;

$p = 1,85 \text{ D}$;

$E_{\text{il}} = 20,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

UTILISATION DES ACQUIS

9 Octaèdre

Toutes les faces de l'octaèdre régulier, polyèdre dérivé du cube, sont de type triangle équilatéral. Les sommets d'un octaèdre coïncident avec les centres des faces d'un cube.

- 1) Identifier les éléments de symétrie de ce polyèdre.
- 2) Vérifier alors l'appartenance de ce polyèdre au système cubique.

10 *Diffraction des rayons X

Dans un cristal cubique, de paramètre $a = 411,5 \text{ pm}$, un plan nodal F_1 coupe les axes de coordonnées en trois points A_1 , B_1 et C_1 tels que :

$$OA_1 = a, \quad OB_1 = b \quad \text{et} \quad OC_1 = 0,500 c.$$

- 1) Calculer, à l'aide de relations géométriques simples, la distance d_1 entre ce plan et l'origine O .
- 2) Retrouver, après avoir identifié la famille de plans à laquelle appartient F_1 , la valeur d_1 à l'aide de la relation (1.6).
- 3) En déduire, à l'aide de la relation de Bragg, sous quel angle de diffraction θ , ce plan F_1 diffracte un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda = 70,93 \text{ pm}$.
- 4) Un second plan F_2 , coupe les axes de coordonnées en A_2 , B_2 et C_2 tels que :

$$OA_2 = \frac{2}{3} a; \quad OB_2 = \frac{3}{4} b; \quad OC_2 = c$$

- a) Déterminer la distance réticulaire d_2 qui le caractérise selon les deux méthodes utilisées pour calculer d_1 .
- b) En déduire la relation qui lie le coefficient m de l'expression (1.6) aux indices de Miller h , k et l .

11 *Structure d'un fluorure

La maille d'un composé ionique contenant des ions potassium, nickel et fluorure est représentée au document ci-contre. La structure est caractérisée par ses paramètres a , b et c .

- 1) Décompter les ions de chaque espèce que contient cette maille et vérifier sa neutralité électrique.
- 2) En déduire la formulation chimique du composé $K_xNi_yF_z$ et le nombre de motifs par maille.
- 3) Les ions fluorure F^- sont tangents aux ions nickel Ni^{2+} et potassium K^+ dans la direction Oz .

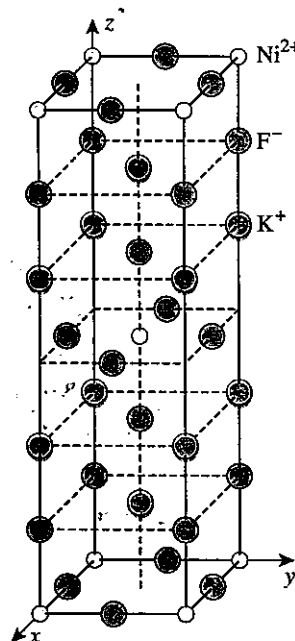
- a) Calculer la distance minimale séparant dans cette direction, les positions de K^+ et Ni^{2+} , puis celle de deux ions F^- .

- b) En déduire la valeur du paramètre c de la maille.

- 4) Dans les plans perpendiculaires à Oz , les ions F^- ne sont tangents qu'aux ions Ni^{2+} .

- a) Évaluer les paramètres a et b de la maille.

- b) Préciser, à l'aide du document 13, le type de système dans lequel cristallise le composé $K_xNi_yF_z$ et indiquer le mode de réseau auquel appartiennent les ions Ni^{2+} .



- 5) Déterminer la masse volumique de ce composé.

Rayons ioniques (en pm) :

$$F^- = 136; \quad K^+ = 133; \quad Ni^{2+} = 69$$

12 **Modèle de Bravais

Le modèle de Bravais autorise parfois la description d'un même réseau par plusieurs modes de réseau différents.

Ainsi, la description d'un mode multiple M_1 peut être remplacée par une autre mettant en jeu un mode M_2 , de nombre de motifs égal ou inférieur. Le modèle de Bravais prévoit alors que :

- si M_1 et M_2 appartiennent au même système S, le mode M_1 n'existe pas ;
- si M_1 et M_2 n'appartiennent pas au même système S, le mode M_1 existe.

- 1) Comparer l'existence des modes à bases centrées C des systèmes quadratique et orthorhombique.

- 2) En déduire, en prenant en compte les conditions de symétrie du système quadratique que le mode S n'existe pas.

13 **Description d'un réseau

Démontrer, en s'appuyant sur l'application 2, que le mode I du système cubique conduit à un mode P du système rhomboédrique, de paramètres $a_3 = 0,866 a_1$ et $\alpha_3 = 109,47^\circ$.



STRUCTURES CRISTALLINES

OBJECTIFS

- Connaître les structures cristallines les plus caractéristiques pour les éléments métalliques et les composés ioniques binaires.
- Savoir déterminer la coordinence et la compacité d'un assemblage et les paramètres de sa maille élémentaire.
- Savoir relier, dans un composé ionique, la structure aux rayons des divers ions.

PRÉREQUIS

- Évolution des propriétés dans la Classification périodique (cf. 1^{re} année).
- Connaissance du double mode de classement des matériaux solides selon la nature de la liaison chimique et la périodicité du réseau cristallin (cf. chap. 1).
- Notions élémentaires de géométrie dans l'espace.

Introduction

À l'état solide, la plupart des composés chimiques peuvent être regroupés en familles, au vu de la forte analogie des propriétés physico-chimiques qu'ils présentent.

Comme les interactions électroniques décrites au chapitre 1 s'avèrent directement liées à la répartition spatiale des atomes, il est alors commode d'utiliser un classement en familles cristallines basé sur l'analogie de leurs structures.

Les structures cristallines des matériaux solides sont le fruit d'un compromis entre des paramètres parfois contradictoires :

- **facteurs géométriques**, généralement bien résumés par la notion de compacité C ;
- **facteurs électroniques**, qui se réduisent en général à l'influence des atomes les plus proches, ce qui conduit à la notion de coordinence.

Conformément au programme, nous nous limiterons exclusivement à l'étude structurale de deux grandes familles :

- celle des **corps simples** monoatomiques, systèmes ne contenant qu'un seul élément chimique E ;
- celle des **corps composés** ioniques binaires, matériaux de formule générale C_xA_y , où coexistent cations C^{p+} et anions A^{q-} .

Dans ce chapitre, nous admettrons qu'atomes et ions sont assimilables à des sphères rigides, donc indéformables.

Définitions

La formation d'une structure résulte de divers facteurs (nombre, taille et agencement des atomes ou des ions) responsables de la **formulation chimique** et des paramètres énergétiques associant les diverses espèces, dont certains, minimisés dans la structure la plus stable, déterminent le **modèle** le plus approprié pour y décrire la **liaison chimique**.

1.1. Famille cristalline

Une **famille cristalline** est formée par l'ensemble des matériaux ayant même structure et présentant une forte analogie des propriétés physiques et chimiques. Chaque famille est en pratique **identifiée par le nom** (exemples : structure diamant, structure blende, structure fluorine) où la **formule chimique** (exemples : structure CsCl, structure NaCl, structure ReO_3) d'un **composé type**, dont la structure sert de référence à tous les autres membres.

Les diverses familles dérivent souvent les unes des autres, par des modifications simples. La méthode illustrée par les exemples du programme sera appliquée à d'autres structures importantes sous forme d'exercices.

1.2. Coordinnence

Dans un réseau supposé infini, un atome (ou un ion) A_i donné est entouré d'une infinité d'autres atomes (ou ions) A_j , éloignés à des distances interatomiques d_j variables. La valeur minimale d de d_j définit donc la distance séparant A_i et ses plus proches (ou **premiers**) voisins V . Dans le modèle des sphères rigides, elle correspond à la somme des rayons des sphères en contact (doc. 1).

La **coordinnence** de l'atome A_i exprime le nombre x de ses **premiers voisins** V ; elle se note :

$$A / V = [x] \quad (\text{II.1})$$

Nombre sans dimension écrit entre crochets, la coordinnence s'exprime *en toute rigueur* indépendamment de la nature chimique de ses voisins.

Dans la pratique, il est souvent instructif de préciser la notion de coordinnence d'une espèce. Dans le cas d'un composé de formule générale $A_m B_n$, on établit successivement les coordinnences de chaque espèce vis-à-vis d'elle-même (A / A ou B / B) et vis-à-vis de l'autre (A / B ou B / A). Seule une des trois distances d_{AA} , d_{BB} ou d_{AB} correspond à la distance d qui caractérise les premiers voisins; c'est le plus souvent d_{AB} .

1.3. Compacité

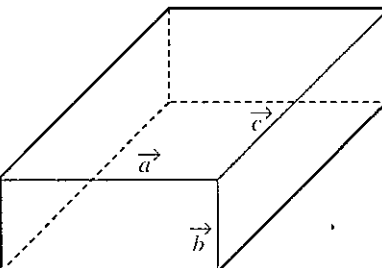
La **compacité** C est un nombre sans dimension qui mesure le **taux d'occupation réel** de l'espace par les atomes ou les ions assimilés à des sphères. Celle-ci est donc toujours comprise entre 0 et 1.

Dans le modèle des sphères rigides, la compacité C s'exprime facilement à l'échelle d'une maille cristalline de volume V (doc. 2) contenant n atomes, chacun d'eux étant caractérisé par son rayon R_j :

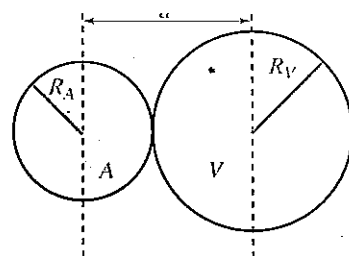
$$C = \frac{\text{volume occupé}}{\text{volume disponible}} = \frac{\text{volume des } n \text{ atomes d'une maille}}{\text{volume de cette maille}}$$

$$C = \frac{\sum_{j=1}^n \frac{4\pi}{3} R_j^3}{(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}}$$

(II.2)



Doc. 2. Le volume de la maille vaut :
 $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$



Doc. 1. La distance minimale entre plus proches voisins est la somme des rayons des sphères en contact :

$$d = R_A + R_V$$

1.4. Sites cristallographiques

Tout réseau cristallin, constitué de sphères identiques S de rayon R , comporte nécessairement, puisque sa compacité C est inférieure à 1, des portions d'espace non occupées. Celles-ci portent le nom de **sites cristallographiques** ; leur occupation par des espèces de nature différente permet d'évoluer vers d'autres compositions chimiques. Le réseau des sphères S est souvent appelé **réseau-hôte**.

Un **réseau-hôte**, constitué de sphères S , de rayon R , comporte des portions d'espace non occupées, appelées **sites cristallographiques**. Parmi ceux-ci, les **sites interstitiels** coïncident avec le centre des polyèdres de coordination, réguliers ou non, ayant pour sommets les centres des premiers voisins du réseau cristallin.

De tels sites sont identifiés par la géométrie de l'édifice qui constitue le polyèdre de coordination. On définit ainsi des sites cubique C , octaédrique O , tétraédrique T , ...

Pour chacun d'eux, la **condition géométrique** traduisant la possibilité d'introduire une sphère de rayon r dans un édifice de sphères S , de même rayon R , tangentes entre elles, et donc distantes de $d = 2R$, s'exprime par la relation :

$$R + r \leq d' \quad (II.3)$$

où d' mesure la distance entre le centre du polyèdre et l'un des sommets les plus proches.

1.4.1. Site cubique C (doc. 3)

Le site cubique C , dont le polyèdre de coordination est un cube d'arête $a = d$ aux 8 sommets occupés par des sphères S identiques, possède une coordinence :

$$C / S = [8] \quad (II.4)$$

Les sphères de rayons R et r peuvent au mieux être tangentes dans le plan diagonal $DEFG$ du cube ou plan (1 1 0) de la maille cubique, de sorte que :

$$d' = d \frac{\sqrt{3}}{2} = 2R \frac{\sqrt{3}}{2} = R\sqrt{3}$$

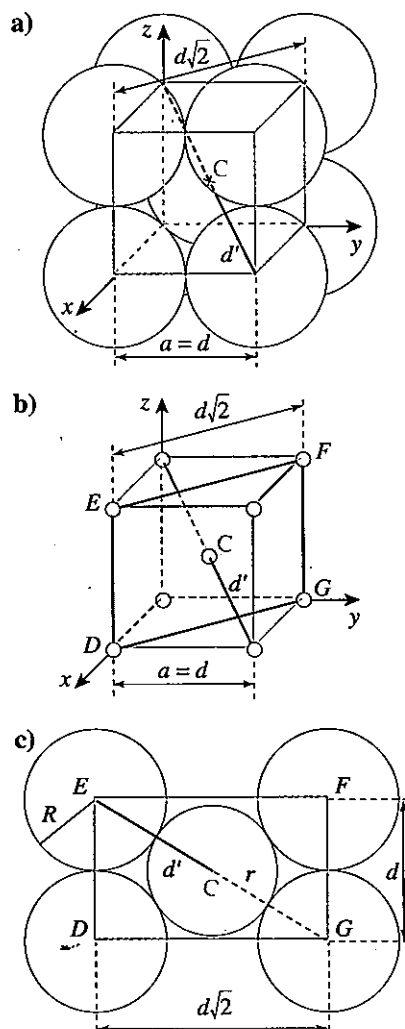
La relation (II.3) s'écrit alors : $R + r \leq R\sqrt{3}$, ce qui se réduit à $r \leq R(\sqrt{3} - 1)$, soit à :

$$\frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1 \approx 0,732 \quad (II.5)$$

1.4.2. Site octaédrique O (doc. 4)

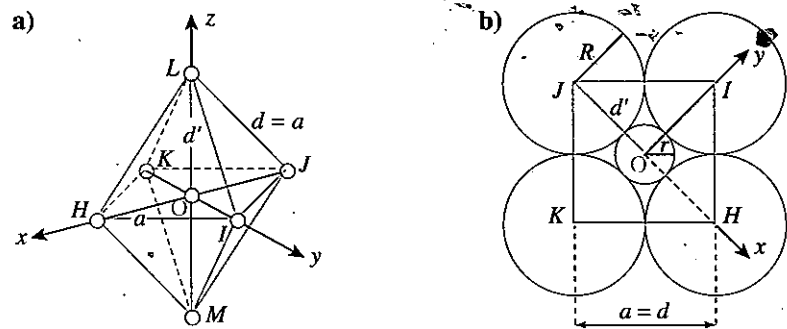
Un octaèdre régulier est un polyèdre à 6 sommets et 8 faces qui sont des triangles équilatéraux de côté $a = 2R$. Le site octaédrique O possède donc une coordinence :

$$O / S = [6] \quad (II.6)$$



Doc. 3. Représentations d'un site cubique C :

- a) polyèdre compact ;
- b) polyèdre éclaté ;
- c) coupe selon le plan $DEFG$ ou plan (1 1 0).



Doc. 4. Représentations d'un site octaédrique O : a) polyèdre éclaté ; b) coupe selon le plan xOy ; c) coupe selon le plan yOz .

Les sphères de rayons R et r peuvent, cette fois, au mieux être tangentes le long de la diagonale d'un carré (doc. 4b ou 4c) :

$$d' = a \frac{\sqrt{2}}{2} = 2R \frac{\sqrt{2}}{2} = R\sqrt{2}$$

La relation (II.3) conduit maintenant à :

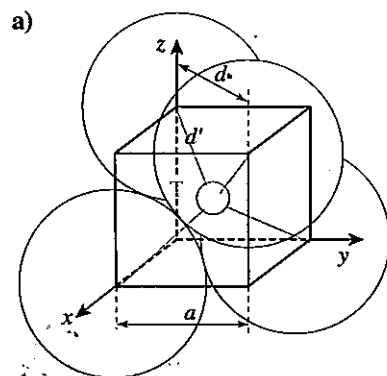
$$R + r \leq R\sqrt{2}$$

ce qui se réduit à :

$$r \leq R(\sqrt{2} - 1)$$

soit à :

$$\frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1 \approx 0,414 \quad (\text{II.7})$$



1.4.3. Site tétraédrique T (doc. 5)

Un tétraèdre régulier est un polyèdre à 4 sommets et 4 faces qui sont des triangles équilatéraux de côté $d = 2R$. Il est inscriptible dans un cube de côté $a = d \frac{\sqrt{2}}{2}$ (le tétraèdre est le polyèdre obtenu en occupant un sommet sur deux du cube). La coordinnence du site tétraédrique T est donc :

$$T/S = [4] \quad (\text{II.8})$$

La distance d' disponible pour le site T vaut :

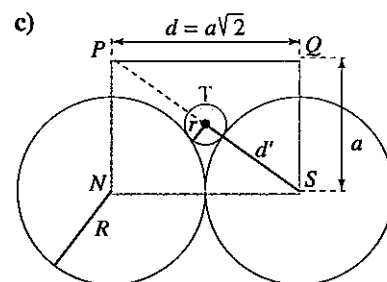
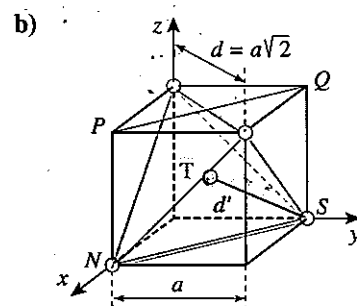
$$d' = a \frac{\sqrt{3}}{2} = d \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 2R \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = R\sqrt{\frac{3}{2}}$$

La relation (II.3) conduit cette fois à :

$$R + r \leq R\sqrt{\frac{3}{2}}$$

soit à :

$$\frac{r}{R} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,225 \quad (\text{II.9})$$



1.4.4. Conséquences

■ La coordinnence d'un atome (ou d'un ion) d'une espèce différente, de rayon r , placé en position interstitielle dans un réseau, varie avec la nature du site occupé ; elle décroît de C vers T.

■ La diminution du rayon r (et donc du rapport r/R à partir de la valeur 1) rend la condition d'occupation d'un site interstitiel plus restrictive : le site C est le premier à pouvoir être occupé (pour $r/R \leq 0,732$), l'occupation d'un site O et, enfin, d'un site T n'intervenant que pour des rapports r/R plus faibles.

■ Si, pour un rapport r/R donné, plusieurs types de sites sont possibles, l'atome introduit en position interstitielle occupera préférentiellement celui qui a la coordinnence la plus faible. Ainsi, pour une valeur de 0,30, l'occupation d'un site T étant interdite (doc. 6), l'occupation d'un site O sera prioritaire devant celle d'un site C.

Doc. 5. Représentations d'un site tétraédrique T :

a) polyèdre compact ;

b) polyèdre éclaté ;

c) coupe selon le plan NPQS, ou plan (110) du cube.

coordinnence	site	$\frac{r}{R}$				
		0	$\frac{\sqrt{3}}{2} - 1$ 0,225	$\sqrt{2} - 1$ 0,414	$\frac{\sqrt{3}}{2} - 1$ 0,732	1,0
8	cubique C			Pref		
6	octaédrique O		Pref.			
4	tétraédrique T	Pref.				

Doc. 6. Domaines d'existence des sites interstitiels dans les structures des corps simples. Les zones hachurées correspondent à des valeurs interdites du rapport r/R . Pour un rapport donné, le site interstitiel préférentiel est caractérisé par le symbole Pref.

2 Structures des corps simples

Au cours de la description de l'état solide (*chap. 1, § 1.2.*), le **cristal parfait** a été défini comme un espace **infini** dans lequel les atomes se rangent régulièrement les uns par rapport aux autres. Il s'identifie à un réseau tridimensionnel de mailles élémentaires dans lesquelles les positions atomiques sont parfaitement définies. La connaissance de toute structure cristalline passe donc par la description de sa maille élémentaire.

Pour atteindre ce but, il est souvent commode d'analyser d'abord comment les atomes s'associent dans un plan donné pour former une **couche atomique**. La structure cristalline résulte alors de la manière dont les diverses couches s'empilent les unes sur les autres.

2.1. Empilements compacts

2.1.1. Associations de couches compactes

Le nombre de façons d'empiler des **sphères identiques**, de rayon R , afin d'occuper un minimum d'espace s'avère très limité.

Une première couche, appelée *couche A*, est obtenue en rassemblant les sphères sur un plan afin qu'elles occupent la plus petite surface S possible. Une telle couche, pour laquelle la densité d'occupation est maximale, est dite **compacte** (*doc. 7a*).

Une sphère quelconque O est ainsi en contact avec 6 sphères identiques, repérées par les lettres de I à N , qui constituent autour d'elle un hexagone régulier de côté $a = 2R$, association de 6 triangles équilatéraux, de centres G_i , numérotés de $i = 1$ à 6 (*doc. 7b*).

Afin de minimiser le volume occupé dans l'espace, la première sphère de la seconde couche, la *couche B*, se place dans un « creux » de la première couche. Elle est ainsi en contact avec trois sphères de la couche A, celles de centres O , I et J par exemple (*doc. 7b*). Son centre, situé donc à la verticale de G_1 , constitue, avec O , I et J , un tétraèdre régulier.

La distance G_1G_2 s'avère trop courte pour qu'une seconde sphère puisse se placer à la verticale de G_2 dans la couche B. En effet :

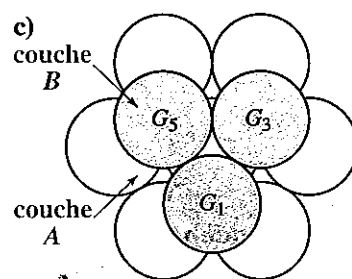
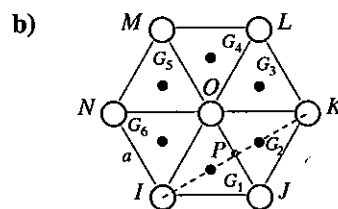
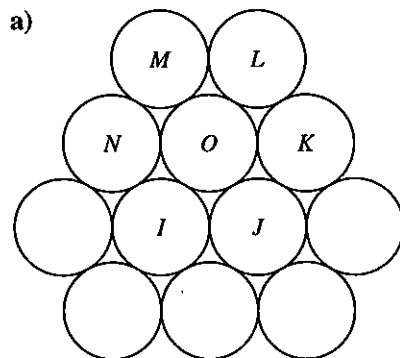
$$G_1G_2 = 2 \cdot G_1P = 2 \times \frac{1}{3} \cdot IP = 2 \times \frac{1}{3} \cdot a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{3} < a$$

La position G_3 est en revanche permise ($G_1G_3 = 2R$, car OIG_1G_3 est un parallélogramme). La couche B s'obtient donc par extension en occupant les verticales des positions impaires des centres G_i de la couche A, soit G_1 , G_3 et G_5 (*doc. 7c*).

La manière dont s'empilent les couches suivantes diffère selon les cas. Nous n'examinerons ici que les **deux façons** les plus courantes.

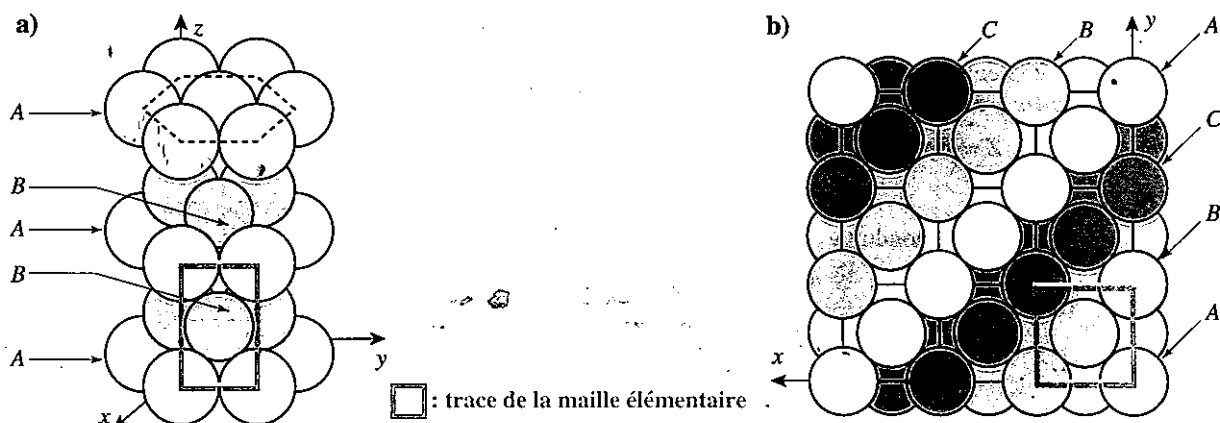
■ Première façon

Le troisième plan se place à la verticale de la couche A. Le quatrième plan est constitué d'une nouvelle couche B. Une succession continue infinie de couches alternées selon une séquence de motif ... AB... (*doc. 8a*) conduit à un **assemblage de symétrie hexagonale**, symbolisé **H**, dont la maille élémentaire est appelée **maille hexagonale compacte hc**.



Doc. 7. Assemblages de sphères dans les couches A et B :

- a) représentation compacte de la couche A ;
- b) représentation éclatée de la couche A ;
- c) positionnement de la couche B.



Doc. 8. Séquences d'empilements compacts :

a) assemblage hexagonal compact H ; b) assemblage cubique à faces centrées F.

■ Seconde façon

Le troisième plan vient occuper les verticales encore libres des centres de gravité (positions paires G_2 , G_4 et G_6) de la couche A, constituant ainsi une nouvelle entité, la couche C. Le quatrième plan est à nouveau une couche A, et ainsi de suite. La séquence d'empilement s'écrit cette fois ... ABC... (doc. 8b) et mène à un réseau tridimensionnel F, dont la maille élémentaire, dite **maille cfc**, appartient au mode **cubique à faces centrées**.

Dans tous les cas (hc comme cfc), un atome quelconque du réseau, O par exemple, possède donc 12 proches voisins à la distance $d = 2R : 6$ dans sa couche A, 3 dans la couche B au-dessus, 3 dans la couche B (ou C) en dessous. La **coordination** de l'assemblage s'exprime donc par :

$$E/E = [12] \quad (\text{II.10})$$

(*) Dans la nature, d'autres séquences associent différemment les trois couches. Alors que des séquences mixtes du type ...ABAC... ou ...ABCACB... maintiennent respectivement les symétries hexagonale et cubique à faces centrées, des séquences complexes comme ...ABABC... conduisent à des symétries plus basses, le plus souvent monocliniques.

Cette valeur, qui est la plus grande que l'on puisse observer pour les structures des corps simples, **définit les deux réseaux H et F comme des assemblages compacts (*)**.

2.1.2. Structure cubique à faces centrées F

Cette **structure**, dont le composé type est le cuivre, est celle de nombreux **métaux** (alcalino-terreux intermédiaires (Ca, Sr), métaux de fin de série de transition nd^y (avec y compris entre 6 et 10) comme Fe_y... Cu, Rh... Ag, Ir... Au) et autres (Al, Ce, Yb, Pb, Th), et de certains **non métaux** à liaison moléculaire (tous les gaz nobles à l'état solide).

■ Maille élémentaire

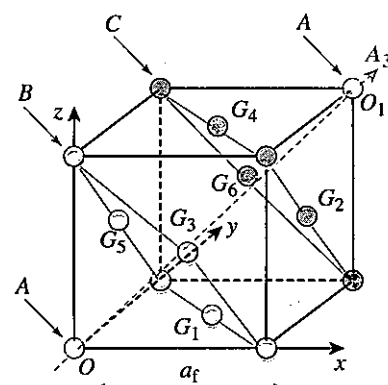
Le document 9 donne une représentation éclatée de la **maille élémentaire cfc** qui constitue la représentation conventionnelle de l'assemblage F (une autre description de ce réseau a été envisagée dans l'application 2 du chapitre 1 ; elle conduit à une maille simple de symétrie rhomboédrique).

Les atomes se placent aux sommets et aux centres des faces d'un cube de paramètre a_f (le symbole f mis en indice du paramètre a du réseau cubique permet de rappeler le mode de Bravais du réseau). Les plans de sphères tangentes s'empilent donc perpendiculairement à la grande diagonale du cube.

■ Paramètre de maille

Dans les diverses couches de type A, B ou C, les sphères S sont tangentes entre elles le long d'une diagonale de face du cube. Donc $a_f \sqrt{2} = 4R$, d'où :

$$a_f = 2R\sqrt{2} \quad (\text{II.11})$$



Doc. 9. Maille élémentaire cfc du réseau F. Dans cette représentation, les sphères, bien qu'identiques, gardent la couleur des couches A, B et C qu'elles forment au doc. 8b.

□ Nombre de motifs

Le nombre Z de motifs contenus dans la maille cfc a déjà été déterminé au *paragraphe 2.3.3. du chapitre 1* dans le cas général d'un mode F de Bravais :

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \quad (\text{II.12})$$

□ Compacité

L'application de la relation (II.2) conduit à :

$$C = \frac{Z \cdot \frac{4\pi}{3} R^3}{a_f^3} = \frac{4 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3}{(2R\sqrt{2})^3} = \frac{\frac{16\pi}{3} R^3}{16 R^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

d'où :

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74 \quad (\text{II.13})$$

Indépendante du rayon R de la sphère, la compacité C constitue une caractéristique du réseau F. Comme l'espace n'est rempli qu'à 74 %, des sites cristallographiques existent : il s'agit de sites O et T décrits au *paragraphe 1.4.*

□ Sites octaédriques

Le document 10a permet d'identifier deux types de positions pour les sites octaédriques O, notés □, dont l'ensemble est représenté au document 10b :

- le centre de la maille cfc pour lequel l'octaèdre de coordination schématisé en trait plein est constitué par les atomes de la maille localisés aux centres des 6 faces du cube ;
- le milieu de chacune des 12 arêtes : l'octaèdre relatif à l'une de ces positions (schématisé cette fois en trait pointillé) est constitué par les atomes placés aux sommets qui définissent une arête donnée et par quatre autres atomes qui occupent les centres des faces ayant en commun cette arête.

La condition générale d'occupation d'un site O :

$$\frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1 \quad (\text{II.7})$$

se retrouve pour le réseau F en écrivant que, pour l'équation (II.3) : $a_f = 2d$.

L'évaluation du nombre N_O de sites O s'effectue selon la même méthode que pour le dénombrement des atomes de la maille (cf. chap. 1, § 2.3.3.). En tenant compte des conventions habituelles, il vient :

$$N_O = (1 \times 1) + (12 \times \frac{1}{4}) = 4 \quad (\text{II.14})$$

Dans un assemblage cubique à faces centrées F, il y a autant de sites octaédriques O que d'atomes constituant le réseau-hôte.

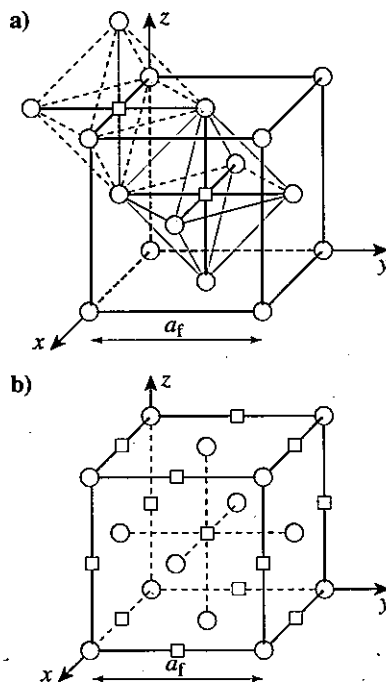
Ce résultat est directement confirmé par l'examen du document 10b ; les atomes constituant le réseau-hôte F et les sites O y alternent parfaitement dans les trois directions du référentiel cartésien et sont donc en nombre égal.

Le réseau des sites octaédriques O est donc lui aussi un **assemblage cubique à faces centrées** identique au réseau F ; de paramètre a_f , il est simplement décalé du précédent, avec une origine en $(1/2, 0, 0)$ au lieu de $(0, 0, 0)$.

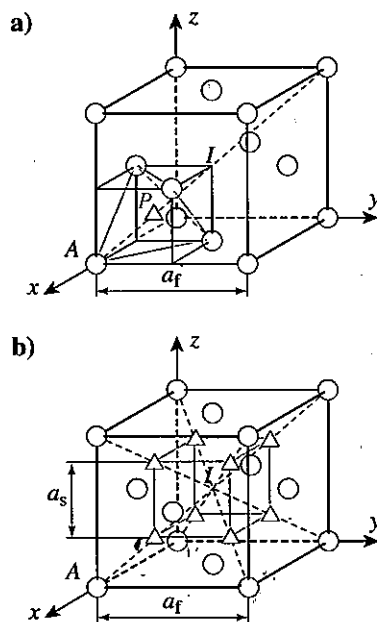
□ Sites tétraédriques

Le document 5a indique comment un tétraèdre dérive d'un cube par occupation d'un sommet sur deux.

Une représentation analogue apparaît au document 11a en considérant un sommet quelconque A, pris comme origine, et les centres des trois faces adjacentes. Le centre P du petit cube en traits fins constitue un site tétraédrique T (noté Δ) ; il est à mi-chemin entre le point A, et le point I, centre de la maille cfc. Le point P se situe donc au quart de la grande diagonale du cube issue de A.



Doc. 10. Localisation des sites octaédriques O (□) dans une maille cfc :
a) repérage des divers sites ;
b) réseau des sites O.



Doc. 11. Localisation des sites tétraédriques T (Δ) dans une maille cfc :
a) position d'un site T ;
b) réseau des sites T.

La condition générale d'occupation d'un site T :

$$\frac{r}{R} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \quad (11.9)$$

se retrouve facilement pour le réseau F ; il suffit en effet d'écrire que, dans l'équation (11.3) :

$$a_f \frac{\sqrt{3}}{2} = 2d'$$

Un petit cube en traits fins, analogue à celui du document 11a, peut s'obtenir en partant de n'importe lequel des sept autres sommets. Il y a donc huit positions équivalentes à P dans la maille cfc, toutes situées au quart d'une grande diagonale en partant d'un sommet (doc. 11b); d'où le nombre total de sites tétraédriques :

$$N_T = 8 \times 1 = 8 \quad (11.15)$$

Dans un assemblage cubique à faces centrées F, il y a deux fois plus de sites tétraédriques T que d'atomes constituant le réseau-hôte.

Les sites tétraédriques T dérivent alors des sommets de la maille cfc par une homothétie de centre I et de rapport 0,5. Ils occupent les sommets du petit cube représenté en vert au document 11b. Les sites T décrivent ainsi un **assemblage cubique simple de paramètre** $a_s = \frac{1}{2} a_f$.

► Pour s'entraîner : ex. 1, 4 et 8.

2.1.3. Structure hexagonale compacte H

Cette structure est celle de très nombreux métaux : premiers éléments des colonnes 2 (Be, Mg qui est le composé structural type) et 12 (Zn, Cd), éléments de transition (colonnes 3, 4, 7 et 8) et de fin de série lanthanidique (Gd...Tm).

■ Maille élémentaire

La représentation spatiale éclatée du réseau H (doc. 12a) montre que dans chacune des couches d'empilement, tout atome a six voisins identiques.

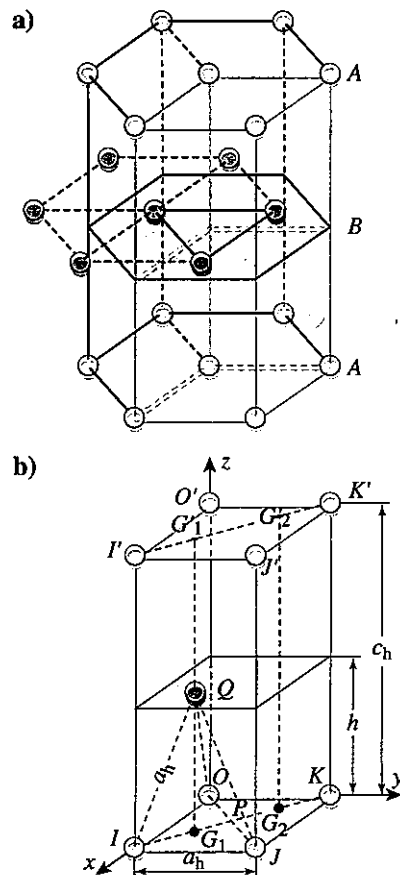
Un prisme droit à base hexagonale régulière, polyèdre caractéristique de la symétrie hexagonale à l'échelle macroscopique (cf. chap. 1, doc. 7) y est dessiné en traits noirs. Sa présence confirme donc le maintien de la symétrie hexagonale à l'échelle atomique. Ce type de description ne constitue toutefois qu'une représentation purement conventionnelle du réseau. En effet, la notion de maille élémentaire (volume minimal reproductible par translation à partir d'une origine) interdit de considérer un tel prisme comme élément de référence du réseau.

La maille élémentaire hexagonale compacte hc (indiquée en traits verts au document 12a) est un prisme droit à base losange.

■ Paramètres de maille

Dans la représentation de la maille élémentaire hc du réseau H (doc. 12b), le repérage des atomes est celui du document 7b. Dans cette structure, le motif de base dans la couche A (plan xOy de la structure) est constitué de deux triangles équilatéraux de centres respectifs G_1 et G_2 . Accolés par une arête, ils constituent un losange OIK d'angle $\gamma = 2\pi/3$ et de côtés $OI = OK = a_h$ sur lesquels s'effectue la tangence des sphères, de sorte que :

$$a_h = 2R \quad (11.16)$$



Doc. 12. Représentations spatiales d'un réseau H :

- a) représentation éclatée ;
b) maille élémentaire hc.

L'atome, placé en Q dans la couche B située à mi-chemin entre deux couches A , forme, avec les atomes centrés sur O , I et J , un tétraèdre régulier $OIJQ$ de côté a_h et de hauteur $h = QG_1 = 1/2 c_h$. Les relations métriques entre les côtés du triangle rectangle IG_1Q permettent d'écrire que :

$$QG_1 = \sqrt{IQ^2 - IG_1^2} = \sqrt{IQ^2 - \left[\frac{2}{3} IP\right]^2}$$

soit :

$$h = \sqrt{a_h^2 - \left[\frac{2}{3} \cdot a_h \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}\right]^2} = \sqrt{\frac{2}{3} \cdot a_h^2}$$

ce qui conduit à :

$$h = a_h \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} = 2R \sqrt{\frac{2}{3}}$$

d'où :

$$c_h = 2h = 2R \sqrt{\frac{8}{3}} \quad (II.17)$$

Ces deux paramètres sont liés par la relation :

$$\frac{c_h}{a_h} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633 \quad (II.18)$$

Ce rapport c_h/a_h constitue une caractéristique qui permet de savoir si, dans un cristal réel hexagonal, l'empilement des atomes est idéal ou non. Ainsi :

- pour Mg : $c_h/a_h = 1,63$ empilement compact parfait de sphères ;
- pour Be : $c_h/a_h = 1,57$ empilement compact, mais d'ellipsoïdes aplatis selon Oz ;
- pour Zn : $c_h/a_h = 1,86$ empilement compact, mais d'ellipsoïdes allongés selon Oz ;
- pour C : $c_h/a_h = 2,73$ empilement non compact dans la variété graphite.

■ Nombre de motifs

Il y a un atome à chaque sommet de la maille et un autre dans la position Q ; d'où :

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + (1 \times 1) = 2 \quad (II.19)$$

■ Compacité

Dans l'application de la relation (II.2) à la maille élémentaire hc , il convient de ne pas oublier l'existence de l'angle γ dans le calcul du volume V de la maille, soit :

$$C = \frac{Z \cdot \frac{4\pi}{3} R^3}{a_h^2 \cdot c_h \cdot \sin \frac{2\pi}{3}} = \frac{2 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3}{(2R)^2 \cdot (2R \sqrt{\frac{8}{3}}) \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74 \quad (II.20)$$

valeur exactement identique à celle obtenue à l'équation (II.19) pour le réseau F.

■ Analogies entre les assemblages F et H

Ces deux assemblages diffèrent certes par leurs symétries macroscopiques, cubique pour F et hexagonale pour H, respectivement dues à des séquences à trois et deux plans d'empilement. Ils sont cependant très proches l'un de l'autre puisqu'ils ont tous deux la même compacité $C = \pi / 3\sqrt{2} \approx 0,74$ et la même coordinence [12].

Cette similitude permet d'envisager la présence de sites interstitiels octaédriques O et tétraédriques T dans le réseau H qui possède $Z = 2$ motifs par maille hc . La généralisation des deux remarques formulées lors du dénombrement des sites homologues de l'assemblage F conduit, pour le réseau H, à $N_O = 2$ sites octaédriques O et à $N_T = 4$ sites tétraédriques T par maille.

► Pour s'entraîner : ex. 2 et 5.

2.2. Empilements non compacts

2.2.1. Structure cubique centrée I

Cette structure est celle de tous les métaux alcalins (le composé type structural est le sodium) et de nombreux métaux de transition (colonnes 5, 6, Fe_α, Eu).

Maille élémentaire

Dans le réseau I, l'assemblage n'est plus compact : les sphères sont non jointives au sein d'une couche et jointives d'une couche à l'autre (doc. 13a). Avec une séquence d'empilement ...A'B'..., le réseau admet une **maille élémentaire cubique centrée cc**, dans laquelle les sphères sont tangentes le long de la diagonale du cube (doc. 13b) ; d'où :

$$d = 2R = a_c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

soit :

$$a_c = 4R \frac{\sqrt{3}}{3} \quad (II.21)$$

Nombre de motifs

Il y a un atome à chaque sommet de la maille cc et un autre dans la position V ; d'où :

$$Z = (8 \times \frac{1}{8}) + (1 \times 1) = 2 \quad (II.22)$$

Coordinnence

Dans cette structure, l'atome situé au centre a 8 proches voisins occupant les sommets à la distance d . De même, un atome placé au sommet, qui appartient à 8 mailles, dispose de 8 voisins, un au centre de chacune d'elles. La coordinnence vaut alors :

$$E/E = [8] \quad (II.23)$$

Elle est donc réduite par rapport à celle observée pour les empilements F et H.

Compacité

L'application de la relation (II.2) conduit, pour la maille cc, à une valeur de :

$$C = \frac{Z \cdot \frac{4\pi}{3} R^3}{a_c^3} = \frac{2 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3}{(4R \frac{\sqrt{3}}{3})^3}$$

$$C = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} \approx 0,68 \quad (II.24)$$

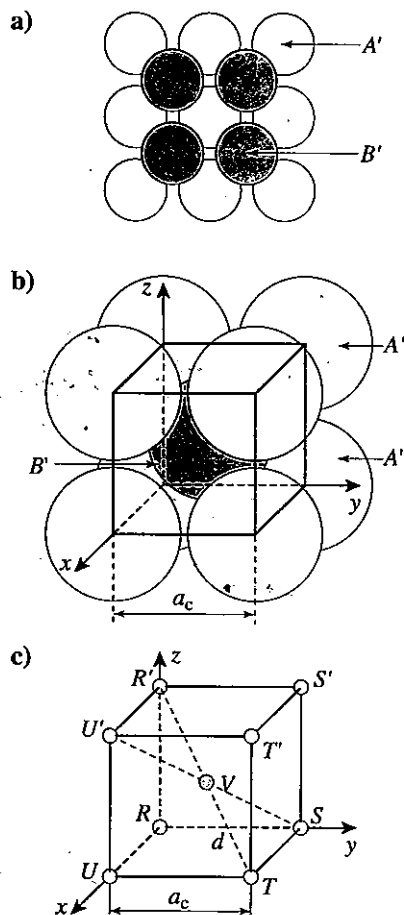
Bien que cette valeur soit inférieure à la compacité maximale trouvée pour les réseaux compacts F et H, elle en reste néanmoins proche. L'empilement I est parfois défini comme un **assemblage pseudo-compact**.

L'abaissement simultané de la compacité et de la coordinnence en passant des mailles cfc et hc à la maille cc est général : la compacité d'un réseau est d'autant plus grande que sa coordinnence est grande, et réciproquement.

Sites cristallographiques

Comme les réseaux F et H, l'assemblage cubique centré dispose de sites interstitiels. Toutefois, à l'inverse des assemblages précédents, les polyèdres de coordination ne sont plus réguliers. Des sites octaédriques et tétraédriques déformés, appelés alors O' ($N_{O'} = 6$) et T' ($N_{T'} = 12$), seront identifiés dans le cadre de l'exercice 18.

► Pour s'entraîner : ex. 3 et 6.



Doc. 13. Assemblage cubique centré I :

a) couches d'empilement ;

b) maille compacte ;

c) maille éclatée.

2.2.2. Structure cubique simple P

On a vu, au *paragraphe 2.3.2. du chapitre 1*, que le mode de réseau simple P, qui correspond à la seule occupation des nœuds du réseau, et donc pour lequel le nombre de motifs est $Z = 1$, existe pour tout système cristallin. Aux côtés des réseaux cubiques F et I que nous venons d'examiner, il faut donc envisager l'existence d'un réseau cubique P.

Avec une tangence des atomes le long des arêtes d'un cube, la maille élémentaire de type P serait alors caractérisée par :

$$\text{— son paramètre : } a_s = 2R \quad (\text{II.25})$$

$$\text{— sa coordinence : } E/E = [6] \quad (\text{II.26})$$

$$\text{— sa compacité : } C = 0,51 \quad (\text{II.27})$$

$$\text{— son nombre de sites cubiques : } N_C = 1 \quad (\text{II.28})$$

Le schéma de cette maille élémentaire est celui du site cubique C du *document 3a*.

Dans la pratique, aucun corps simple E ne cristallise avec une maille P à un motif par maille. En revanche, le site cubique C sera largement utilisé comme site interstitiel, d'où l'intérêt de bien connaître le réseau cubique simple P.

2.2.3. Structure de type diamant D

Le diamant est la variété cubique du carbone. Sa structure constitue la structure type des corps simples de la colonne 14 (Si, Ge, Sn) de configuration externe $ns^2 np^2$.

■ Description du réseau

Dans la structure diamant D, les atomes de carbone occupent simultanément toutes les positions d'un réseau cubique à faces centrées F et la moitié de ses sites tétraédriques T.

L'occupation de ces derniers s'effectue de manière ordonnée, une position sur deux étant remplie dans les trois directions principales de l'espace. Le schéma de la maille diamant, représenté au *document 14a*, dérive donc de celui du *document 11b*.

■ Coordinence

Puisque certains atomes sont placés en sites T, la coordinence de l'élément carbone y est donc (II.8) :

$$E/E = [4]$$

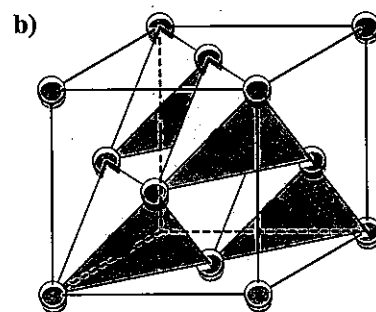
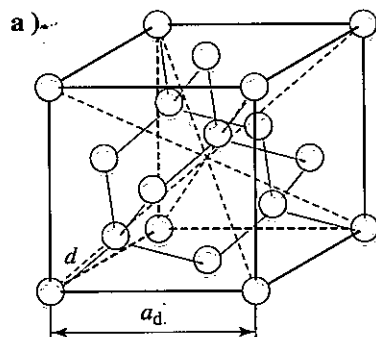
Cette coordinence est celle de tous les atomes de la maille, ceux qui appartiennent au réseau F ayant perdu la coordinence [12] habituelle de cet assemblage (il est recommandé, à titre d'exercice, de le vérifier pour un atome situé au sommet de la maille en représentant les autres mailles auxquelles il appartient).

Le réseau diamant D consiste alors en un assemblage tridimensionnel de tétraèdres liés par des sommets communs (*doc.* 14b).

■ Nombre de motifs

D'après la double condition qui décrit le réseau, une maille diamant contient, outre les 4 atomes habituels d'une maille cfc (II.12), des atomes supplémentaires occupant la moitié les sites tétraédriques T (II.15) :

$$Z = 4 + \left(\frac{1}{2} \times 8\right) = 8 \quad (\text{II.29})$$



Doc. 14. Structure de type diamant D :
a) positions des atomes de C ;
b) assemblage tétraédrique.

■ Paramètre de maille

L'examen du document 14a montre que la plus courte distance possible entre les atomes de carbone ($d_{C-C} = 2R$) est portée par la diagonale du cube ($d = a_d \frac{\sqrt{3}}{4}$), d'où :

$$a_d = 8R \frac{\sqrt{3}}{3} \quad (11.30)$$

■ Compacité

La compacité de la maille diamant s'en déduit :

$$C = \frac{Z \cdot \frac{4\pi R^3}{3}}{a_d^3} = \frac{8 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3}{(8R \frac{\sqrt{3}}{3})^3}$$

$$C = \pi \frac{\sqrt{3}}{16} \approx 0,34 \quad (11.31)$$

Sa valeur s'avère encore plus faible que pour les réseaux I et P. Bien que le diamant cristallise dans le système cubique à faces centrées, son assemblage est non compact.

Ce résultat était en fait prévisible au vu de l'occupation de sites tétraédriques par des sphères de rayon $r = R$ alors que l'équation (11.9) en limite la taille à $r = 0,225R$. Les atomes insérés en sites T (doc. 11) repoussent alors les atomes occupant les positions normales du réseau cfc, qui cessent d'être tangents entre eux^(*).

■ Conséquences

Dans la structure de type diamant, tout atome possède 4 voisins, nombre qui est justement le nombre maximal de liaisons que prévoit la règle de l'octet pour des éléments ayant 4 électrons de valence. Comme les atomes sont identiques, et donc de même électronégativité, la liaison dans le diamant est purement covalente. Avec des angles C – C – C strictement de $109,47^\circ$, valeur caractéristique d'une structure tétragonale régulière (cf. Chimie I PCSI 1^{re} année, chap. 4 § 4.3.1.), le cristal de diamant constitue donc une macromolécule covalente tridimensionnelle.

Tous les électrons étant appariés, le diamant est un composé isolant électrique et diamagnétique. Son indice de réfraction, le plus élevé qui soit, explique son emploi en joaillerie. La grande énergie de la liaison covalente C – C ($E_{C-C} = 350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) confère au cristal de diamant une très grande solidité qui se manifeste par une exceptionnelle dureté (c'est le matériau le plus dur connu dans la nature) et par une température de fusion très élevée ($\theta_{\text{fus}} > 3500^\circ\text{C}$). Sa translucidité s'explique par le fait que le rayonnement visible est énergétiquement insuffisant pour rompre une liaison C – C et provoquer l'excitation d'un électron susceptible ensuite de migrer dans le cristal.

Il n'en va plus de même pour ses homologues supérieurs, le silicium et le germanium, qui présentent une plus grande sensibilité à la lumière au point de les rendre opaques et partiellement conducteurs (semi-conducteurs utilisés dans les photopiles), et l'étain, au comportement métallique nettement marqué (conductions électrique et thermique).

► Pour s'entraîner : ex. 7.

2.2.4. Structure graphite G

Le graphite est une des variétés hexagonales du carbone ; il constitue l'exemple parfait de matériau bidimensionnel dont la structure lamellaire résulte d'un empilement de feuillets monocouches.

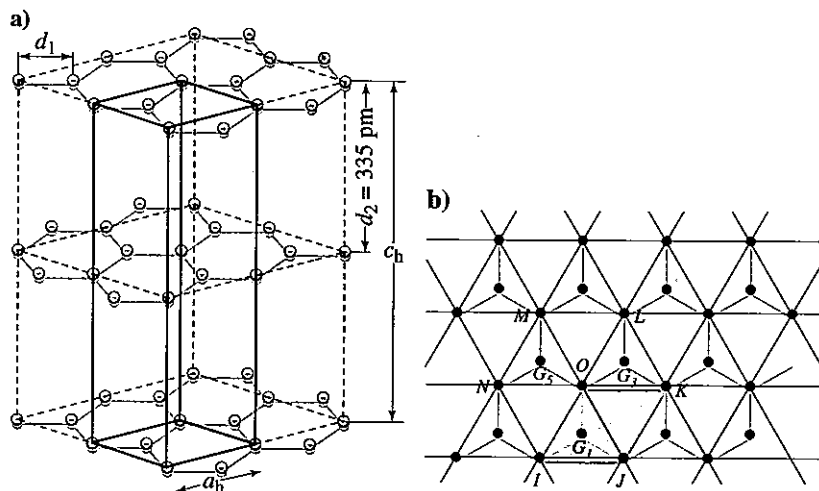
(*) Un autre mode de description considère la structure diamant comme résultant de l'imbrication de deux assemblages cubiques à faces centrées identiques, de paramètre a_d , décalés l'un de l'autre du quart de la diagonale du cube ; l'un s'identifie au réseau F, l'autre au réseau des sites T occupés. Cette approche explique les rôles analogues de tous les atomes de carbone.

Description du réseau

La structure du graphite est constituée par un assemblage de couches constituant de véritables feuillets parallèles au plan xOy (doc. 15a).

Dans un feuillet, les atomes de carbone occupent des positions qui dérivent de celles qu'occupent les sphères dans un plan d'empilement compact. Outre les positions $O, I, J, \dots, N$ du document 7b, leurs noyaux occupent les positions G_1, G_3 et G_5 de cette représentation (doc. 15b). Chaque atome de carbone s'associe donc à 3 voisins ($d_1 = 2R = 142 \text{ pm}$) avec des angles $C-C-C$ de 120° caractéristiques d'une structure trigonale régulière (cf. Chimie I PCSI 1^{re} année, chap. 4 § 4.3.1.).

La distance d_1 correspondant à $a_h \frac{\sqrt{3}}{3}$, le paramètre a_h vaut 246 pm .



◀ Doc. 15. Structure du graphite :

a) empilement des couches ;
b) positions occupées dans un feuillet.
La maille hexagonale est dessinée au a). La structure alvéolaire de type « nid d'abeille » du graphite apparaît nettement au b). La zone en vert foncé représente la projection de la maille dans le plan xOy .

Les distances entre atomes de carbone appartenant à deux feuillets voisins sont très longues ($d_2 = 1/2 c_h = 335 \text{ pm}$) ; elles conduisent à un rapport $\frac{c_h}{a_h}$ très supérieur à 1,633, ce qui montre que la structure est non compacte.

Conséquences

Les orbitales p_z de chaque carbone, non engagées dans des liaisons σ avec les atomes voisins, peuvent constituer une liaison π_z délocalisée, non plus sur un nombre limité d'atomes de carbone comme dans le benzène, mais à l'infini dans le plan xOy . Il en résulte une forte anisotropie de la conductivité électrique σ (mesurée parallèlement au plan xOy , elle est environ 200 fois plus forte que mesurée dans la direction perpendiculaire Oz).

Les liaisons $C-C$, qui constituent le squelette au sein des plans d'empilement, sont de type purement covalent. Elles s'avèrent très fortes dans le plan (le graphite se sublime au-dessus de 3400°C). Les liaisons $C \rightarrow C$ inter-feuillets sont en revanche dues à des interactions de Van der Waals. Leur faiblesse explique les propriétés de clivage du graphite et son emploi comme lubrifiant moléculaire.

► Pour s'entraîner : ex. 9.

2.3. Conclusions

2.3.1. Interactions chimiques et structures cristallines

Il a été montré, au paragraphe 3.1. du chapitre 1, que les interactions interatomiques influent nettement sur la stabilité des cristaux (évolution des températures de fusion θ_{fus}).

74 éléments de la Classification périodique (C.P.) cristallisent avec une symétrie cubique ou hexagonale.

Une corrélation étroite existe entre une coordinence élevée et le type des interactions directes qui associent entre eux les atomes de l'élément E , comme le montre la répartition des corps simples par structure et par type de liaison (doc. 16).

interaction directe		structures répertoriées dans la C.P.		
type de liaison	nombre de cas	nombre total	symétrie c ou h	coordinence ≥ 8
covalent	13	13	7	3
métallique	63	61	55	53
moléculaire	14	12	9	7
nature inconnue	20	3	3	3°
total	110	89	74	66

◀ **Doc. 16.** Relation entre la nature de la liaison chimique et le type structural observé.

Ainsi, 84 % des corps simples métalliques, 50 % des moléculaires, mais seulement 23 % des covalents cristallisent avec des assemblages compacts caractérisés par une coordinence égale (réseau cubique centré I) ou supérieure à 8 (réseaux cubique à faces centrées F ou hexagonal compact H). En revanche, 31 % des corps simples covalents admettent des symétries cubique ou hexagonale à coordinence réduite.

Les capacités d'interactions électroniques d'un atome dépendent donc directement de sa coordinence, c'est-à-dire de son environnement proche :

- Plus les interactions sont orientées dans certaines directions de l'espace, plus le nombre de proches voisins est réduit ; la liaison tend à prendre un caractère covalent.
- En revanche, plus les interactions tendent à s'exercer dans tout l'espace, plus la coordinence est élevée ; la liaison prend un caractère de type métallique ou moléculaire selon la position (et donc la configuration électronique) de l'élément considéré.

2.3.2. Structures cristalline et électronique des métaux

Il est bien évident que la structure dans laquelle cristallise tel ou tel élément n'est pas due au hasard. La cause profonde doit en être recherchée au niveau de considérations énergétiques, basées sur les répulsions coulombiennes.

Diverses théories ont été avancées pour établir une corrélation entre la structure dans laquelle cristallise un corps simple et d'autres grandeurs caractéristiques. Les plus modernes mettent toutes l'accent sur l'importance du facteur électronique dans la stabilisation d'une structure donnée au niveau des composés métalliques, dans lesquels (cf. chap. 1, § 3.2.1.) les cations métalliques baignent dans un gaz d'électrons mobiles.

La coordinence égale ou supérieure à 8 des métaux est ainsi une conséquence directe du petit nombre d'électrons de valence qu'ils possèdent, les interactions électroniques étant alors limitées. À chacune des trois structures principales métalliques correspondent donc, à de rares exceptions près, des configurations électroniques particulières (doc. 17).

cubique I	$s^1 p^0$	$d^3 s^2$	$d^4 s^2$			
hexagonale H	$s^2 p^0$	$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^5 s^2$	$d^6 s^2$	$d^{10} s^2$
cubique F	$s^2 p^x$	$d^0 s^2$	$d^1 s^2$	$d^8 s^2$	$d^9 s^2$ ou $d^{10} s^1$	

◀ **Doc. 17.** Correspondance entre structures cristallines et électroniques des métaux et alliages^(*).

(*) Un alliage est un produit de caractère métallique résultant de l'incorporation d'un ou de plusieurs éléments à un métal afin d'améliorer les propriétés de celui-ci (résistance à la corrosion, dureté, ...).

Application 1

L'argent, de rayon atomique $R = 144$ pm, cristallise avec une maille cfc. Selon leur taille, des atomes étrangers E peuvent pénétrer dans le réseau d'argent et former une solution solide, dite selon le cas, d'insertion (SSI), par occupation des sites interstitiels, ou de substitution (SSS), par remplacement des atomes d'argent.

1) Calculer la masse volumique de l'argent pur.
2) Déterminer la coordinence et la compacité du réseau cfc.

3) L'insertion, lorsqu'elle se produit, fait intervenir les divers sites cristallographiques.

a) Préciser la nature et le nombre de sites de chaque espèce contenus dans une maille.

b) Évaluer le rayon maximum r_i d'un atome étranger E sphérique se logeant, sans déformation du réseau, au sein de chaque type de sites.

4) L'or, de rayon atomique $R' = 147$ pm, donne une solution solide α avec l'argent.

a) En déduire la nature de cette solution solide α .

b) Exprimer la formule chimique de α en fonction de la fraction molaire x en or.

c) Établir l'expression du paramètre a_x de la solution solide en fonction de x ; cette relation est appelée loi de Végard.

5) Un alliage argent-or, correspondant à une composition particulière de la solution solide α , se caractérise par une fraction massique en or de $w = 0,100$.

a) Calculer la valeur de x correspondante.

b) Déterminer la masse volumique de cet alliage.

(D'après E.N.S.I.E.T.A. P, 1992.)

1) Schéma de la maille : voir le document 9.

Nombre d'atomes d'argent contenus dans la maille :

$$Z = (8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$$

Avec des atomes tangents sur la diagonale de face, le paramètre de maille est :

$$a_{Ag} = 2R\sqrt{2} = 2 \times 144\sqrt{2} = 407 \text{ pm}$$

Masse volumique :

$$\rho = \frac{Z \cdot M_{Ag}}{a_{Ag}^3 \cdot N_A} = \frac{4 \times 108 \times 10^{-3}}{(407 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,02 \times 10^{23}}$$

$$\rho = 1,06 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2) Coordinence déterminée au sein de la séquence

... ABCABC... : Ag / Ag = [12]

Compacité :

$$C = \frac{Z \cdot \frac{4\pi}{3} R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3}{(2R\sqrt{2})^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,740$$

3.a) Les sites O, à coordinence 6, occupent le centre de la maille et les milieux des arêtes :

$$N_O = (1 \times 1) + (12 \times 1/4) = 4 = Z$$

Les sites T, à coordinence 4, se localisent au quart des grandes diagonales : $N_T = (8 \times 1) = 8 = 2Z$.

b) La taille maximale d'un atome E susceptible d'insertion dans un site dépend de la nature de celui-ci :

site octaédrique O : $r_o + R \leq 1/2 a_{Ag}$

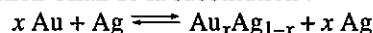
d'après (II.7) : $r_o \leq R(\sqrt{2} - 1) = 59,6 \text{ pm}$

site tétraédrique T : $r_t + R \leq a_{Ag} \frac{\sqrt{3}}{4}$

d'après (II.9) : $r_t \leq R(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1) = 32,4 \text{ pm}$

4.a) Le fait que $R' \gg r_o$ interdit toute insertion d'or dans le réseau F de l'argent. La solution solide correspond donc à une substitution des atomes d'argent par des atomes d'or : elle est de type SSS.

b) Équation-bilan de la substitution :



c) La loi de Végard donne l'expression affine liant le paramètre a_x de la maille, fonction du rayon moyen $\bar{R}$ des atomes, et la composition de la solution solide :

$$a_x = 2\bar{R}\sqrt{2} = 2\sqrt{2} (xR' + (1-x)R)$$

$$= 2\sqrt{2} (147x + 144(1-x)) = 407 + 8,5x \text{ pm}$$

5.a) La fraction massique s'écrit :

$$w = \frac{m_{Au}}{m_{Au} + m_{Ag}} = \frac{x M_{Au}}{x M_{Au} + (1-x) M_{Ag}}$$

$$w = \frac{197x}{197x + 108(1-x)} = \frac{197x}{108 + 89x}$$

ce qui équivaut à : $x = \frac{108w}{197 - 89w}$

A.N. : pour $w = 0,100$, il vient $x = 0,057$.

b) Pour la composition $\text{Au}_{0,057}\text{Ag}_{0,943}$ considérée :

• Masse molaire :

$$M_x = x M_{Au} + (1-x) M_{Ag} = 108 + 89x = 113 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• Paramètre de maille : $a_x = 407 + 8,5x = 408 \text{ pm}$

D'où la masse volumique :

$$\rho_x = \frac{Z \cdot M_x}{a_x^3 \cdot N_A} = \frac{4 \times 113 \cdot 10^{-3}}{(408 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}}$$

$$\rho_x = 1,11 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

3 Structures de corps composés ioniques binaires

3.1. Conditions d'élaboration

Dans les composés ioniques binaires de formule générale C_xA_y , il existe deux éléments différents, l'un à l'état de cation C^{p+} , l'autre à l'état d'anion A^{q-} , chacun avec ses caractéristiques propres. Deux règles simples servent à ériger les édifices cristallins :

Règle 1 : Le cristal est électriquement neutre.

Règle 2 : Les ions les plus petits, de rayon r , viennent occuper les sites interstitiels du réseau-hôte constitué par les ions les plus gros, de rayon R , afin d'être en contact avec ceux-ci.

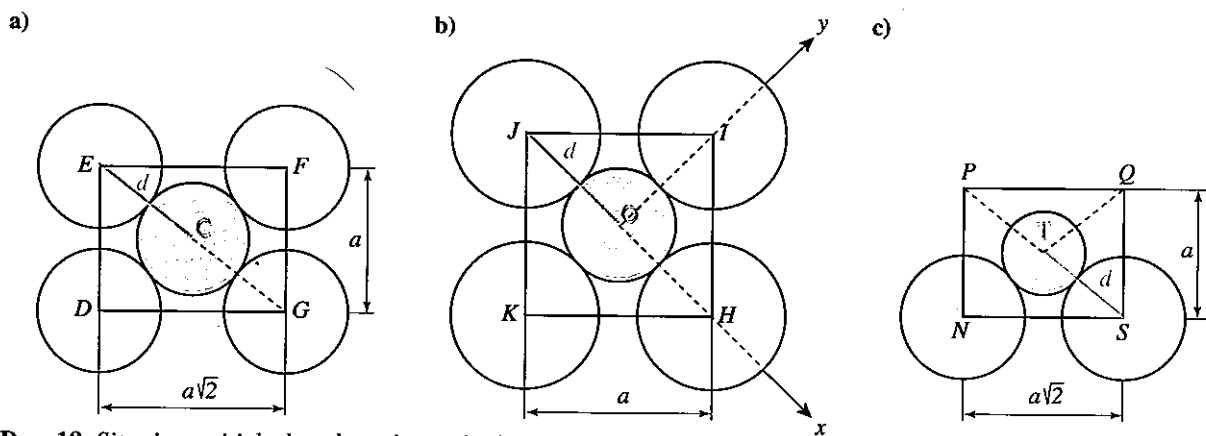
La règle 1 implique que la somme des charges positives doit compenser exactement la somme des charges négatives. Elle justifie l'occupation partielle d'un site cristallographique (cf. ZnS et CaF_2).

La règle 2 découle d'une évidence :

Les forces d'attraction coulombiennes tendent à mettre en contact cations et anions, les forces de répulsion visant en revanche à séparer les espèces de même signe.

Il y a donc contact entre ions de signes contraires et non contact entre ions de même signe, de sorte que, dans un cristal ionique, le réseau-hôte, toujours déformé, n'est jamais un assemblage compact. Dans ces conditions, la plus courte distance interatomique d correspond alors à la somme $R + r$ et non plus à $2R$ comme pour les corps simples.

Les trois schémas du document 18 traduisent les modifications apportées respectivement aux documents 3c, 4b et 5c pour les sites cubique C, octaédrique O et tétraédrique T.



Doc. 18. Sites interstitiels dans les cristaux ioniques :

a) Site C :

Dans le plan diagonal $(1\ 1\ 0)$, il y a contact si : $a\sqrt{3} = 2(R + r)$

il y a non contact si : $a \geq 2R$

d'où : $\frac{r}{R} \geq \sqrt{3} - 1$

b) Site O :

Dans le plan équatorial, il y a contact si : $a\sqrt{2} = 2(R + r)$

il y a non contact si : $a \geq 2R$

d'où : $\frac{r}{R} \geq \sqrt{2} - 1$

c) Site T :

Dans le plan diagonal $(1\ 1\ 0)$, il y a contact si : $a\sqrt{3} = 2(R + r)$

il y a non contact si : $a\sqrt{2} \geq 2R$

d'où : $\frac{r}{R} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$

Le calcul effectué dans chacun de ces cas repose d'une part, sur la tangence entre la sphère de rayon r qui occupe le site interstitiel et celles de rayon R qui en constituent le polyèdre de coordination et, d'autre part, sur la non tangence entre elles des sphères de rayon R . La conclusion est toujours la même : le **rayon r doit être supérieur à la valeur limite trouvée pour le rayon des interstices.**

Par voie de conséquence, la nature du site cristallographique occupé doit respecter les inégalités suivantes qui traduisent le fait qu'un ion ne peut flotter librement dans un édifice d'ions de signe opposé :

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq 1 \quad \text{site cubique} \quad \text{coordinnence : [8]} \quad (\text{II.32})$$

$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1 \quad \text{site octaédrique} \quad \text{coordinnence : [6]} \quad (\text{II.33})$$

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1 \quad \text{site tétraédrique} \quad \text{coordinnence : [4]} \quad (\text{II.34})$$

Un tel résultat modifie donc, pour les composés ioniques (*doc. 19*), le schéma d'occupation des sites, obtenu au *paragraphe 1.4.4.*, pour les corps simples :

coordinnence	site	$\frac{r}{R}$				
		0	$\frac{\sqrt{3}}{2} - 1$ 0,225	$\sqrt{2} - 1$ 0,414	$\sqrt{3} - 1$ 0,732	1,0
8	cubique C				Pref	
6	octaédrique O					
4	tétraédrique T			Pref.		

Doc. 19. Nature des divers sites interstitiels occupés dans les composés ioniques en fonction du rapport r/R . Les zones hachurées correspondent à des valeurs interdites du rapport r/R . Pour un rapport donné, le site interstitiel préférentiel est caractérisé par le symbole Pref.

3.2. Filiation structurale

La description des structures cristallines ci-après repose sur une démarche unique qui est généralisable par la suite à l'identification de structures cristallines inconnues. Les étapes de cette démarche sont, dans l'ordre :

- recherche, dans une table spécialisée, des rayons ioniques des espèces concernées ;
- identification à partir du rapport r/R , de la nature du site cristallographique occupé par les ions les plus petits, en général les cations C^{p+} ;
- détermination du réseau des ions les plus gros, en général les anions A^{q-} ;
- analyse de la structure (symétrie, paramètres, motifs, compacité, coordinences, ...).

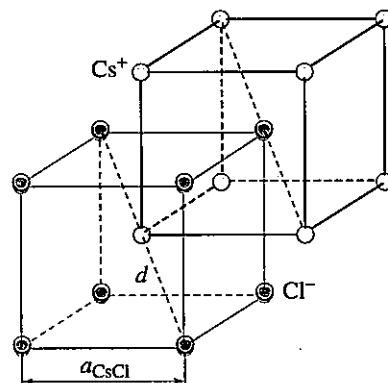
3.2.1. Structure de type chlorure de césium

Le chlorure de césium, de formule CsCl est constitué d'ions césium Cs^+ et d'ions chlorure Cl^- . Avec des rayons ioniques $R(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm} = r$ et $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm} = R$, il ressort que :

$$\frac{r}{R} = \frac{169}{181} = 0,934, \text{ soit } \frac{r}{R} > 0,732$$

Description de la structure

En application de la relation (II.32), les ions Cs^+ occupent des sites cubiques C qui n'existent que dans un réseau cubique simple P. La structure CsCl se décrit alors comme suit (*doc. 20*).



Doc. 20. Structure de type CsCl .

Dans la structure de type CsCl :

- Les ions Cl^- forment un *réseau cubique simple*, ce qui correspond à la présence d'un ion Cl^- par maille.
- Les ions Cs^+ y occupent *tous les sites cubiques C (II.28)* afin d'être en nombre égal pour respecter la condition d'électroneutralité.

Les ions Cs^+ constituent alors un second assemblage cubique simple P, décalé de celui des ions Cl^- par une translation d'une demi-diagonale du cube.

Il y a donc $Z = 1$ motif CsCl dans la maille.

■ Paramètre de maille

La tangence des ions Cs^+ et Cl^- le long de la grande diagonale du cube ($d = a\sqrt{3}/2$) donne une valeur théorique du paramètre de la maille de :

$$a_{\text{CsCl}} = \frac{2\sqrt{3}}{3} \cdot (R + r) = \frac{2\sqrt{3}}{3} \cdot (181 + 169) = 404 \text{ pm}$$

très proche du paramètre réel $a = 412,3 \text{ pm}$ du chlorure de césium. L'écart de 2% entre ces deux valeurs justifie l'emploi du modèle utilisé.

■ Compacité

La compacité C , qui se calcule encore à l'aide de l'équation (II.2), vaut numériquement :

$$C = \frac{1 \cdot \left[\frac{4\pi}{3} R^3 + \frac{4\pi}{3} r^3 \right]}{a_{\text{CsCl}}^3} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{181^3 + 169^3}{404^3} = 0,683$$

Elle est donc supérieure à celle d'une maille cubique simple P (II.27).

■ Coordinence

Deux types de relation sont à envisager :

- La coordinence d'un ion par rapport à un ion identique est celle du réseau P qui décrit les positions individuelles des ions chlorure ou des ions césium (II.26) :

$$\text{Cl}^- / \text{Cl}^- = \text{Cs}^+ / \text{Cs}^+ = [6]^{(*)}$$

- La coordinence d'une espèce par rapport à l'autre est celle d'un site cubique C (II.4) :

$$\text{Cs}^+ / \text{Cl}^- = \text{Cl}^- / \text{Cs}^+ = [8]$$

La structure de type chlorure de césium est celle des halogénures MX de métaux alcalins de grande taille ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) et d'ammonium (le comportement chimique de l'ion NH_4^+ est souvent très proche, à l'état solide, de celui des ions K^+ et Rb^+). Aucun oxyde ni aucun hydruure ne possèdent cette structure.

► Pour s'entraîner : ex. 10, 13 et 15.

3.2.2. Structure de type chlorure de sodium

La variété naturelle du chlorure de sodium NaCl est le sel gemme dans lequel :

$$R(\text{Na}^+) = 97 \text{ pm} = r \text{ et } R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm} = R$$

$$\text{D'où : } \frac{r}{R} = \frac{97}{181} = 0,536$$

$$\text{soit : } 0,414 < \frac{r}{R} < 0,732$$

(*) Cette notation est celle qui est recommandée. La coordinence de CsCl est toutefois écrite dans certains ouvrages sous d'autres formes : 6 / 6, 6 – 6, (6 – 6) ou [6 – 6] ; il en va de même pour les autres structures étudiées dans ce paragraphe 3.2.

■ Description de la structure

Selon la relation (II.33), les ions Na^+ doivent occuper des **sites octaédriques** d'un réseau compact de type **F** ou **H**. Le cristal ayant une symétrie cubique, il en résulte que :

Dans la structure **NaCl** (doc. 21) :

- Les ions chlorure constituent un **réseau F** ; il y a donc 4 ions Cl^- par maille.
- La condition d'électroneutralité impose l'occupation de **tous les sites octaédriques** ($N_O = 4$) par des ions Na^+ . Ces ions forment donc un **second réseau de type F, décalé d'une demi-arête de celui des ions Cl^-** .

Le réseau des ions Na^+ est représenté en traits noirs au document 21a. Il y a donc **$Z = 4$ motifs NaCl** dans la maille.

■ Paramètre de maille

Comme les ions Na^+ et Cl^- sont tangents le long de l'arête du cube, il vient théoriquement :

$$a_{\text{NaCl}} = 2 \cdot (R + r) = 2 \cdot (181 + 97) = 556 \text{ pm}$$

en parfait accord (à 2 % près) avec la valeur expérimentale correspondante, $a = 564,1 \text{ pm}$.

■ Compacité

La compacité C , qui se calcule encore à l'aide de l'équation (II.2), vaut numériquement :

$$C = \frac{4 \cdot \left[\frac{4\pi}{3} R^3 + \frac{4\pi}{3} r^3 \right]}{a_{\text{NaCl}}^3} = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{181^3 + 97^3}{556^3} = 0,667$$

valeur voisine de celle de la structure **CsCl**, mais inférieure à celle obtenue pour un assemblage **cfc F**.

■ Coordination

Deux types de relation sont ici encore à envisager :

- Coordination d'un atome par rapport à lui-même, donc celle du **réseau F** (II.10) :

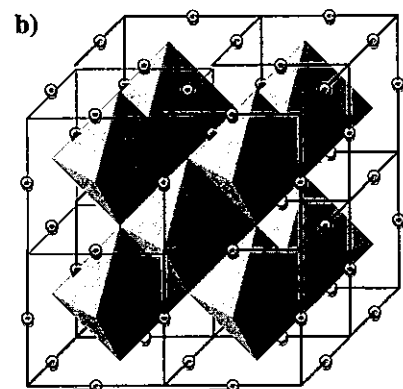
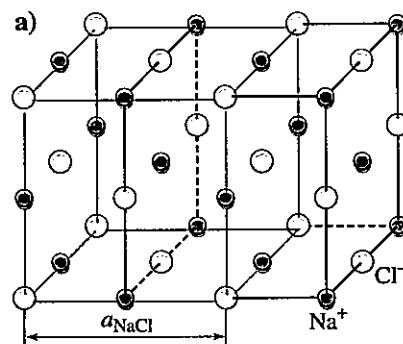
$$\text{Cl}^- / \text{Cl}^- = \text{Na}^+ / \text{Na}^+ = [12]$$

- Coordination d'une espèce par rapport à l'autre, soit celle d'un **site O** (II.6) :

$$\text{Na}^+ / \text{Cl}^- = \text{Cl}^- / \text{Na}^+ = [6]$$

Cette structure est celle des halogénures **MX** de premiers métaux alcalins ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), de tous les hydrures alcalins **MH** ($M = \text{Li} \dots \text{Cs}$) ainsi que celle de nombreux oxydes divalents **MO** ($M = \text{Mg} \dots \text{Ba}, \text{Ti} \dots \text{Ni}, \dots$). C'est une structure classique pour les carbures **MC** ($M = \text{Ti} \dots \text{Th}, \text{V} \dots \text{Th}, \dots$) et les nitrures **MN** ($M = \text{Sc} \dots \text{La}, \text{Ti} \dots \text{Hf}, \dots$) interstitiels des métaux de transition.

► Pour s'entraîner : ex. 11 et 13.



Doc. 21. Structure de type **NaCl** :
a) vue éclatée des réseaux de Cl^- et Na^+ ;
b) représentation des octaèdres totalement inclus dans l'ensemble des huit cubes (les ions du réseau-hôte ne sont pas mentionnés).

3.2.3. Structure de type blende

Le sulfure de zinc **ZnS** présente plusieurs variétés allotropiques ; la **blende** est sa variété cubique. Malgré la faible différence d'électronégativité entre le zinc et le soufre, une description à partir d'ions Zn^{2+} et S^{2-} est encore envisageable ; leurs rayons, $R(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm} = r$ et $R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm} = R$, sont dans un rapport :

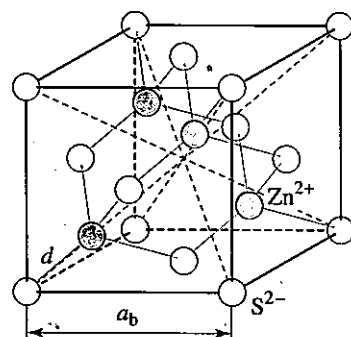
$$\frac{r}{R} = \frac{74}{184} = 0,402, \text{ tel que } 0,225 < \frac{r}{R} < 0,414$$

■ Description de la structure

Selon la relation (II.34), les ions Zn^{2+} occupent des sites tétraédriques d'un réseau compact (donc un assemblage F ou H). Or, le cristal de ZnS blende possède la symétrie cubique. Donc :

Dans la structure de ZnS blende (doc. 22) :

- Les ions sulfure constituent un réseau cubique à faces centrées F, ce qui implique la présence de quatre ions sulfure S^{2-} par maille.
- Pour satisfaire l'électroneutralité du réseau, les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques, soit quatre ions Zn^{2+} par maille.



Doc. 22. Structure de type ZnS.

Il y a donc $Z = 4$ motifs ZnS dans la maille.

La structure, décrite au document 22, ne diffère donc de la structure diamant (doc. 14a), que par l'occupant du site tétraédrique : atome identique à ceux du réseau dans le diamant, ion différent dans la blende.

■ Coordinence

La remarque du paragraphe 2.2.3. s'applique encore ici ; les deux réseaux des ions Zn^{2+} et S^{2-} sont des assemblages cfc, décalés du quart de la grande diagonale. D'où (II.10) :

$$\text{S}^{2-} / \text{S}^{2-} = \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^{2+} = [12]$$

Les ions d'une espèce occupent donc les sites T de l'assemblage F formé par les ions de l'autre (II.8) :

$$\text{Zn}^{2+} / \text{S}^{2-} = \text{S}^{2-} / \text{Zn}^{2+} = [4]$$

■ Paramètre de maille

Les propriétés structurales de la blende sont par conséquent très voisines de celles du diamant. En particulier, le paramètre a_{bl} s'évalue en remplaçant, dans le calcul théorique de l'équation (II.30), le terme $2R$ par la somme $(R + r)$:

$$a_{bl} = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot (R + r) = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot (184 + 74) = 596 \text{ pm}$$

Ce résultat obtenu est cette fois éloigné de la valeur réelle $a = 541,1 \text{ pm}$. Un tel écart, supérieur à 10 %, montre que le modèle ionique utilisé pour la description des composés binaires a atteint ici ses limites.

La blende ne peut donc pas être considérée comme un véritable composé ionique, la différence d'électronégativité entre le zinc et le soufre étant insuffisante pour donner un sens réel au transfert formel de deux électrons du zinc vers le soufre. La liaison Zn - S a donc un caractère covalent marqué. Un tel résultat trouve sa confirmation dans l'examen des angles S - Zn - S. Leur valeur de $109,47^\circ$ s'avère également caractéristique d'une structure tétraédrale des orbitales atomiques du zinc et donc d'une forte covalence de cet élément (une origine prise sur un atome de zinc conduirait de même à une structure tétraédrale des orbitales atomiques du soufre).

La structure blende est souvent celle de composés AB à éléments disposant d'électrons np . Elle caractérise de très nombreux composés tels que SiC...SnSi, GaP...InSb, ZnS...CdTe, CuI...AgI. Dans ces composés, la somme des électrons de valence de A et B, toujours égale à 8, illustre à nouveau l'importance du doublet et de la règle de l'octet (Chimie I PCSI 1^{re} année, chap. 4).

Le carbure de silicium ou carborundum SiC est un matériau très dur utilisé comme abrasif dans l'affûtage des outils en carbure de tungstène.

► Pour s'entraîner : ex. 14.

3.2.4. Structure de type fluorine

La fluorine est le fluorure de calcium naturel. Les rayons ioniques $R(\text{Ca}^{2+}) = 99 \text{ pm} = r$ et $R(\text{F}^-) = 136 \text{ pm} = R$ sont dans un rapport :

$$\frac{r}{R} = \frac{99}{136} = 0,728, \text{ soit } 0,732 \approx \frac{r}{R} < 1.$$

Description de la structure

En application de l'équation (II.32), les ions Ca^{2+} occupent des sites cubiques C. Le seul réseau susceptible de les accueillir est le réseau P, de sorte que la structure fluorine dérive de la structure CsCl.

Avec autant de sites C que d'atomes constituant le réseau (cf. § 2.3.2.) et une formule impliquant deux fois plus d'anions F^- que de cations Ca^{2+} , les ions calcium ne peuvent occuper que la moitié des sites cubiques. Cette occupation est ordonnée, un site sur deux restant inoccupé dans les trois directions de l'espace.

La répétition périodique du réseau oblige alors à avoir un paramètre a_{fl} de la fluorine, double de celui d'une maille de type CsCl (où tous les sites C sont occupés).

La maille de la fluorine peut se décomposer en l'association de huit petits cubes simples d'ions fluorure (doc. 23a), soit un total de huit ions F^- ; quatre de ces cubes sont occupés par les ions Ca^{2+} , qui se trouvent ainsi aux côtes $z = 1/4$ et $z = 3/4$, soit un total de quatre ions Ca^{2+} .

Le nombre de motifs CaF_2 par maille est donc de $Z = 4$.

Paramètre de maille

Il se calcule en écrivant la tangence des deux ions sur le quart de la grande diagonale :

$$a_{\text{fl}} = \frac{4\sqrt{3}}{3} \cdot (R + r) = 543 \text{ pm}$$

à rapprocher de la valeur réelle $a = 546,3 \text{ pm}$.

Coordinance

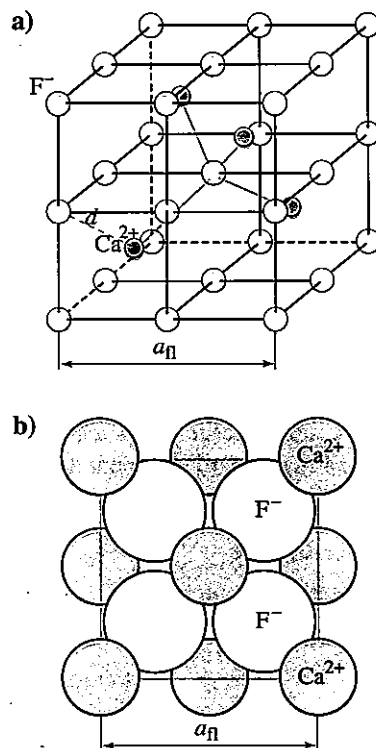
Les coordinances varient ici d'un élément à l'autre, puisque les types de réseaux sont différents :

- Pour les anions entre eux, c'est celle d'un réseau P (II.26) :
 $\text{F}^- / \text{F}^- = [6]$
- Pour les cations entre eux, c'est celle d'un réseau F (II.10) :
 $\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}^{2+} = [12]$
- Pour un cation par rapport aux anions, c'est celle d'un site cubique C (II.4) :
 $\text{Ca}^{2+} / \text{F}^- = [8]$
- Pour un anion par rapport aux cations, c'est celle d'un site tétraédrique (facile à identifier pour l'ion fluorure qui occupe le centre de la maille). D'où (II.8) :

$$\text{F}^- / \text{Ca}^{2+} = [4]$$

La structure fluorine est celle de nombreux fluorures divalents MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Hg}, \text{Cd}$) et de quelques oxydes MO_2 à gros cations tétravalents ($M = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Th}, \text{U}$).

► Pour s'entraîner : ex. 12 et 15.



Doc. 23. Structure de type fluorine avec origine sur un ion :

a) fluorure (modèle éclaté) ;

b) calcium (modèle compact).

En prenant un ion calcium comme origine, la structure fluorine peut se décrire comme un réseau de type cfc d'ions Ca^{2+} dont tous les sites T sont occupés par des ions F^- .

3.3. Conclusion

Dans tous les composés ioniques binaires, de formule générale C_xA_y , qui viennent d'être évoqués, il existe une relation fondamentale entre les coordinences relatives des deux espèces :

$$x \cdot C/A = y \cdot A/C \quad (II.35)$$

Cette relation reposant en fait sur la condition d'électroneutralité, posée comme **règle 1** dans les conditions d'élaboration des structures des composés ioniques décrites au *paragraphe 3.1.*, permet d'évaluer une des coordinences quand l'autre a été déterminée.

Cette propriété s'avère très précieuse pour déterminer les coordinences relatives des espèces dans le cas de structures complexes. C'est aussi la raison pour laquelle, dans la structure de l'oxyde de sodium Na_2O , les ions Na^+ ($r = 97$ pm) occupent les huit sites tétraédriques T d'un réseau F ($Z = 4$) d'ions oxyde O^{2-} ($R = 140$ pm) et non les quatre sites octaédriques O que laisserait prévoir le rapport $r/R = 0,692$ (cf. ex. 20).

Application 2

Les iodures de potassium et de thallium possèdent des structures cubiques dans lesquelles les coordinences des ions K^+ et Tl^+ , de rayons ioniques égaux à 133 et 147 pm, sont respectivement de 6 et 8 par rapport à une même entité.

1) Préciser et décrire le(s) type(s) structural(aux) au(x)quel(s) appartiennent ces iodures.

2) Calculer la valeur approximative du rayon de l'ion I^- dans l'iodure de potassium ($a_{KI} = 706$ pm). En déduire si le réseau des anions est compact ou non.

3) Déterminer la valeur approximative du paramètre a_{TII} de l'iodure de thallium.

4) L'étude par radiocristallographie du monocristal d'iodure de thallium montre que la distance réticulaire correspondant à la famille de plans d'indices de Miller (1 1 0) est de 297 pm.

Calculer la valeur précise du paramètre a_{TII} .

5) Calculer la masse volumique et la compacité de ces deux iodures.

1) Structures dans lesquelles cristallisent les halogénures alcalins MX : type CsCl (doc. 20) ou type NaCl (doc. 21a).

La coordinence cationique M^+ / M^+ vaut 6 dans CsCl et 12 dans NaCl, alors que la coordinence M^+ / X^- vaut 8 dans CsCl et 6 dans NaCl. Les valeurs proposées de 6 et 8 sont donc celles de K^+ / I^- et de Tl^+ / I^- .

D'où une structure de type CsCl pour TII et une structure de type NaCl pour KI.

2.a) Dans KI, ions tangents sur les arêtes :

$$a_{KI} = 2 [R(K^+) + R(I^-)]$$

D'où :

$$R(I^-) = 1/2 a_{KI} - R(K^+) = (706 / 2) - 133 = 220 \text{ pm}$$

b) Paramètre théorique d'un réseau F (II.11) :

$$a_f = 2 R(I^-) \sqrt{2} = 2 \times 220 \sqrt{2} = 622 \text{ pm}$$

Comme $a_f < a_{KI}$, les ions I^- forment un réseau cubique à faces centrées non compact.

3) Ions Tl^+ et I^- tangents sur la grande diagonale du cube :

$$\begin{aligned} a_{TII} &= \frac{2\sqrt{3}}{3} \cdot [R(Tl^+) + R(I^-)] \\ &= \frac{2\sqrt{3}}{3} \cdot (147 + 220) = 424 \text{ pm} \end{aligned}$$

4) Une application directe de la relation (I.6) donne :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

Ce résultat se vérifie en remarquant que la distance réticulaire considérée mesure la distance entre l'origine et le plan DEFG du document 3a.

$$\text{D'où : } a = d \cdot \sqrt{2} = 297 \times \sqrt{2} = 420 \text{ pm}$$

5.a) Pour KI :

• Compacité :

$$C_{KI} = \frac{4 \cdot \left[\frac{4\pi}{3} R(K^+)^3 + \frac{4\pi}{3} R(I^-)^3 \right]}{a_{KI}^3}$$

$$= \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{133^3 + 220^3}{706^3} = 0,619$$

• Masse volumique :

$$\rho_{KI} = \frac{Z \cdot M_{KI}}{a_{KI}^3 \cdot N_A} = \frac{4 \cdot [39,1 + 127] \cdot 10^{-3}}{(706 \cdot 10^{-12})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

$$= 3,14 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

b) Pour TlI :

• Compacité :

$$C_{TlI} = \frac{1 \cdot \left[\frac{4\pi}{3} R(Tl^+)^3 + \frac{4\pi}{3} R(I^-)^3 \right]}{a_{TlI}^3}$$

$$= \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{147^3 + 220^3}{420^3} = 0,782$$

• Masse volumique :

$$\rho_{TlI} = \frac{Z \cdot M_{TlI}}{a_{TlI}^3 \cdot N_A} = \frac{1 \cdot [204 + 127] \cdot 10^{-3}}{(420 \cdot 10^{-12})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

$$= 7,42 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

4 Rayons d'un « atome »

La notion de rayon d'un atome ou d'un ion est revenue à plusieurs reprises dans le cours de Chimie. Précisons les définitions rencontrées.

■ Rayon atomique, R_a

C'est le rayon propre de l'élément défini dans le modèle de l'atome hydrogénoïde. Il s'agit donc en fait du *rayon ρ des O.A. de valence* ; il se calcule au moyen des approximations de Slater (cf. *Chimie I PCSI 1^{re} année, chap. 2 § 5.3.*). À l'inverse de tous les autres rayons, le rayon des O.A. de valence est une grandeur non mesurable puisqu'il est impossible de connaître la position exacte des électrons autour du noyau.

■ Rayon de Van der Waals, R_v

C'est le rayon apparent d'un élément E soumis à des interactions de type intermoléculaires.

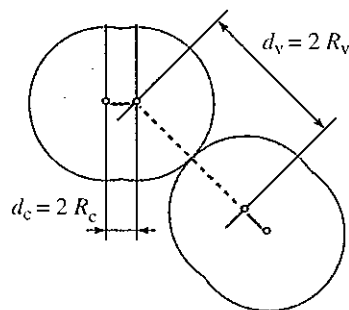
On l'évalue comme égal à la moitié de la plus courte distance d_v (doc. 24) à laquelle peuvent s'approcher les noyaux de deux atomes identiques appartenant à des molécules différentes (gaz nobles à l'état solide, molécules diatomiques homonucléaires identiques venant en contact au cours d'un choc).

■ Rayon covalent, R_c

C'est le rayon apparent d'un atome E engagé dans une liaison covalente. Toujours plus faible que R_v , le rayon R_c mesure la demi-distance d_c (doc. 24) entre les noyaux de deux atomes identiques dont les nuages électroniques s'interpénètrent.

Par définition, le rayon R_c est pris égal à la demi-distance d'équilibre entre deux atomes liés entre eux par une simple liaison covalente : avec des noyaux séparés de 74 pm dans la molécule de dihydrogène, le rayon covalent de l'hydrogène est alors de 37 pm.

Il peut s'évaluer de proche en proche en admettant que la distance intermédiaire d_{AB} entre deux atomes A et B correspond à la somme de leurs rayons covalents.



Doc. 24. Distances de Van der Waals d_v et de covalence d_c d'une molécule diatomique.

■ Rayon métallique, R_m

À l'inverse des deux précédentes, cette notion n'a de sens qu'à l'état solide.

Par définition, le rayon R_m est pris égal à la demi-distance d'équilibre entre les noyaux de deux plus proches voisins d'un cristal métallique.

■ Rayon ionique, R_i

C'est le rayon apparent d'un atome E ayant subi une modification de son cortège électronique.

Bien que la liaison ionique pure soit physiquement impossible (cf. relation de Pauling, chap. 1 § 3.3.), une évaluation des rayons ioniques a pu être réalisée dans quelques cas favorables, comme celui de NaCl, à partir des courbes d'isodensité électronique (cf. chap. 1 doc. 24).

D'une manière générale, on identifie la distance d_{CA} entre les noyaux de deux ions CP^+ et Aq^- à la somme de leurs rayons ioniques, de sorte que si l'un est connu, l'autre le devient. Cette méthode nécessite une référence : par convention, le rayon de l'ion oxyde O^{2-} est fixé à 140 pm. Cette additivité des rayons ioniques n'est toutefois qu'approchée, car ces grandeurs sont sensibles à l'environnement.

Le rayon ionique R_i est, comme le rayon atomique R_a , très sensible à divers paramètres :

• R_i augmente, comme R_a , avec le nombre quantique principal n responsable en premier de la taille du nuage électronique :

élément alcalin M	Li	Na	K	Rb	Cs
R_i (pm) de l'ion M^+	68	97	133	147	169

• R_i diminue, comme R_a , lorsque la charge du noyau augmente. L'évolution des rayons ioniques des ions isoélectroniques du néon explique pourquoi les anions, beaucoup plus gros que les cations, sont très polarisables.

ion	C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
R_i (pm)	260	171	140	136	131 ^(*)	97	66	51	42

(*) La valeur ici prise en compte est celle de R_v du néon.

• R_i diminue aussi lorsque le nombre d'oxydation (n.o.) de l'élément augmente, évolution bien évidemment inexistante pour R_a . La variation la plus spectaculaire s'observe tout naturellement pour l'hydrogène, le rayon ionique de l'ion H^+ étant celui du proton :

n.o.	-I	0	+I
R_i (pm)	154	37 ^(**)	$\sim 10^{-3}$

(**) La valeur ici prise en compte est celle de R_c de l'hydrogène.

■ DÉFINITIONS ET PROPRIÉTÉS

- **Famille cristalline** : Ensemble des solides ayant même structure cristalline et présentant une forte analogie des propriétés physiques et chimiques.
- **Compacité** : Nombre qui mesure le *taux d'occupation réel* de l'espace ($0 < C < 1$).
- **Coordinance** : Nombre de premiers voisins V d'un atome A_i donné.
- **Site cristallographique** : Portion d'espace non occupée d'un réseau cristallin, constitué de sphères S de rayon R .
- **Site interstitiel** : Centre d'un polyèdre de coordination, régulier ou non, ayant pour sommets les centres des premiers voisins du réseau cristallin servant de site cristallographique.
- **Couche compacte** : Association compacte de sphères identiques tangentes dans un plan.
- **Assemblage compact** : Réseau constitué de l'empilement compact de couches compactes. Il en existe deux types, possédant la même coordinance [12] et la même compacité $C = 0,74$. Ce sont :
 - l'assemblage de type hexagonal compact H, à séquence d'empilement ... $AB \dots$, dont les paramètres de la maille élémentaire h_c sont liés par la relation $c_h / a_h \approx 1,633$;
 - l'assemblage de type cubique à faces centrées F, à séquence d'empilement ... $ABC \dots$

■ SITES CRISTALLOGRAPHIQUES

Conditions d'occupation d'un site constitué d'entités de rayon R selon que l'espèce introduite, de rayon r , soit neutre ou chargée :

type de site constitué par des atomes R	coordinance de l'espèce insérée	espèce neutre de rayon $r^{(*)}$	espèce chargée de rayon $r^{(**)}$
cubique C	[8]	$r/R \leq \sqrt{3} - 1$	$\sqrt{3} - 1 \leq r/R \leq 1$
octaédrique O	[6]	$r/R \leq \sqrt{2} - 1$	$\sqrt{2} - 1 \leq r/R \leq \sqrt{3} - 1$
tétraédrique T	[4]	$r/R \leq \sqrt{3}/2 - 1$	$\sqrt{3}/2 - 1 \leq r/R \leq \sqrt{2} - 1$

(*) Dans l'hypothèse de sphères de rayon R tangentes entre elles.

(**) Dans l'hypothèse d'une tangence entre cations C^{p+} et anions A^{q-} .

Comparaison des caractéristiques de divers réseaux métalliques :

<i>réseau</i>	F	H	I
<i>composé type</i>	cui vre	mag nésium	sod ium
<i>maille élémentaire</i>	cfc	hc	cc
<i>schéma de la maille élémentaire</i>	doc. 9	doc. 12b	doc. 13c
<i>nb. Z de motifs</i>	4	2	2
<i>coordinance E / E</i>	[12]	[12]	[8]
<i>compacité C</i>	0,74	0,74	0,68
<i>nb. N_O de sites O</i>	4	2	6 (O')⁽¹⁾
<i>nb. N_T de sites T</i>	8	4	12 (T')⁽¹⁾

(*) Ces sites sont irréguliers.

Caractéristiques des diverses mailles élémentaires :

<i>type structural</i>	CsCl	NaCl	ZnS	CaF ₂
<i>schéma de la maille élémentaire</i>	doc. 20	doc. 21a	doc. 22	doc. 23a
<i>ions A^{q-}</i>	réseau P	réseau F	réseau F	réseau P
<i>ions C^{p+}</i>	sites C	sites O	1/2 sites T	1/2 sites C
<i>nb. ions A^{q-}</i>	1	4	4	8
<i>nb. ions C^{p+}</i>	1	4	4	4
<i>coordinnence A^{q-}/A^{q-}</i>	[6]	[12]	[12]	[6]
<i>coordinnence C^{p+}/C^{p+}</i>	[6]	[12]	[12]	[12]
<i>coordinnence C^{p+}/A^{q-}</i>	[8]	[6]	[4]	[8]
<i>coordinnence A^{q-}/C^{p+}</i>	[8]	[6]	[4]	[4]

Exercices

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS

1 Paramètre de maille et rayon atomique

La masse volumique de l'aluminium, métal qui cristallise dans le système cubique à faces centrées, est :

$$\rho = 2,70 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

- 1) Évaluer le paramètre a_c de la maille de l'aluminium.
- 2) En déduire la valeur de son rayon atomique.

2 Paramètre de maille et masse volumique

Le cobalt, de rayon atomique égal à 125 pm, cristallise dans le système hexagonal compact.

- 1) Déterminer les paramètres a_h et c_h de la maille.
- 2) Vérifier si la masse volumique expérimentale $\rho = 8,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ s'accorde avec les paramètres calculés.

3 Rayon atomique et masse volumique

Le thorium cristallise avec une structure cubique centrée ; le paramètre de la maille est $a = 411 \text{ pm}$.

- 1) Déterminer le rayon atomique du thorium.
- 2) Évaluer sa masse volumique.

4 Identification structurale

Identifier l'élément, de rayon atomique $R = 136 \text{ pm}$, dont le corps simple cristallise avec une structure cubique à faces centrées de densité $d = 22,4$.

5 Rayon atomique et masse volumique

La masse volumique du gadolinium, qui cristallise avec un réseau de type H est $\rho = 7,89 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

- 1) Calculer les paramètres a_h et c_h de sa maille cristalline.
- 2) Déterminer la compacité et la coordinence du gadolinium dans cette structure.

6 Compacité et coordinence cubiques

Le vanadium cristallise avec une structure cubique. Sa densité est de 5,96 ; le rayon atomique est de 133 pm.

- 1) Déterminer le type d'assemblage qui permet la description de son réseau.
- 2) Calculer la compacité et la coordinence du vanadium dans cette structure.

7 Structure du germanium

Le germanium cristallise dans le système de type diamant de paramètre $a = 566 \text{ pm}$.

- 1) Décrire la structure du germanium. En déduire la coordinence d'un atome.
- 2) Calculer le rayon atomique de cet élément.
- 3) Évaluer la compacité de la maille.
- 4) Calculer sa masse volumique.

8 Connaissance du réseau F

La masse volumique du rhodium cristallisé est :

$$\rho = 12,4 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Son réseau cristallin, de type F, se caractérise par un paramètre $a = 380 \text{ pm}$.

- 1) En déduire une valeur approchée de la constante d'Avogadro.
- 2) Calculer la taille maximale r que doit présenter un atome métallique susceptible d'occuper, sans déformation, les sites octaédriques O du réseau.
- 3) Déterminer le gain relatif de compacité qu'occasionnerait, pour l'assemblage F, l'occupation de tous les sites O par des sphères de rayon r .
- 4) Représenter les motifs et les sites interstitiels O dans le plan xOy , dans un plan contenant deux arêtes opposées, puis dans celui qui contient les nœuds (1, 0, 0), (0, 1, 0) et (0, 0, 1). Identifier ces plans par leurs indices de Miller.

9 Structures du carbone

Le carbone présente un comportement cristallographique très variable selon la nature des composés dans lesquels il intervient.

- 1) Le diamant se caractérise par une maille cubique de paramètre $a = 357 \text{ pm}$ (cf. doc. 14).
- Calculer le rayon covalent du carbone.
- 2) Le graphite présente une structure hexagonale caractérisée par un rapport $c/a = 2,72$ (cf. doc. 15).
 - a) Déterminer les paramètres de sa maille si le rayon covalent du carbone restait constant.
 - b) Calculer la valeur réelle du rayon du carbone dans le graphite, le paramètre a étant en réalité de 246 pm. Commenter sa variation.
 - c) Déterminer le nombre de motifs et la compacité du graphite.

10 Chlorure d'ammonium

En-dessous de 184 °C, le chlorure d'ammonium NH_4Cl solide cristallise avec une structure de type CsCl , de paramètre $a = 387 \text{ pm}$.

- 1) Calculer la masse volumique de ce composé.
- 2) Évaluer le rayon ionique de l'ion NH_4^+ supposé sphérique, sachant qu'en coordinence 8 le rayon de l'ion Cl^- est $R = 187 \text{ pm}$.
- 3) En déduire la compacité du chlorure d'ammonium.

11 Oxydes ioniques

Les oxydes de magnésium MgO et de cobalt CoO possèdent des structures cristallines ioniques. Leurs mailles présentent une symétrie cubique.

- 1) Préciser et décrire sommairement le type structural auquel appartiennent ces deux oxydes sachant que la coordinence des ions Mg^{2+} et Co^{2+} est de 6.
- 2) Le paramètre de la maille de l'oxyde de magnésium MgO vaut $a_1 = 420 \text{ pm}$.
Calculer la valeur approximative du rayon de l'ion oxyde O^{2-} , le rayon ionique de l'ion Mg^{2+} étant voisin de 70 pm. En déduire si le réseau anionique est compact ou non.
- 3) Prévoir, avec un rayon ionique de l'ion Co^{2+} égal à 78 pm, la valeur approximative du paramètre a_2 de la maille cristalline de l'oxyde de cobalt.

12 Structure fluorine

Un fluorure de formule M_xF_y , de densité 4,89, cristallise avec une structure de type fluorine de paramètre 620 pm.

- 1) Déterminer le nombre de motifs M_xF_y par maille.
- 2) Calculer la masse molaire de ce composé. Identifier alors le cation M^{p+} .
- 3) Déterminer le rayon ionique de l'ion M^{p+} sachant que celui de l'ion F^- est de 136 pm.

13 Allotropie des halogénures

Le bromure d'ammonium NH_4Br peut cristalliser sous deux formes allotropiques α et β ; la variété α à basse température est caractérisée par une structure cubique de type CsCl , la variété β , à haute température, par une structure de type NaCl et de paramètre $a = 690 \text{ pm}$.

- 1) Calculer, en assimilant l'ion NH_4^+ à une sphère de rayon $R = 150 \text{ pm}$, le rayon de l'ion Br^- dans la variété β .

2) Estimer alors, dans l'hypothèse d'une invariance des rayons ioniques avec la coordinence, une valeur approchée du paramètre cristallin du bromure d'ammonium α .

3) Calculer la valeur exacte de ce paramètre, la masse volumique de $\alpha\text{-NH}_4\text{Br}$ étant de $2,43 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

14 Analogies structurales

Le carborundum SiC cristallise avec une structure de type blende de paramètre $a = 434 \text{ pm}$.

- 1) Décrire la structure du carborundum. En déduire les coordinences relatives des divers atomes.
- 2) Calculer le rayon de l'atome de silicium sachant que l'atome de carbone conserve la valeur qui est la sienne dans le diamant (cf. ex. 9).
- 3) Évaluer la compacité de la maille.
- 4) Calculer sa masse volumique.

15 Relation formule chimique – structure cristalline

Un composé ionique C_xA_y cristallise avec une structure cubique. Il est composé de cations C^{p+} et d'anions A^{q-} , de rayons ioniques respectivement égaux à 100 et 135 pm.

- 1) Indiquer, parmi ceux étudiés en cours, le(s) type(s) de structure possible(s) pour ce composé.
- 2) Préciser la valeur du (des) paramètre(s) de maille correspondant(s).
- 3) Ce composé a une masse molaire de $172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et une masse volumique de $7,13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
Déterminer la structure réelle de ce composé.
- 4) Établir la relation qui doit exister entre les charges p et q . En déduire la nature du composé C_xA_y si l'élément A est l'oxygène.

UTILISATION DES ACQUIS

16 Allotropies dans les métaux de transition

Le titane et le zirconium, métaux de la 4^e colonne de la Classification périodique, existent à l'état solide, sous deux variétés allotropiques, α et β . Sous la pression $p^0 = 1,0 \text{ bar}$, la variété α , de type hexagonal compact, stable pour chaque métal à la température ambiante, se transforme réversiblement vers $T_t = 1150 \text{ K}$, en une variété β , de type cubique centré.

Exercices

1) À température ambiante, les données cristallographiques relatives au zirconium indiquent que $a = 323 \text{ pm}$ et $c = 515 \text{ pm}$.

- Critiquer le caractère compact de cette variété α .
- Évaluer les distances entre deux atomes de zirconium proches voisins, selon qu'ils appartiennent ou non à la même couche. En déduire la coordinnence réelle du zirconium dans cette structure.
- Calculer le rayon R' de la sphère qui conduirait à un assemblage H parfait de même volume unitaire que le réseau du zirconium.

2) Les paramètres a des deux variétés du titane sont égaux à 295 pm pour α et 322 pm pour β .

- Expliquer l'évolution du rayon métallique du titane en passant de α à β .
- Calculer la compacité et la masse volumique des deux variétés du titane.

(D'après E.N.S.I. Chimie P, 1988
et École Polytechnique P', 1988.)

17 Alliages métalliques

Le cuivre et l'euprium cristallisent tous deux avec une maille cubique. À l'état solide, ces métaux peuvent donner un alliage de formule CuEu , lui aussi à symétrie cubique.

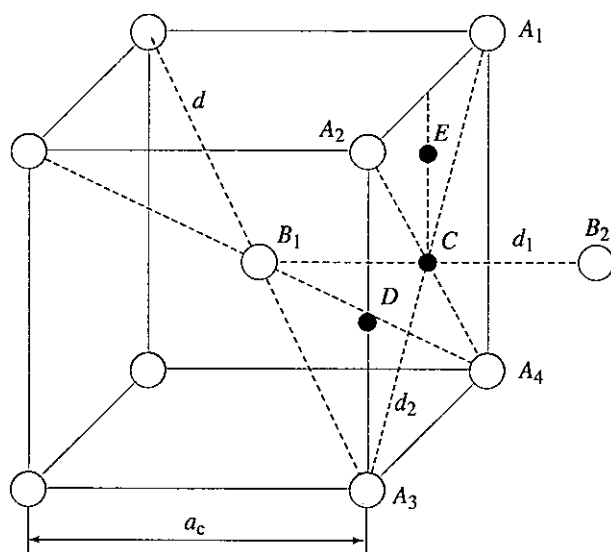
- Calculer les rayons atomiques du cuivre et de l'euprium.
- Déterminer le type structural ionique auquel se rattache l'alliage CuEu .
- Calculer la distance $\text{Cu} - \text{Eu}$. Commenter sa valeur au vu des résultats de la question 1).

	Cu	Eu	CuEu
$10^{-3} \rho (\text{kg.m}^{-3})$	8,92	5,26	8,59
$a (\text{pm})$	362	458	348

18 ** Fer et aciers

Jusqu'à 910°C , le fer, de rayon atomique $R = 125 \text{ pm}$, cristallise avec un réseau cubique centré, connu sous le nom de variété α .

- Décrire la structure du fer- α en précisant sa compacité C et sa coordinnence.
- Calculer son paramètre a et sa masse volumique ρ .
- Au vu des positions des atomes constituant la maille, des sites interstitiels apparaissent sur les faces et les arêtes (points C , D et E) du cube constituant la maille élémentaire (cf. doc. ci-après).
Montrer qu'il s'agit de sites déformés, O' de type octaédrique et T' de type tétraédrique. Les dénombrer.



Visualisation des positions atomiques et des sites cristallographiques dans le fer- α .

4) La ferrite est un acier correspondant à une solution solide de formule FeC_x , obtenue par occupation partielle des sites octaédriques du réseau par des atomes de carbone.

- Déterminer la formule théorique du composé X ayant tous les sites octaédriques occupés.
- Calculer le rayon théorique de l'atome de carbone inséré dans ces aciers en supposant l'invariance des paramètres et la tangence des atomes de Fe et de C. En déduire la compacité théorique de X .
- Le rayon atomique du carbone est en réalité de $r' = 77 \text{ pm}$. Évaluer la composition Y , limite de la solution solide FeC_x , en admettant que sa compacité soit celle calculée pour X et que le réseau ne soit pas déformé.

19 ** Stockage du dihydrogène

Le dihydrogène constitue un combustible de choix dans les propergols destinés aux fusées spatiales. Son stockage va être envisagé ici sous forme atomique, au sein de matériaux divers (métaux et alliages).

- Par action directe de l'hydrogène, le zirconium engendre un hydruure ZrH_x où le métal occupe tous les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées.
 - Calculer en fonction du rayon $R = 160 \text{ pm}$ du zirconium, les rayons r_o et r_t de la sphère maximale pouvant pénétrer, sans déformation, respectivement dans les sites octaédriques O et tétraédriques T du réseau.
 - Le rayon attribué à l'atome d'hydrogène est $r = 37 \text{ pm}$. En déduire le type de sites compatible avec l'encombrement.

c) En réalité, les atomes d'hydrogène se logent dans tous les sites de l'autre type.

Établir alors la formule brute de l'hydrure et citer un exemple de cristal ionique isostructural.

2) L'alliage de titane et de fer de composition TiFe constitue un composé pour lequel les atomes de titane occupent les sites d'un réseau cubique simple de fer, de paramètre $a = 298 \text{ pm}$.

a) Citer le composé ionique type correspondant à cette structure.

b) Dans le composé TiFe, les atomes d'hydrogène viennent occuper tous les sites constitués de quatre atomes de titane et de deux atomes de fer (cf. doc. ex. 18).

Préciser la géométrie d'un tel site. Déterminer la formule de l'hydrure obtenu par saturation de ces sites.

3) L'aptitude au stockage d'un matériau M_i s'exprime par sa capacité volumique d'absorption $C_{va}(M_i)$, définie comme le rapport de la masse d'hydrogène absorbée au volume unitaire du matériau pur.

a) Exprimer $C_{va}(M_i)$ en fonction du volume V_i de la maille et de la quantité n_i d'hydrogène adsorbée.

b) Comparer la capacité volumique d'adsorption théorique des deux matériaux étudiés aux paragraphes 1 et 2.

c) Calculer la masse minimale de matériau solide nécessaire pour produire la même quantité d'hydrogène qu'un réservoir contenant 700 kg de gaz liquéfié. Conclure.

(D'après École Polytechnique P', 1993.)

20* Morphotropie des composés ioniques

La notion de morphotropie traduit le phénomène qui permet d'établir des analogies entre les paramètres cristallins de composés différents. Ainsi, la nature du polyèdre de coordination cationique s'obtient-elle le plus souvent sur la base de considérations purement géométriques. Les valeurs numériques nécessaires à la résolution des questions 2) et 3) sont à prendre dans les tableaux du cours (cf. § 4 : Rayons d'un atome, ou dans l'exercice 21).

1) Dresser le tableau donnant le rapport limite des rayons des sphères A et B pour les coordinences suivantes : 4 (type ZnS) ; 6 (type NaCl) ; 8 (type CsCl).

2) Déterminer l'évolution de la nature du polyèdre cationique dans la série des bromures alcalins, sachant que $R(\text{Br}^-) = 195 \text{ pm}$.

3) Cette même démarche s'applique également lorsqu'un ion M^{n+} est associé à l'ion oxyde O^{2-} .

a) Prévoir la nature du site occupé par un ion M^{n+} isoélectronique du néon dans les oxydes $M_2\text{O}_n$.

b) Proposer une explication au fait que les ions Na^+ occupent des sites T dans l'oxyde Na_2O .

21* Structure antifluorine

Le préfixe anti- est réservé en Cristallochimie aux structures S' dérivées du type structural S qui suit, avec la propriété que les cations occupent strictement dans S' les positions occupées par les anions dans S, et réciproquement. Les oxydes alcalins $M_x\text{O}_y$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) cristallisent tous avec une structure cubique de type anti-fluorine, de paramètres respectivement égaux à 463, 556, 645 et 676 pm.

1) Dédire des caractéristiques de la fluorine, la coordinence de chaque élément vis-à-vis de l'autre.

2) Montrer que la structure anti-fluorine correspond à un empilement de type cubique à faces centrées d'ions oxyde O^{2-} . Préciser la nature et le taux de remplissage des sites occupés par les ions alcalins M^+ .

3) Indiquer si les valeurs des paramètres suffisent pour conclure à un empilement compact d'anions pour ces quatre oxydes.

4) Calculer le rayon de l'ion oxyde dans chacune de ces structures connaissant le rayon des cations alcalins ($\text{Li}^+ = 68$; $\text{Na}^+ = 97$; $\text{K}^+ = 133$; $\text{Rb}^+ = 147 \text{ pm}$).

5) En déduire alors le caractère compact ou non de l'empilement des ions O^{2-} dans ces oxydes.

DU CRISTAL PARFAIT AU CRISTAL RÉEL

Introduction

OBJECTIFS

- Savoir distinguer un métal d'un isolant ou d'un semi-conducteur grâce à la notion de bandes d'énergie.
- Connaître l'existence de défauts dans les solides réels et savoir les identifier.
- Connaître le concept de non-stœchiométrie.
- Savoir décrire un composé non-stœchiométrique et interpréter certaines de ses propriétés en termes d'associations de défauts.

PRÉREQUIS

- Niveaux d'énergie électroniques des orbitales atomiques et des orbitales moléculaires liantes et antiliantes (cf. 1^{re} année).
- Notions de cristallographie (cf. chap. 1) et sites cristallographiques (cf. chap. 2).
- Enthalpie libre d'un système (cf. Thermodynamique chimique PC-PC* chap. 1).

Le cristal parfait, décrit par un réseau tridimensionnel idéal, ne se rencontre jamais dans la nature. À cause de l'agitation thermique, les cristaux réels, même si leur comportement est proche du modèle du cristal parfait, comprennent toujours un certain nombre de défauts, en particulier des défauts ponctuels.

Les défauts se limitent en général à un petit domaine du cristal, volume en dehors duquel les propriétés de symétrie et de structure sont celles du cristal idéal. Leur présence contribue à moduler, de manière plus ou moins importante selon les cas, les propriétés physiques des cristaux, à l'échelle macroscopique.

Après avoir défini la nature des défauts dans les solides, nous donnerons un aperçu de leur influence à l'aide de quelques exemples (conduction électrique dans les solides, existence de composés non-stœchiométriques).

L'interprétation des propriétés de conduction nécessite d'avoir analysé au préalable comment les niveaux d'énergie discrets, d'un atome ou d'une molécule diatomique, se transposent au solide tridimensionnel sous la forme de bandes d'énergie.

Niveaux d'énergie dans les solides

1.1. Problématique

La classification chimique des cristaux, établie au *paragraphe 3.2.* du *chapitre 1*, a montré qu'il existe quatre classes différentes de cristaux. Délaissant ici les cristaux moléculaires, qui ne mettent en jeu que des interactions faibles, et les cristaux ioniques, où toutes les interactions sont de type électrostatique, nous allons examiner l'évolution des niveaux d'énergie électroniques dans les cristaux métalliques et covalents.

Le modèle classique de la liaison métallique la présente comme résultant d'une interaction électrostatique entre des ions positifs et un *gaz d'électrons libres*.

La Mécanique quantique fournit une autre description de la liaison métallique. En considérant que les interactions électrons-noyaux dépendent des fonctions d'onde générales décrites par l'équation de Schrödinger du système, elle a démontré l'**unicité de la liaison chimique**.

L'impossibilité de résoudre exactement l'équation de Schrödinger, déjà largement observée dans le cas de petites molécules (*cf. Chimie organique PC-PC* chap. 1*), rend toutefois illusoire son traitement mathématique à l'échelle d'un cristal comportant une concentration atomique volumique très élevée, de l'ordre de $10^{28} \text{ at. m}^{-3}$ dans le cas de métaux tels que le sodium, le cuivre ou l'argent.

Des méthodes d'approximation sont nécessaires. Une approche simplificatrice consiste alors à étendre, à l'état solide, la **théorie des orbitales moléculaires** développée pour les molécules diatomiques (*cf. Chimie II PCSI chap. 7*).

Ce modèle part du principe que les fonctions d'onde globales découlent de Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques (C.L.O.A.).

L'étude, en première année, des interactions entre deux orbitales atomiques (O.A.), chacune étant fournie par deux atomes différents d'un même élément, a conduit, selon leur nature et leur énergie, à la formation d'orbitales moléculaires (O.M.) liante, antiliante ou non-liante.

Cette étude a également permis de dégager quelques règles utiles pour l'établissement des diagrammes d'orbitales moléculaires : énergies comparables des O.A. qui interagissent (règle 1) pour donner un recouvrement maximum (règle 2), nombre d'O.M. formé toujours égal au nombre d'O.A. présentes (règle 3), position relative des O.M. fonction des énergies des O.A. de départ (règle 4).

Ces résultats sont généralisables à un nombre plus élevé d'atomes, les O.M. étant alors des combinaisons linéaires des O.A. de tous les atomes de la molécule ou du cristal.

1.2. Méthode C.L.O.A. appliquée aux solides

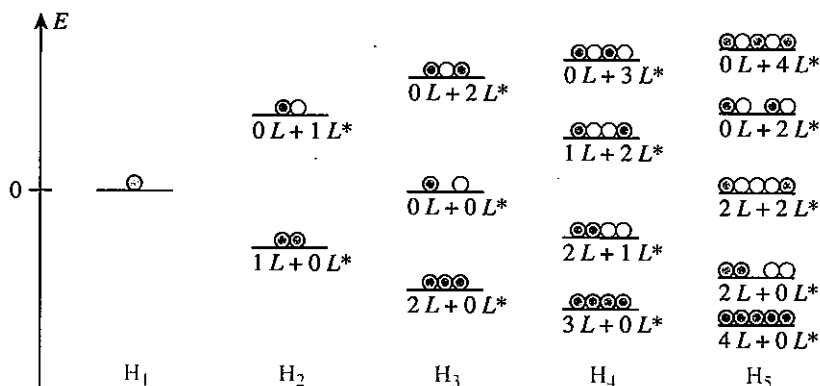
1.2.1. Chaîne linéaire d'atomes identiques

Examinons d'abord ce qui se passe pour une chaîne linéaire constituée de N atomes identiques en prenant, pour simplifier, le cas hypothétique d'atomes d'hydrogène.



Les couplages à envisager associent l'orbitale $1s$ des divers atomes. Parmi eux, les couplages entre premiers voisins, qui associent les O.A. de deux atomes consécutifs sont nettement prépondérants. Ils conduisent à une interaction soit liante, notée ici L , si les deux O.A. sont de même signe, soit antiliante, notée ici L^* , si elles sont de signes opposés.

La mise en jeu d'une O.A. pour chacun des N atomes va engendrer, conformément à la règle 3, la formation de N O.M., chacune de celles-ci correspondant à un nombre déterminé d'interactions liantes L et antiliantes L^* conduisant à des niveaux d'énergie, dégénérés ou non. Le document 1 donne un schéma de répartition de ces niveaux pour $N \leq 5$.



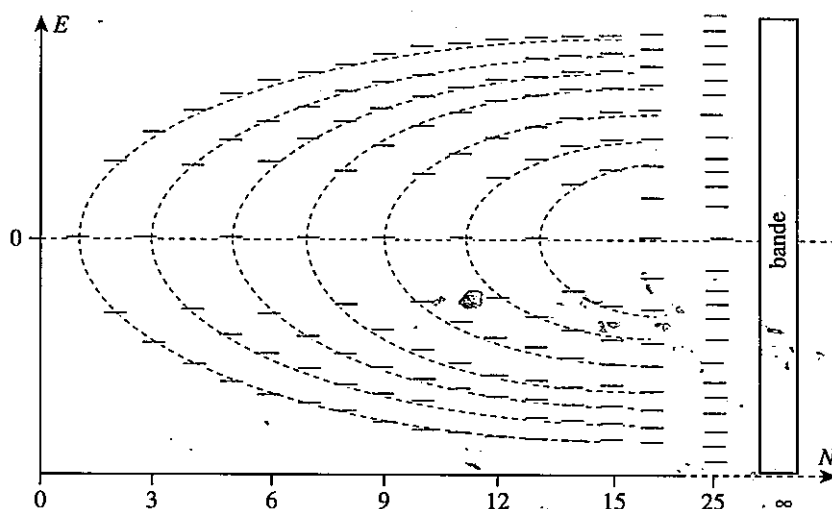
Doc. 1. Orbitales moléculaires formées à partir des orbitales $1s$ des N atomes d'hydrogène associés dans une chaîne linéaire. Conformément au symbolisme conventionnel défini en première année (cf. Chimie II PCSI chap. 7), la partie positive d'une fonction d'onde est schématisée par une surface colorée (ici, verte). Le nombre d'interactions liantes L et antiliantes L^* est précisé pour chaque niveau d'énergie.

D'une manière générale :

- le niveau le plus stable, caractérisé par un recouvrement positif maximum (règle 2), est celui pour lequel les O.A. $1s$ ont le même signe ; il équivaut à $(N-1)L + 0L^*$;
- le niveau le moins stable, caractéristique du recouvrement négatif maximum (règle 2), est celui pour lequel le signe des O.A. $1s$ alterne ; il équivaut à $0L + (N-1)L^*$;
- les $(N-2)$ niveaux restants se placent entre eux ; ils correspondent chacun à une situation intermédiaire équivalant à $(N-1-p)L + qL^*$ ($p \geq q$).

Lorsque la chaîne d'atomes s'allonge, les énergies des niveaux supérieur et inférieur s'écartent légèrement, les interactions entre deuxièmes, troisièmes, ... voisins se surajoutant aux seules interactions entre premiers-voisins prises en compte jusqu'ici. Toutefois, ces interactions à plus longue distance restent faibles et diminuent rapidement avec la distance ; les niveaux inférieur et supérieur tendent alors vers des limites asymptotiques (doc. 2).

Comme le nombre de niveaux est égal à N , l'énergie de séparation moyenne entre deux niveaux consécutifs diminue quand N augmente. De l'ordre de quelques eV dans la molécule de dihydrogène ($d_{H-H} = 74$ pm), elle tombe à 10^{-5} eV si la chaîne atteint un micromètre, c'est-à-dire si N est voisin de 10^4 atomes. L'écart énergétique entre les niveaux devient si faible que leur séparation n'est plus observable (doc. 2) ; l'ensemble des niveaux forme alors une bande d'énergie.



◀ **Doc. 2.** Évolution des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de chaînes linéaires d'atomes d'hydrogène H_n lorsque leur degré d'association se développe à l'infini.

Quand le nombre d'atomes de la chaîne devient très grand, les niveaux d'énergie discrets de l'atome donnent alors naissance à un continuum de niveaux d'énergie, appelé *bande d'énergie*.

Dans le cas de la bande 1s, les énergies du bas et du sommet de la bande correspondent respectivement aux énergies vers lesquelles tendent asymptotiquement les niveaux liant et antiliant de la molécule de dihydrogène (*doc. 2*).

Comme chacun des N niveaux peut contenir 2 électrons (principe de Pauli) et qu'il y a N électrons à placer (un par atome H), la bande serait à demi-remplie par les électrons à l'état fondamental. Leur excitation vers les niveaux vides de la bande ne requiert alors qu'un faible apport d'énergie, d'où la grande liberté de déplacement des électrons dans un tel matériau.

Cette conclusion, qui décrit les propriétés d'un cristal d'hydrogène unidimensionnel, conduit par extension à la justification théorique de l'existence, sous forte pression, de cristaux métalliques de cet élément, situation qui se rencontrerait au centre de Jupiter.

1.2.2. Bandes d'énergie dans les solides

■ L'exemple de la chaîne H_n , modèle unidimensionnel (ou 1D) avec un seul type d'orbitales, constitue le modèle le plus simple pour expliquer la formation des bandes d'énergie.

Sa généralisation aux solides réels doit tenir compte à la fois de l'existence de niveaux autres que le niveau 1s pour les atomes du réseau et du caractère tridimensionnel (ou 3D) de celui-ci. Ce dernier aspect contribuant à compliquer le traitement mathématique d'un problème déjà ardu, on transpose en général directement les résultats du modèle 1D à l'échelle 3D.

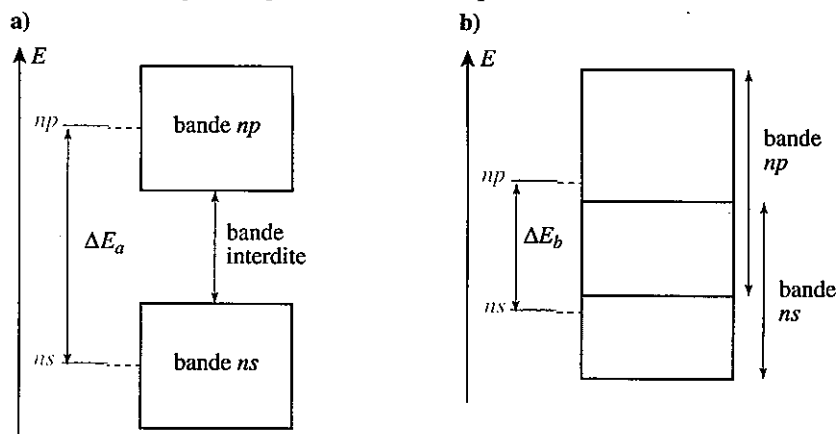
■ Pour un métal comme l'aluminium, de structure électronique $[Ne] 3s^2 3p^1$, l'extension du modèle concerne *a priori* la formation de bandes 1s, 2s, 2p, 3s et 3p. En fait, seules ces deux dernières sont à considérer. En effet, les électrons des orbitales de cœur 1s, 2s et 2p ne sont pratiquement pas affectés par les atomes voisins ; les bandes qu'ils occupent sont alors très étroites et souvent assimilées à un ensemble d'orbitales atomiques localisées.

Seules les orbitales de valence sont à prendre en considération pour établir le schéma de bandes d'un solide.

□ Les interactions entre atomes proches voisins dépendent de la distance interatomique d_i . Les niveaux d'énergie, restés isolés pour $d_i = d_1$, s'élargissent progressivement en bandes permises^(*); ces bandes sont, soit séparées les unes des autres par des bandes interdites, pour $d_i \approx d_2$, soit se recouvrent partiellement, pour $d_i \approx d_3$ (doc. 3).

La largeur des bandes dans les solides est d'autant plus grande que le recouvrement orbital est important, c'est-à-dire que la distance interatomique d_i est courte.

De la différence d'énergie ΔE entre les orbitales atomiques de valence dépend le recouvrement des bandes. Selon le cas, les bandes s et p sont distinctes, car elles sont séparées par une bande d'énergie interdite ou se recouvrent partiellement (doc. 4). Dans le cas des métaux alcalins, par exemple, la différence d'énergie entre les niveaux de valence ns et np est toujours faible de sorte que les bandes se recouvrent.



Doc. 4. Positions relatives des bandes s et p dans un métal selon la différence d'énergie ΔE entre les niveaux atomiques ns et np :

- a) bandes étroites séparées par une bande interdite ;
 b) bandes larges se recouvrant partiellement.

1.2.3. Métaux et isolants

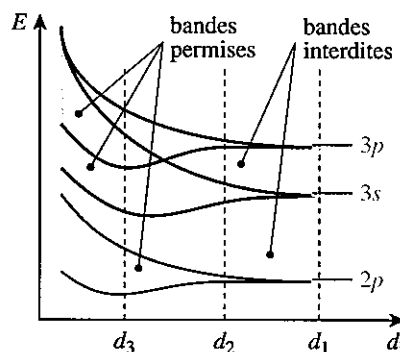
La répartition des électrons dans les bandes d'énergie suit les règles générales de la Mécanique quantique (principe de Pauli, état fondamental). Les électrons disponibles occupent, dans les solides, les niveaux d'énergie croissants, bande par bande, en commençant par la plus basse, chaque orbitale pouvant accueillir deux électrons à spins opposés : $2N$ électrons au maximum peuvent donc occuper une bande formée à partir de N O.A.

Dans le cas général d'un cristal comprenant N atomes, le nombre maximal d'électrons susceptibles d'être accueillis est alors de $2N$ pour une bande ns (1 O.A. par atome), de $6N$ pour une bande np (3 O.A. par atome) et de $10N$ pour une bande $(n-1)d$ (5 O.A. par atome).

Pour l'aluminium, par exemple, où chaque atome possède deux électrons $3s$ et un seul électron $3p$, la bande $3s$ est pleine et la bande $3p$ remplie au sixième, dans l'hypothèse de bandes étroites séparées (doc. 4a) ; les bandes $3d$, $4s$, ... sont en revanche vides. La situation réelle n'est toutefois pas aussi simple par suite du recouvrement des bandes $3s$ et $3p$ (doc. 4b). Seul le nombre x de niveaux occupés est connu ($x = 1,5N$ pour $3N$ électrons).

Dans un solide contenant x atomes disposant chacun de y électrons de valence (soit $N = x \cdot y$ électrons), le nombre de niveaux occupés est toujours au moins égal à $N/2$.

(*) Dans une molécule comportant un nombre déterminé N d'atomes, les états d'énergie sont quantifiés ; toute autre valeur de l'énergie est interdite. Lorsque N croît, l'existence d'un « continuum » autorise des plages de niveaux d'énergie pour le système, d'où la formation de bandes de niveaux permises séparées par des bandes toujours interdites.



Doc. 3. Évolution des niveaux d'énergie dans les solides en fonction de la distance interatomique d_i . Les niveaux atomiques, isolés pour $d_i = d_1$, s'élargissent en bandes permises, séparées par des bandes interdites distinctes, pour $d_i = d_2$, ou partiellement recouvertes, pour $d_i = d_3$.

Le modèle de bandes conduit à une description relativement correcte des propriétés des métaux.

À 0 K, la bande de valence B.V. désigne la dernière bande occupée, partiellement ou totalement, par les N électrons du système ; la bande de conduction B.C. correspond à la première bande permise totalement vide (doc. 5).

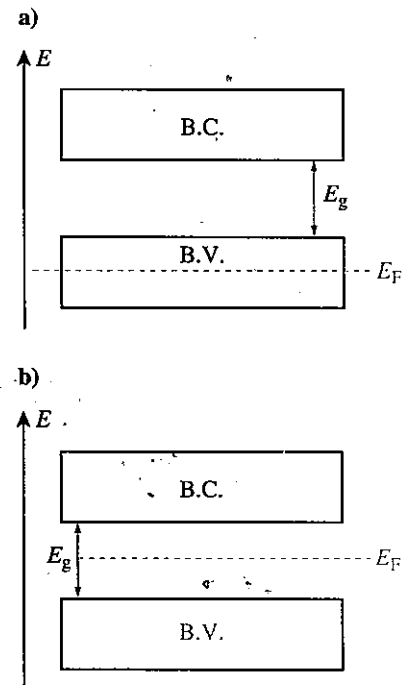
Dans la pratique, B.V. et B.C., séparées par une bande interdite de largeur E_g , sont les seules bandes responsables des propriétés électriques.

De très nombreuses propriétés d'un matériau dépendent de la position de son niveau de Fermi (l'énergie E_F de ce niveau correspond par exemple à l'énergie cinétique des électrons libres dans le modèle du gaz d'électrons).

Le niveau de Fermi E_F d'un matériau se situe à mi-chemin entre le dernier niveau occupé par les électrons et le premier niveau vide, à $T = 0$ K.

Il n'y a alors que deux cas possibles :

- Si la bande de valence est partiellement occupée, le premier niveau vide est lui-aussi dans cette même bande ; le niveau de Fermi tombant dans la bande de valence B.V., le matériau constitue un métal (doc. 5a) ; ses propriétés générales sont celles de la liaison métallique (cf. chap. 1 § 3.2.1.).
- Si la bande de valence est totalement occupée, le premier niveau vide se situe au bas de la bande de conduction B.C., le niveau de Fermi se positionne alors au milieu de la bande interdite et le composé est un isolant (doc. 5b) ; ses propriétés générales sont celles de la liaison covalente (cf. chap. 1 § 3.2.2.).



Doc. 5. Métaux (a) et isolants (b) à 0 K.

1.2.4. Structures de bandes des métaux

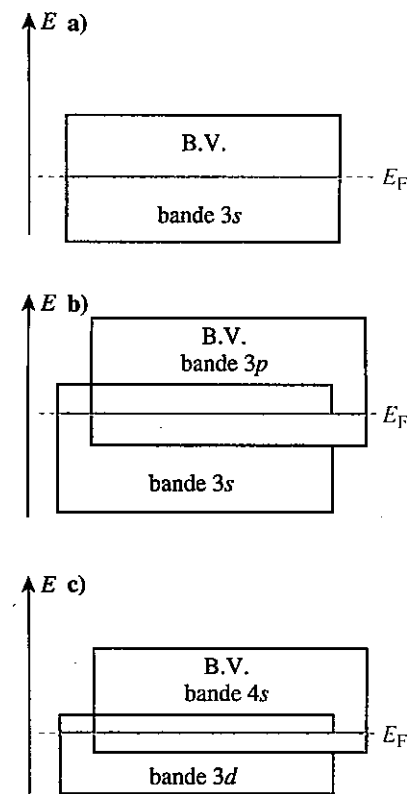
Nous venons de voir qu'un composé est un métal dès que sa bande de valence est incomplètement remplie à 0 K. C'est le cas des éléments des colonnes 1 (alcalins), de configuration [G.N.] $(n+1)s^1$, et 11 (Cu, Ag, Au), de configuration [G.N.] $nd^{10}(n+1)s^1$, qui n'ont à placer qu'un électron par atome dans la bande de valence $(n+1)s$ susceptible d'en contenir deux (doc. 6a).

En revanche, les métaux alcalino-terreux (colonne 2), avec leur configuration [G.N.] $(n+1)s^2$, devraient avoir une bande de valence $(n+1)s$ pleine et une bande de conduction $(n+1)p$ vide, et donc être isolants à 0 K.

Leur comportement métallique, quelle que soit la température, résulte du recouvrement des bandes $(n+1)s$ et $(n+1)p$, de sorte que la bande $(n+1)p$ constitue la véritable bande de valence dans laquelle se situe le niveau de Fermi (doc. 6b).

Les éléments de la première série de transition présentent en général la configuration [Ar] $3d^z 4s^2$. Vu la proximité des niveaux électroniques dans l'atome, les bandes nd et $(n+1)s$ se recouvrent systématiquement.

Il en résulte que les $y = (z+2)$ électrons de valence par atome se répartissent autrement dans le cristal ; des électrons $4s$ viennent en fait occuper la bande $3d$ (doc. 6c).



Doc.6. Position du niveau de Fermi dans quelques métaux : a) Na ; b) Mg ; c) Ni.

L'aimantation permanente ($M_0 = n \cdot \mu_B$), que les métaux ferromagnétiques^(*) possèdent à 0 K, donne par exemple une bonne indication du nombre d'électrons N_1 peuplant la bande 3d ($N_1 = 10 - n$), le reliquat des électrons ($N_2 = n - N_1$) peuplant la bande 4s (doc. 7).

éléments	Fe	Co	Ni
configuration	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
aimantation (en μ_B)	2,22	1,72	0,61
nb. électrons de valence	8	9	10
N_1 électrons 3d	7,78	8,28	9,39
N_2 électrons 4s	0,22	0,72	0,61

Doc. 7. Répartition électronique dans les bandes 3d et 4s des métaux ferromagnétiques de la première série de transition.

1.2.5. Structures de bandes des non-métaux

Le développement des niveaux d'énergie en bandes s'applique aussi aux non-métaux, tels les éléments de la colonne 14 (C, Si, Ge), qui cristallisent avec la structure du diamant (cf. chap. 2 § 2.2.3.).

Le recouvrement des orbitales de valence y est important et conduit, d'après la méthode C.L.O.A., à la formation d'orbitales moléculaires liantes et antiliantes entre atomes. L'infinité de liaisons identiques entre proches voisins d'un cristal élargit les niveaux énergétiques de ces O.M. en bandes d'énergie.

Dans un cristal covalent, l'ensemble des niveaux d'énergie discrets correspondant à une molécule se transforme en bandes d'énergie liantes et antiliantes. Les orbitales de valence des éléments de la colonne 14 (C, Si, Ge) sont de type ns et np . Pour un cristal constitué de N atomes disposant chacun de 4 O.A. de valence (une ns et trois np), il se forme $4N$ O.M. délocalisées sur tout le cristal, dont une moitié constitue l'ensemble des niveaux liants et l'autre celui des niveaux antiliants.

Sans entrer dans le détail, ces deux ensembles sont assimilables à deux bandes d'énergie, une bande liante σ_{sp} et une bande antiliante σ_{sp}^* , renfermant chacune $2N$ niveaux.

La bande liante, capable de recevoir $4N$ électrons, accueille donc tous les électrons de valence du système ; la bande antiliante est en revanche vide. Dernière bande peuplée, la bande σ_{sp} représente la bande valence du cristal ; elle est pleine, de sorte que le carbone diamant, le silicium et le germanium sont des isolants à 0 K (doc. 8a).

■ Nous avons établi, au chapitre 2, les corrélations entre les structures de type diamant et de type blende ZnS, à laquelle se rattachent le carbure de silicium SiC ou l'arséniure de gallium GaAs. Une paire d'atomes carbone-silicium (ou gallium-arsenic) possède 8 électrons comme deux atomes identiques dans la structure diamant.

La structure de bandes de tels composés dérive nécessairement de celle du diamant : elle se présente aussi sous la forme d'une bande liante pleine et d'une bande antiliante vide (doc. 8b).

Il en ira de même pour tous les composés AB de type blende ZnS pour lesquels la somme des électrons de valence de A et B est de 8 : composés III-V^(**) (GaAs, InSb, ...), II-VI (ZnS, CdTe, ...) ou I-VII (CuI).

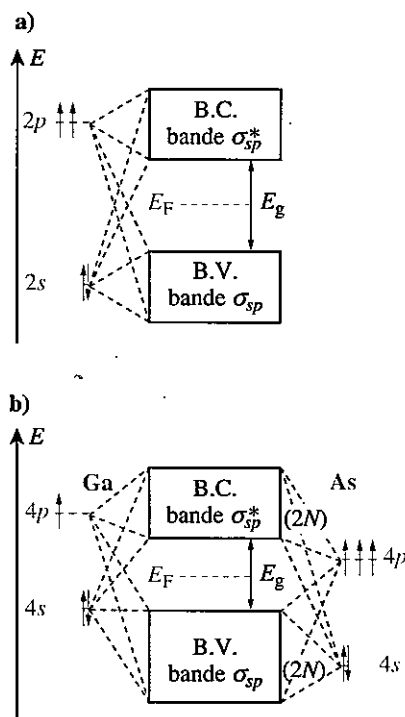
(*) Dans les métaux ferromagnétiques, les propriétés magnétiques résultent de la différence entre les N_α électrons α (de spin $+1/2$), qui remplissent prioritairement, d'après la règle de Hund, les niveaux dégénérés 3d, et les N_β électrons β (de spin $-1/2$). Avec $n = N_\alpha - N_\beta$, il vient :

$$N_1 = N_\alpha + N_\beta = 10 - n$$

Le magnéton de Bohr :

$$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

représente le moment magnétique intrinsèque de l'électron.



Doc. 8. Comparaison des structures de bandes :

- a) du diamant ;
b) de l'arséniure de gallium.

(**) En chiffres romains, et dans l'ordre, le nombre d'électrons de valence de chacun des deux éléments.

Le carbone et le plomb appartiennent tous deux à la colonne 14 et disposent donc de 4 électrons de valence. Or, la variété diamant du premier est un isolant électrique et le second est un métal (à 300 K, leurs conductivités électriques σ sont respectivement de l'ordre de 10^{-11} et 10^6 S.m^{-1}). Cette différence de comportement provient de leur coordinence :

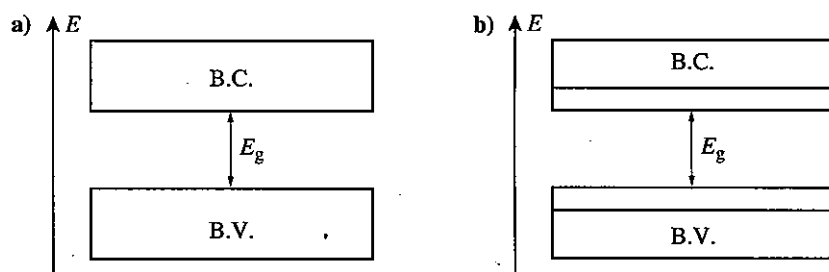
- Les atomes de C, avec leur faible rayon covalent ($R(\text{C}) = 77 \text{ pm}$), possèdent une coordinence de [4] dans le diamant ; les fortes corrélations qui les associent entre eux y provoquent la formation de deux bandes distinctes (doc. 8a).
- Les atomes de Pb, plus gros ($R(\text{Pb}) = 175 \text{ pm}$), cristallisent avec un réseau cfc de coordinence [12] ; ils sont donc nettement moins liés entre eux que leurs homologues du carbone, d'où l'existence d'une bande sp continue (doc. 9).

Un autre cas intéressant est celui du carbone graphite où l'assemblage des atomes constitue la généralisation, à l'infini dans un feuillet, de cycles plans proches du cycle benzénique.

Le raisonnement utilisé pour le diamant s'applique aussi au graphite. Comme chaque atome de carbone engage 3 O.A. $2s$ ou $2p$ dans des liaisons σ et 1 O.A. $2p$ dans une liaison π , la structure de bandes comprendra deux bandes liantes, σ (à 1,5 N niveaux) et π (à 0,5 N niveaux), et les bandes antiliantes σ^* et π^* correspondantes (doc. 10).

Les 4 N électrons du système viennent alors saturer les deux bandes liantes qui sont pleines, de sorte que le graphite est isolant à 0 K. La bande π est ainsi la bande de valence, la bande π^* constituant la bande de conduction.

Les composés solides covalents peuvent se caractériser par la largeur de bande interdite E_g qui sépare le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Sa valeur est importante pour les propriétés du matériau, car une excitation externe (agitation thermique, irradiation lumineuse) permet aux électrons de migrer de la bande de valence vers la bande de conduction (doc. 11).

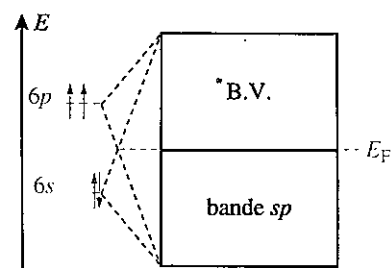


Doc. 11. Occupation des bandes d'énergie d'un semi-conducteur intrinsèque : a) en l'absence d'excitation ; b) en présence d'irradiation d'énergie suffisante.

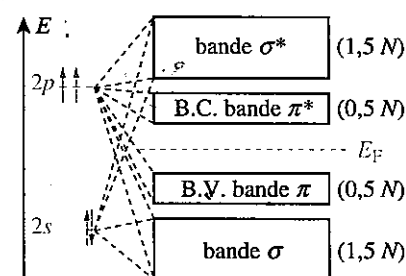
La conduction électrique se traduit par le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

L'électroneutralité du réseau impose alors la présence de trous, de charge positive $p = +e = +1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, dans la bande de valence.

Ainsi, la conduction relativement importante observée dans le graphite^(*) est attribuée au fait que la largeur de la bande interdite qui sépare les bandes π et π^* à 0 K est très faible (certains auteurs la considèrent même comme nulle), de sorte que l'agitation thermique est suffisante, même à des températures très basses, pour vaincre cette barrière d'énergie.



Doc. 9. Structure de bandes du plomb, métal de la colonne 14.



Doc. 10. Structure de bandes du graphite, semi-conducteur de la colonne 14.

(*) La conductivité électrique du graphite, de l'ordre de 10^4 S.m^{-1} à 300 K, présente une très forte anisotropie, la conduction étant conséquente parallèlement au plan des feuillets et faible perpendiculairement ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 200$).

De même, l'émission d'un courant électrique induit, ou *photoconduction*, apparaît dans un matériau semi-conducteur si sa largeur de bande interdite E_g est inférieure à l'énergie W du rayonnement électromagnétique ($W \in [1,65 ; 3,1 \text{ eV}]$ pour la lumière visible).

□ La facilité de créer une paire électron-trou dépend de la valeur de E_g (doc. 12). Ainsi, avec $E_g = 1,11 \text{ eV}$, le silicium constitue l'exemple type d'un semi-conducteur intrinsèque moyen, alors qu'avec $E_g = 5,21 \text{ eV}$, le diamant est l'exemple parfait d'un matériau isolant.

D'où, en conclusion :

Selon la largeur de leur bande interdite, les composés solides covalents se séparent en groupes : les *diélectriques* (avec $E_g > 3 \text{ eV}$ environ) et les *semi-conducteurs intrinsèques* (avec $E_g < 3 \text{ eV}$), où une excitation par la lumière visible suffit à induire une photoconduction.

composé	E_g (en eV)	composé	E_g (en eV)
C	5,21	CdTe	1,51
BN	4,62	GaAs	1,43
ZnSe	2,72	Si	1,11
CdS	2,54	Ge	0,66
GaP	2,27	InAs	0,36
Se	1,90	Te	0,33
CdSe	1,73	InSb	0,18

Doc. 12. Largeurs de bande interdite de quelques semi-conducteurs usuels.

Application 1

Les largeurs de bande interdite E_g du diamant, du silicium, du germanium et de l'arséniure de gallium sont rassemblées au document 12.

Déterminer la longueur d'onde maximale que doit présenter une radiation électromagnétique pour exciter, dans chacun de ces matériaux, les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Pour observer une excitation électronique dans un matériau semi-conducteur S , il faut que l'énergie ΔE_B , associée à la radiation lumineuse de longueur d'onde λ_B par la relation de Planck, soit au moins égale à la largeur de sa bande interdite $E_{g,B}$.

En exprimant toutes les énergies en joules, il vient :

$$\Delta E_B = \frac{h \cdot c}{\lambda_B} \geq e \cdot E_{g,B}$$

soit :

$$\begin{aligned} \lambda_B &\leq \frac{h \cdot c}{e \cdot E_{g,B}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8}{1,60 \cdot 10^{-19} \cdot E_{g,B}} \\ &= \frac{1,24 \cdot 10^{-6}}{E_{g,B}} \text{ (en m)} = \frac{1243}{E_{g,B}} \text{ (en nm)} \end{aligned}$$

matériau	C	Si	Ge	GaAs
E_g (en eV)	5,21	1,15	0,66	1,53
λ_B (en nm)	239	1 081	1 883	812

► Pour s'entraîner : ex. 1.

2 Défauts dans les solides

2.1. Classement des défauts

La grande majorité des matériaux solides (ex. : minéraux des roches, métaux) sont cristallisés et formés de *grains* (ou microcristaux) plus ou moins gros et contenant des impuretés. La régularité parfaite d'un cristal tridimensionnel est alors rompue ; tout facteur responsable de cette interruption est désigné sous le nom générique de **défaut**.

La présence de défauts s'avère déterminante pour un cristal dans la mesure où ils affectent, plus ou moins selon leur nature et leur concentration, de nombreuses propriétés macroscopiques des cristaux.

Les propriétés physico-chimiques des cristaux se groupent en effet en deux catégories :

■ Propriétés intrinsèques

Elles sont fonction de la structure et de la symétrie du cristal. Si la plupart d'entre elles (biréfringence, élasticité, ferroélectricité, piézo-électricité, permittivité relative) ne dépendent que des paramètres cristallins, d'autres (conductions thermique et électrique des métaux, masse volumique, susceptibilité magnétique) sont souvent perturbées par la présence de défauts.

■ Propriétés extrinsèques

Elles découlent de la présence des défauts cristallins. Citons, à titre d'exemple, certaines propriétés chimiques (réactions à l'état solide), électriques (dopage et conduction des isolants et des semi-conducteurs), mécaniques (comportement sous contrainte, diffusion dans les solides) ou optiques (centres colorés, luminescence, photoconduction).

Les défauts se limitent en général à une portion bien déterminée de l'espace hors de laquelle les propriétés intrinsèques du cristal restent intactes. La taille du volume sur lequel les propriétés intrinsèques du cristal sont perturbées définit la classe du défaut^(*) :

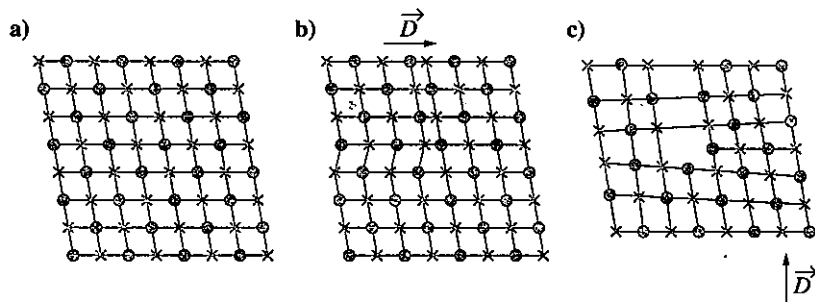
(*) On définit les défauts à n dimensions avec $n = 0, 1, 2$ ou 3 , qu'on note respectivement à 0D, à 1D, à 2D et à 3D.

■ Défauts ponctuels (ou à 0D)

Ces défauts sont, selon le cas, de *type atomique* (lacune, atome interstitiel, impureté), de *type électronique* (électrons, trous) ou leurs associations. Ces défauts, étudiés au *paragraphe 2.2.*, s'avèrent de loin les plus importants tant en nombre que par leurs conséquences ; ils perturbent le réseau sur quelques distances interatomiques (de 200 à 600 pm).

■ Défauts monodimensionnels (ou à 1D)

Il s'agit essentiellement des *dislocations* qui résultent d'une déformation mécanique du cristal dans une direction donnée. Elles s'étendent en général sur quelques mailles (jusqu'à 3 nm environ). Ainsi, dans un cristal cubique à faces centrées (*doc. 13a*), la faute d'empilement peut entraîner un glissement des atomes parallèlement (*doc. 13b*) ou perpendiculairement au vecteur de déformation $\vec{D}$ (*doc. 13c*).



◀ **Doc. 13.** Effet d'une dislocation dans un cristal de structure cfc :

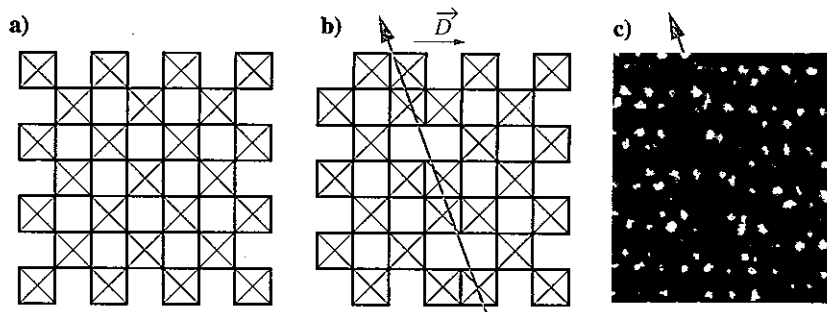
- a) empilement normal ;
- b) glissement parallèle ;
- c) perpendiculaire à la déformation.

■ Défauts bidimensionnels (ou à 2D)

Ces défauts de surface concernent essentiellement les *jointes de grains* et les *plans de cisaillement*.

Les *jointes de grains* représentent les interstices compris entre les microcristaux adjacents d'un matériau. La taille de ces microcristaux (ou grains) varie considérablement d'un échantillon à l'autre (souvent inférieure au micromètre, elle approche le mètre cube pour quelques cristaux de quartz ou de gypse (Muséum d'histoire naturelle de Paris), d'où le rôle souvent important de leurs zones de contact.

Les plans de cisaillement résultent de l'extension d'une dislocation sur une très grande distance, ce qui engendre un réarrangement par glissement des deux parties l'une par rapport à l'autre. Ainsi, par suite d'un cisaillement parallèle au vecteur $\vec{M}$ (doc. 14a), un assemblage d'octaèdres oxygénés à sommets communs se transforme en un assemblage d'octaèdres oxygénés à arêtes communes (doc. 14b). De telles perturbations, visibles en microscopie électronique, s'avèrent très fréquentes dans les oxydes supérieurs des éléments de transition, le cisaillement provoquant une réduction partielle du degré d'oxydation du cation.



Doc. 14. Assemblages d'octaèdres oxygénés dans un oxyde de transition $M_2^{n+}O_n$:

- a) assemblage normal à sommets communs ;
- b) groupements à arêtes communes après un cisaillement ;
- c) visualisation par microscopie électronique ($La_{2-x}Sr_xCuO_4$).

☐ Défauts de cœur (ou à 3D)

Ces défauts sont principalement dus aux vibrations de réseau, aux contraintes élastiques ou à des perturbations de la phase solide (précipités, composés polyphasés).

2.2. Défauts ponctuels

2.2.1. Justification thermodynamique de leur existence

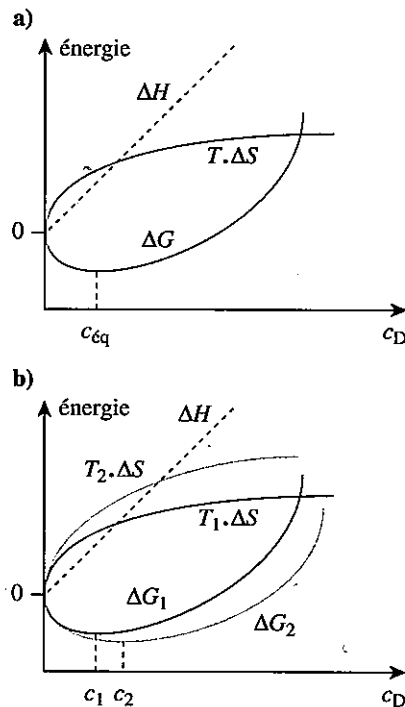
L'enthalpie libre, $G = H - T \cdot S$, d'un cristal dépend à la fois de son enthalpie et son entropie.

La création de défauts ponctuels dans un réseau cristallin parfait provoque un désordre interne dans le cristal. L'entropie étant une mesure de ce désordre, l'entropie $S_{\text{réel}}$ d'un cristal présentant des défauts est toujours supérieure à celle S_{parfait} du cristal parfait, de sorte que les défauts abaissent le terme entropique de l'enthalpie libre G . En revanche, la création d'un défaut est généralement endothermique, ce qui tend à augmenter G .

Les deux phénomènes se compensent partiellement en fonction de la concentration c_D en défauts : la fonction $\Delta G = G_{\text{réel}} - G_{\text{parfait}} = f(c_D)$ passant toujours par un minimum pour une valeur non nulle de c_D (doc. 15a). Cette valeur représente la concentration d'équilibre c_{eq} vers laquelle évolue naturellement le cristal. Si la température augmente, ce minimum de ΔG se déplace vers les valeurs croissantes de c_D (doc. 15b).

D'où :

Tout cristal a une tendance naturelle à acquérir des défauts ponctuels. À une température et sous une pression donnée, la concentration c_D en défauts d'un cristal à l'équilibre est celle qui rend l'enthalpie libre du cristal minimale ; c_D augmente quand T augmente.



Doc. 15. Variation des grandeurs ΔH , $T \cdot \Delta S$ et ΔG d'un cristal en fonction de la concentration en défauts c_D avec $\Delta X = X_{\text{réel}} - X_{\text{parfait}}$:
a) à température constante T ;
b) à deux températures T_1 et T_2 ($T_1 < T_2$).

2.2.2. Défauts élémentaires

La structure d'un cristal donné s'interprète en général, comme cela a été vu au paragraphe 3 du chapitre 2 pour les composés ioniques de type M_pX_q , par l'occupation de sites cristallographiques particuliers du réseau d'une espèce^(*) par une autre. Le problème est cependant plus simple pour les métaux pour lesquels il suffit de préciser la nature du réseau (système cristallin, mode de Bravais).

La connaissance de la structure cristalline revient donc à préciser les positions occupées par les divers atomes du cristal.

(*) Dans cette partie, sauf contre-indication spécifique, la notion d'espèce doit être prise dans son acception la plus large : elle concerne aussi bien des particules neutres (atomes le plus souvent, molécules parfois) que chargées (cations, anions).

La position normale d'une espèce E est, par convention, celle qui répond strictement aux considérations structurales (nœud, site cristallographique, ...). Toute autre position occupée par E , ou la présence d'une espèce E' différente de E , est un défaut de réseau.

Ainsi, les défauts ponctuels les plus simples apparaissent pour les métaux (doc. 16) pour lesquels on distingue :

- la **lacune** (doc. 16a), lorsque l'espèce E considérée est absente d'un site qu'elle devrait normalement occuper dans le réseau cristallin ; un tel défaut porte le nom de **défaut de Schottky** ;
- le **défaut interstitiel** ou (tout simplement) l'**interstitiel** (doc. 16b), qui résulte de l'occupation par l'espèce E d'une position anormale^(**) pour elle dans le réseau ; ce défaut porte le nom de **défaut de Frenkel** ;
- l'**impureté** constituée d'une espèce étrangère E' venant soit remplacer l'espèce E quelque part dans son réseau (doc. 16c), soit se placer en position interstitielle dans celui-ci ; ce dernier cas est parfois dénommé **défaut d'anti-Schottky**.

Des associations de défauts identiques sont également envisageables ; elles aboutissent à la formation de groupements atomiques (ou *clusters*) caractérisés par la présence soit de dilacunes, trilacunes, ..., soit d'insertions multiples, dans des positions localisées de part et d'autre d'une même position normale. Cet aspect ne sera pas développé ici, mais sera mis en évidence dans l'Application 3.

La présence d'un défaut provoque toujours une distorsion locale du réseau, les atomes voisins se déplaçant quelque peu. Le volume de la maille élémentaire qui renferme le défaut varie par rapport à celui d'une maille de cristal parfait : il diminue de quelques pour cent, dans le cas de lacune, et augmente jusqu'à vingt pour cent, dans celui d'interstitiel.

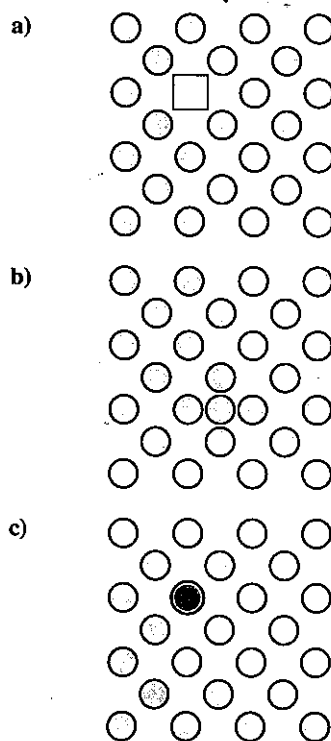
De même, l'introduction d'une impureté E' provoque, d'après la loi de Végard^(***), une variation du volume en relation directe avec la taille des espèces E et E' . À cette réserve près, nous ne ferons aucune différence entre l'espèce E et l'impureté E' .

Dans les composés, les réactions qui mettent en jeu les défauts impliquent le respect de quelques règles simples qui découlent principalement de la conservation de la masse et de la conservation de la matière, comme nous le verrons au paragraphe 2.3.

2.2.3. Notation générale des défauts dans un composé

Afin de décrire les défauts ponctuels et d'exprimer leur formation au moyen d'équations, il est nécessaire de disposer d'un système de notations. Pour respecter au maximum les recommandations de l'I.U.P.A.C., nous proposons ici une approche simplifiée du **modèle de Kröger-Vink**, dans lequel le type d'impureté est représenté par une majuscule et le site occupé est indiqué en indice.

(**) La nature des positions interstitielles dépend de la structure du cristal (sites octaédriques O et tétraédriques T pour un métal de structure cfc, uniquement les sites T, pour un cristal de type NaCl, ou les sites O, pour un cristal de type ZnS).



Doc. 16. Défauts élémentaires dans un métal : a) défaut de Schottky ; b) défaut de Frenkel ; c) impureté.

(***) La loi de Végard exprime le fait que les paramètres cristallins d'une solution solide de type $A_{1-x}B_x$ varient linéairement avec le taux de substitution x de A par B. Un exemple en a été donné à l'Application 1 du chapitre 2.

Les espèces potentiellement présentes dans le réseau cristallin d'un composé de formule générale M_pX_q sont indiquées, à titre d'exemple, avec leur symbolisme propre (doc. 17).

Dans un cristal ionique, cations et anions possèdent, au moins formellement, un degré d'oxydation défini.

Ainsi, dans un composé M_xX_y , les anions en position normale dans le réseau sont, par exemple, affectés de la charge $-z'$ et les cations en sites normaux de la charge $+z$, de sorte que la charge résultante du cristal est nulle.

Les défauts ponctuels qui se forment dans les composés sont, selon les cas, neutres ou chargés. Au cours de réactions entre défauts, il est souvent commode de ne considérer que l'écart de leur charge et celle du cristal parfait, variation qui définit la charge effective du défaut.

Elle se détermine en comparant l'état d'oxydation du défaut au niveau de référence que constitue le cristal parfait.

Un défaut est neutre si, placé dans une position donnée, il possède strictement la charge électrique du cristal parfait en ce lieu. Sa charge effective, alors nulle, se schématise par un astérisque placé en exposant du symbole du site. Dans le cas contraire :

Le défaut est chargé :

- s'il y a eu oxydation en ce lieu par rapport au cristal parfait, le défaut dispose d'une charge effective positive égale au nombre d'électrons perdus par le site ;
- s'il y a eu réduction en ce lieu par rapport au cristal parfait, le défaut dispose d'une charge effective négative égale au nombre d'électrons gagnés par le site.

L'indication de la charge se représente en portant en exposant du symbole du site autant de points que le site a perdu d'électrons (ou autant de primes qu'il a gagné).

Pour un oxyde MO , les défauts les plus fréquents sont rassemblés au document 18.

2.2.4. Création de défauts

Les réactions qui mettent en jeu les défauts impliquent le respect de trois règles simples :

Règle 1 : Une réaction associant des défauts peut modifier le nombre de sites occupés.

L'équation-bilan doit donc inclure la possibilité de création et/ou de destruction de site. Toutefois, aucun site n'est créé lors de la formation de défauts électroniques.

Règle 2 : Lors de la formation de défauts, la masse du matériau se conserve.

En conséquence, le nombre d'atomes inclus dans la réaction de création de défauts reste invariant. Les lacunes, qui ne représentent que des sites vides, ont une masse nulle. Les défauts électroniques n'affectent aucunement la conservation de la masse.

réseau	symbole	nature de l'espèce
normal	M_M	ion métallique M dans son site
	X_X	ion non-métallique X dans son site
défauts usuels	V_M	lacune d'ion métallique M
	V_X	lacune d'ion non-métallique X
	M_i	ion métallique M en interstitiel
	X_i	ion non-métallique X en interstitiel
	M_X	ion métallique M en site X
	X_M	ion non-métallique X en site M

Doc. 17. Représentation schématique des espèces potentiellement présentes dans un composé M_pX_q .

Dans ce type de notation, où les lettres M et X représentent les deux espèces constituant le réseau, la lettre V est relative à une lacune (ou vacance) et l'indice i indique une position interstitielle.

symbole	site	espèce	charge
O_O^{2-}	réseau anionique	ion normal O^{2-}	-
M_M^{2+}	réseau cationique	ion normal M^{2+}	-
M_M^{3+}	réseau cationique	impureté ion M^{3+}	+ 1
M_M^+	réseau cationique	impureté ion M^+	- 1
M_i^*	interstitiel	atome M	0
M_i^{2+}	interstitiel	ion M^{2+}	+ 2
V_O^*	lacune	atome O absent	0
V_O^{oo}	lacune	ion O^{2-} absent	+ 2
V_M^*	lacune	atome M absent	0
$V_M^{''}$	lacune	ion M^{2+} absent	- 2

Doc. 18. Charges des espèces normales et des défauts réels dans un oxyde MO . Le terme de normal qualifie strictement une espèce chimique constitutive du composé considéré occupant sa position naturelle dans le cristal.

Règle 3 : La neutralité électrique impose que la charge totale soit la même avant et après la formation des défauts.

Ce principe d'électroneutralité permet d'écrire les équilibres entre défauts et d'évaluer leur concentration dans un cristal. Il corréle aussi les défauts ponctuels aux défauts électroniques (électrons et trous présents dans le cristal) responsables des propriétés de conduction du matériau (cf. § 4.1).

2.3. Défauts dans un composé stœchiométrique

2.3.1. Identification des types de défauts

Les structures de composés stœchiométriques impliquent l'existence en nombre égal de charges positives et négatives. Si un défaut ponctuel chargé se forme dans un composé stœchiométrique de composition nominale MX , il existe nécessairement un défaut de charge opposée pour maintenir la neutralité du réseau. Parmi tous les défauts de structure^(*), susceptibles d'induire un désordre atomique interne dans un composé stœchiométrique, seuls deux d'entre eux, les défauts de Schottky et les défauts de Frenkel, sont présents en quantité notable dans les halogénures alcalins (doc. 19a) et les oxydes bivalents des métaux de transition.

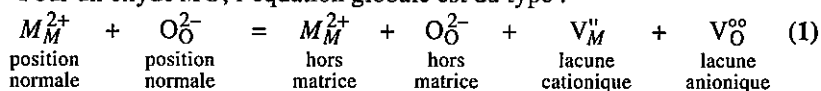
2.3.2. Défauts de Schottky

Les défauts de Schottky correspondent à la présence de lacunes cationiques V_M et/ou anioniques V_X au sein de l'édifice cristallin ou *matrice*. Leur création dans un composé de type AB requiert donc le transfert vers l'extérieur d'une paire cation-anion en position normale dans le réseau.

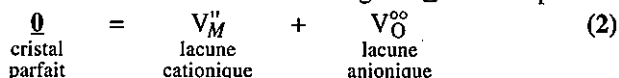
En réalité, ces lacunes se forment à la surface du matériau, puis diffusent dans le cristal tout entier où elles sont finalement distribuées statistiquement (doc. 19). Pour écrire l'équation de leur formation, il suffit de considérer l'état initial et l'état final.

En partant d'une paire cation-anion, il faut admettre que la formation de la paire de Schottky provoque la création de deux nouveaux sites.

■ Pour un oxyde MO , l'équation globale est du type :

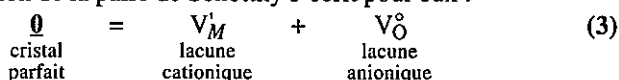


soit, en éliminant M^{2+} et O^{2-} des deux côtés et en désignant $\emptyset$ le cristal parfait :



Dans cette équation (2), les lacunes sont, par hypothèse, doublement ionisées.

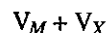
■ Dans un halogénure MX , les défauts sont simplement ionisés, de sorte que la réaction de création de la paire de Schottky s'écrit pour eux :



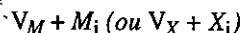
Un cristal stœchiométrique qui comporte un désordre de Schottky contient des concentrations équivalentes de lacunes cationiques et anioniques ; le défaut de Schottky est alors nécessairement symétrique. C'est le cas, par exemple, du chlorure de sodium qui, à l'état naturel, est un matériau isolant, parfaitement stœchiométrique.

(*) Globalement, il existe six types de défauts de structure, susceptibles d'induire un désordre atomique interne dans un halogénure alcalin stœchiométrique MX :

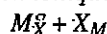
- existence simultanée de lacunes cationiques et anioniques :



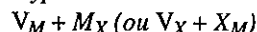
- ions de même nature absents et en position interstitielle :



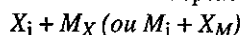
- permutation ionique :



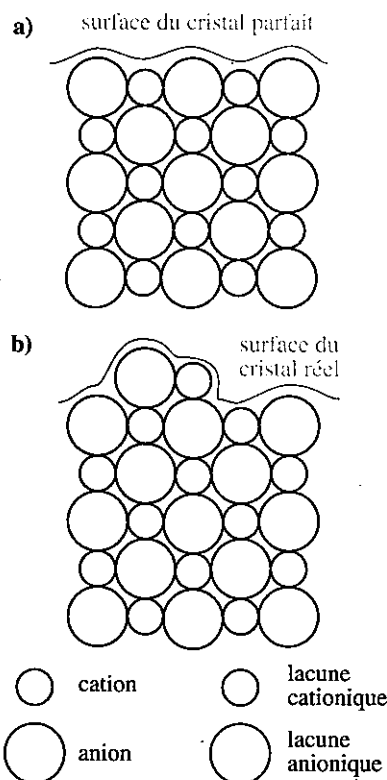
- lacunes et ions déplacés pour le même type d'ion :



- ions interstitiels et déplacés :



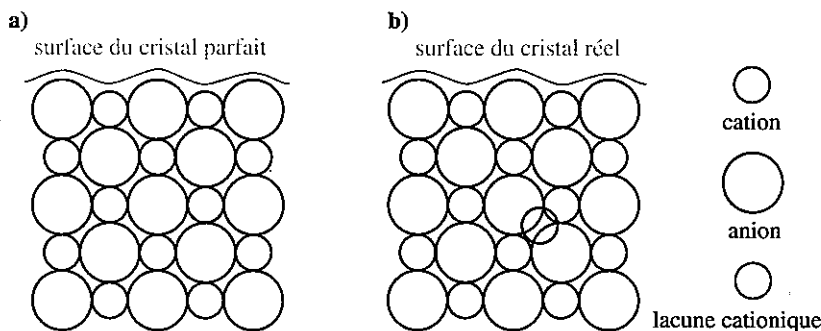
- cations et anions interstitiels :



Doc. 19. Lacunes dans un cristal d'halogénure alcalin stœchiométrique :
a) cristal parfait ;
b) défauts de Schottky.

2.3.3. Défauts de Frenkel

Les défauts de Frenkel résultent de la présence simultanée d'une lacune d'une espèce donnée et de cette même espèce en position interstitielle (doc. 20).



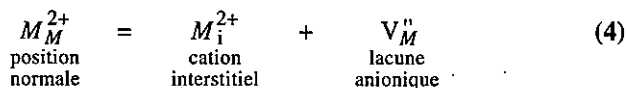
◀ Doc. 20. Interstitiels dans un cristal d'halogénure alcalin stœchiométrique :
a) cristal parfait ;
b) défauts de Frenkel.

Dans une structure où existent des défauts de Frenkel^(*), les défauts prédominants peuvent théoriquement être d'origine cationique ou anionique ; l'expérience montre qu'en réalité, les anions, du fait de leur taille importante, s'avèrent peu sensibles à ces processus.

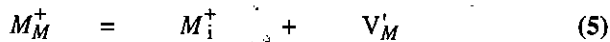
C'est le cas du bromure d'argent^(**) dans lequel quelques ions Ag^+ ($R(\text{Ag}^+) = r = 126 \text{ pm}$) quittent leur site octaédrique normal ($r/R = 0,64$) pour aller occuper des sites tétraédriques du réseau cfc des ions Br^- ($R(\text{Br}^-) = R = 196 \text{ pm}$).

Ainsi, au cours de la formation d'une paire de Frenkel, un cation M^{n+} transite d'un site normal en site interstitiel. Si lui-même et la lacune correspondante sont chargés identiquement, l'équation de formation s'écrit alors :

■ Pour un oxyde MO



■ Pour un halogénure MX



Un cristal qui présente un désordre de Frenkel pour un type d'atome doit cependant en conserver le nombre total constant.

Il contient donc une **concentration identique** en lacunes et en ions interstitiels, ce qui qualifie ces défauts de **symétriques**.

En conclusion, les défauts de Schottky et Frenkel peuvent être simultanément présents dans un composé stœchiométrique, même si l'un d'entre eux prédomine le plus souvent.

Une bonne approximation consiste à admettre que :

La présence de défauts de Schottky est favorisée dans les cristaux lorsque cations et anions ont des tailles comparables, alors que celle de défauts de Frenkel se satisfait de tailles atomiques différentes. Un accroissement de température favorise également la création de défauts de Schottky.

(*) À la différence du défaut de Schottky, un défaut de Frenkel peut se former directement au sein du cristal, c'est-à-dire sans transfert d'espèce hors de la matrice.

(**) L'existence des défauts de Frenkel confère au bromure d'argent des propriétés fort utiles en photographie : il suffit que le cristal contienne quelques p.p.m. d'ions Ag^+ en position interstitielle pour que ceux-ci puissent favoriser les réactions rédox qui conditionnent le développement photographique en provoquant la création d'une image latente.

2.3.4. Concentration thermique des défauts

La création d'un défaut ponctuel s'avère, comme indiqué au *paragraphe 2.2.1.*, le plus souvent endoénergétique ($\Delta_f H_i^\circ$ est positive). Cette enthalpie dépend du type de défaut considéré et de la structure cristalline (*doc. 21*) : elle est en général plus grande pour un défaut de Schottky (qui nécessite la migration d'ions de signes opposés) que pour un défaut de Frenkel.

Cette enthalpie de formation est importante, car elle intervient directement dans le nombre de défauts présents à une température donnée. Le processus de création de défauts est en effet thermodynamiquement activé (il suit la loi d'Arrhénius) comme le démontre le *document 22* dans le cas d'une paire de défauts de Frenkel.

Doc. 21. Enthalpies molaires de formation d'un défaut de Schottky ou de Frenkel. ► Pour un défaut de Schottky symétrique, l'enthalpie $\Delta_f H_S^\circ$ correspond à la demi-somme des enthalpies nécessaires à la formation d'une lacune cationique et d'une lacune anionique.

Les nombres n_S de défauts de Schottky et n_F de défauts de Frenkel, formés dans un réseau constitué de N motifs et comportant N' sites interstitiels vides, sont tels que :

$$n_S = N \exp \left[-\frac{\Delta_f H_S^\circ}{R \cdot T} \right], \text{ pour un défaut de Schottky} \quad (\text{III.1})$$

$$n_F = \sqrt{N \cdot N'} \exp \left[-\frac{\Delta_f H_F^\circ}{2 R \cdot T} \right], \text{ pour un défaut de Frenkel} \quad (\text{III.2})$$

défauts	composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
Schottky ($\Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H_S^\circ$)	LiI	125
	LiBr	86,7
	LiCl	205
	LiF	226
	NaCl	222
	KCl	218
	CaO	294
Frenkel ($\Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H_F^\circ$)	MgO	318
	AgI	67,4
	SrF ₂	67,4
	AgBr	116
	AgCl	154
	CaF ₂	270
	UO ₂	328
	ZrO ₂	396

Nous allons considérer un cristal qui ne possède qu'un seul type de défauts, des défauts de Frenkel par exemple. Nous admettons ici que son volume est indépendant de la température et que les défauts n'interfèrent pas entre eux.

Soit ΔH_F° , l'enthalpie nécessaire à la formation d'une paire de Frenkel, et soit N et N' , les nombres d'atomes et d'interstices dans le cristal.

Si, à la température T , n_F atomes sont passés en position interstitielle en créant autant de lacunes dans le réseau, l'enthalpie du système s'est accrue de :

$$\Delta H = H_{\text{réel}} - H_{\text{parfait}} = n_F \cdot \Delta H_F^\circ \quad (1)$$

Ces défauts provoquent un accroissement d'entropie ΔS :

$$\Delta S = S_{\text{réel}} - S_{\text{parfait}}$$

L'interprétation statistique de l'entropie (*cf. cours de Physique*) relie cette variation au nombre de micro-états correspondant à la répartition des défauts sur les différents sites :

$$\Delta S = k_B \cdot \ln \frac{\Omega_{\text{réel}}}{\Omega_{\text{parfait}}} \quad (\text{avec } \Omega_{\text{parfait}} = 1) \quad (2)$$

Si les défauts sont faiblement corrélés, ΔS dépend de la répartition des interstitiels et des lacunes dans leurs sites d'accueil :

$$\Omega_{\text{réel}} = \Omega_{\text{lacune}} \cdot \Omega_{\text{interstitiel}} = \frac{N!}{(N-n_F)! \cdot n_F!} \cdot \frac{N'!}{(N'-n_F)! \cdot n_F!} \quad (3)$$

D'où :

$$\Delta S = k_B \cdot \left[\ln \frac{N!}{(N-n_F)! \cdot n_F!} + \ln \frac{N'!}{(N'-n_F)! \cdot n_F!} \right] \quad (4)$$

En utilisant la relation de Stirling approchée qui, pour de grandes valeurs de x , permet d'écrire : $\ln x! = x \cdot \ln x - x$, l'expression (4) se réduit à :

$$\Delta S = k_B \cdot [N \cdot \ln N - (N - n_F) \cdot \ln (N - n_F) - n_F \cdot \ln n_F + (N' \cdot \ln N' - (N' - n_F) \cdot \ln (N' - n_F) - n_F \cdot \ln n_F)] \quad (5)$$

L'enthalpie libre du système ($G_{\text{réel}} = H_{\text{réel}} - T \cdot S_{\text{réel}}$) doit être minimale à l'équilibre. D'où, après développement, en remarquant que $G_{\text{réel}} = G_{\text{parfait}} + \Delta G$:

$$\left(\frac{\partial G_{\text{réel}}}{\partial n_F} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_F} \right)_T = \frac{d}{dn_F} [\Delta H - T \cdot \Delta S] = 0 \quad (6)$$

En différenciant par rapport à n_F l'expression obtenue par report de (1) et (5) dans (6), il vient :

$$\Delta H_F^\circ - k_B \cdot T \cdot [\ln (N - n_F) + \ln (N' - n_F) - 2 \cdot \ln n_F] = 0 \quad (7)$$

ce qui donne :

$$\Delta H_F^\circ = -k_B \cdot T \cdot \ln \frac{n_F^2}{(N - n_F) \cdot (N' - n_F)} \quad (8)$$

Comme n_F est généralement très petit devant N et N' , il est négligeable devant eux et l'expression (8) se réécrit :

$$\frac{n_F^2}{N \cdot N'} = \exp \left[-\frac{\Delta H_F^\circ}{k_B \cdot T} \right] \quad (9)$$

forme équivalente à celle de l'expression (III.2) qui met en jeu l'enthalpie de formation d'une mole de défauts et non celle d'un seul ($\Delta_f H_F^\circ = N_A \cdot \Delta H_F^\circ$ et $R = N_A \cdot k_B$).

Doc. 22. Influence de la température sur le nombre de défauts de Frenkel.

Application 2

Les enthalpies de formation des défauts très majoritairement présents dans l'oxyde de calcium et l'iodure d'argent sont données au document 21.

Décrire ces défauts, puis en calculer le nombre, respectivement à 300, 700 et 1 000 K, pour :

1) un cristal d'oxyde de calcium ($\theta_{\text{fus}} = 2\,580\text{ °C}$) de masse 1,12 g ;

2) un cristal d'iodure d'argent ($\theta_{\text{fus}} = 435\text{ °C}$) de masse 94 mg ;

Tous deux sont de structure NaCl.

1) L'oxyde de calcium se caractérise par la formation prépondérante de défauts de Schottky, la stœchiométrie leur imposant un caractère symétrique. Le départ d'un ion de chaque espèce crée une paire de lacunes doublement ionisées, V_{Ca}'' à l'emplacement de l'ion calcium et $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ à celui de l'ion oxyde.

Le cristal de CaO étudié renferme un nombre N d'ions Ca^{2+} et O^{2-} tel que :

$$N = N_A \cdot \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = 6,02 \cdot 10^{23} \times \frac{1,12}{56,1} = 1,2 \cdot 10^{22} \text{ at}$$

Le nombre n_S de lacunes de chaque espèce est alors donné par la relation (III.1) qui s'écrit ici :

$$n_S = N \exp \left[-\frac{\Delta_f H_S^{\circ}}{R \cdot T} \right] = 1,2 \cdot 10^{22} \exp \left[-\frac{294 \cdot 10^3}{8,314 \cdot T} \right]$$

$$\text{D'où : } n_S(300\text{ K}) = 7,7 \cdot 10^{-30}$$

$$n_S(700\text{ K}) = 1,38$$

$$n_S(1\,000\text{ K}) = 5,3 \cdot 10^6$$

2) L'iodure d'argent se caractérise par la formation prépondérante de défauts de Frenkel. Les rayons de l'ion argent ($R(\text{Ag}^+) = 126\text{ pm}$) et de l'ion iodure ($R(\text{I}^-) = 216\text{ pm}$) étant nettement différents, il y a alors création de défauts cationiques.

Le départ d'un ion Ag^+ de son site octaédrique crée une lacune V_{Ag}^+ en ce point et un interstitiel Ag_i^+ dans un site tétraédrique du réseau de type NaCl.

Le cristal de AgI étudié renferme N ions Ag^+ et dispose de $N' = 2N$ sites tétraédriques avec :

$$N = N_A \cdot \frac{m_{\text{AgI}}}{M_{\text{AgI}}} = 6,02 \cdot 10^{23} \times \frac{0,094}{235} = 2,4 \cdot 10^{20} \text{ at}$$

Le nombre n_S de lacunes de chaque espèce est alors donnée par la relation (III.2) qui s'écrit ici :

$$n_S = \sqrt{2N^2} \exp \left[-\frac{\Delta_f H_F^{\circ}}{2R \cdot T} \right] = 2,4 \cdot 10^{20} \sqrt{2} \exp \left[-\frac{67,4 \cdot 10^3}{2 \cdot 8,314 \cdot T} \right]$$

$$\text{D'où : } n_S(300\text{ K}) = 4,6 \cdot 10^{14}$$

$$n_S(700\text{ K}) = 1,0 \cdot 10^{18}$$

$$n_S(1\,000\text{ K}) = 0 \quad (\text{AgI est fondu !})$$

► Pour s'entraîner : ex. 2, 3, 4 et 5.

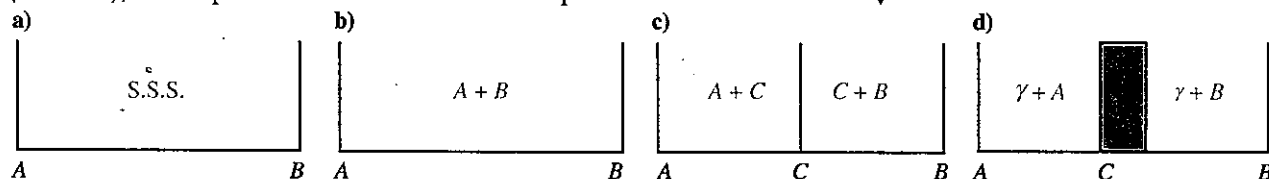
3 Solides non stœchiométriques

3.1. Solutions solides réelles

3.1.1. Extension de la notion de solution solide

L'étude des systèmes binaires solide-liquide (cf. *Thermodynamique chimique PC-PC**, chap. 7) a révélé qu'à l'état solide le passage du constituant A au constituant B pouvait intervenir de manière soit continue (doc. 23a) dans le cas d'une Solution Solide de Substitution, notée S.S.S. de formule générale $A_{1-x}B_x$ ($x \in [0; 1]$), soit discontinue avec démixtion totale en un domaine biphasé (doc. 23b), un composé intermédiaire C se formant parfois.

Doc. 23. Domaine de compositions présentées par un système binaire A – B à la température T dans le cas d'une miscibilité totale (a), d'une miscibilité nulle sans (b) ou avec (c) formation d'un composé intermédiaire C, et d'une miscibilité partielle (d) de A et B.



Lorsque la différence d'électronégativité entre A et B est importante ($A \equiv \text{métal } M$; $B \equiv \text{non-métal } X$), le composé C présente une composition définie A_mB_n (doc. 23c) ; sa structure se décrit le plus souvent à partir d'un réseau d'atomes B (ou d'ions B^{q-}) dans les sites cristallographiques duquel se placent les atomes A (ou les ions A^{p+}).

La réalité est souvent plus complexe, le composé C présentant parfois, non une fraction molaire x_B fixe, mais un domaine de composition (doc. 23d). Cette propriété est typique de la présence d'une solution solide nouvelle, notée ici γ , différant des constituants A et B .

Cette situation apparaît fréquemment lorsque A et B sont des métaux présentant une miscibilité partielle : la solution solide γ constitue un alliage métallique, S.S.S. qui répond encore à la formule $A_{1-x}B_x$, mais où x ne varie plus totalement entre 0 et 1.

Lorsque les espèces M et X en présence occupent des sous-réseaux différents, les possibilités de substitution d'un atome d'une espèce par un atome de l'autre sont très limitées. L'existence d'une solution solide s'explique alors en considérant le rôle joué par les défauts de réseau (interstitiels, lacunes). Selon leur nature, il existe donc deux possibilités nouvelles de créer une solution solide différant de la S.S.S. déjà signalée :

- formation d'une Solution Solide d'Insertion (S.S.I.) en présence d'interstitiels,
- formation d'une Solution Solide Lacunaire (S.S.L.) en présence de lacunes.

3.1.2. Solutions solides d'insertion (S.S.I.)

■ Un exemple peut en être trouvé dans l'*austénite*, constituant de base des aciers, où le carbone vient occuper les sites octaédriques du réseau cfc des atomes de fer et non remplacer ces derniers dans leur réseau. L'austénite se formule donc FeC_x et non $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$.

■ Un autre exemple en est donné par la comparaison des composés AB que le nickel ($R_{\text{Ni}} = 125 \text{ pm}$) donne avec les éléments de la colonne 15 :

- l'arséniure de nickel (ou *nickeline*) NiAs est un composé défini de fraction molaire $x_{\text{Ni}} = 0,50$. Dans cette structure, les atomes de nickel occupent tous les sites octaédriques O d'un réseau hexagonal H d'atomes d'arsenic (cf. chap. 2 § 2.1.3.) ;
- l'antimoniure de nickel NiSb cristallise avec une structure voisine, mais cette fois la fraction molaire varie ($x_{\text{Ni}} \in [0,50 ; 0,54]$, à 300 K). C'est donc une solution solide.

L'explication de cette différence de comportement tient en la taille relative de l'arsenic ($R(\text{As}) = 139 \text{ pm}$) et de l'antimoine ($R(\text{Sb}) = 159 \text{ pm}$). Il en résulte alors une occupation différente par le nickel ($R(\text{Ni}) = 125 \text{ pm}$) des sites cristallographiques d'un réseau hexagonal compact ($Z = 2$) du non-métal :

- dans NiAs , le nickel ne peut occuper que des sites octaédriques ($O = 2$) du réseau, les saturant d'ailleurs complètement ;
- dans NiSb , il peut en outre pénétrer dans les sites tétraédriques ($T = 4$) du réseau, sites normalement inoccupés dans la structure de type nickeline. Le nickel excédentaire se place donc en **position interstitielle**, d'où le nom de S.S.I. donné à de telles phases.

Le fait que la taille d'un atome susceptible d'occuper un site T soit limitée (cf. chap. 2 § 1.4.2.) explique que la limite supérieure de la S.S.I. reste très éloignée de la composition Ni_3Sb ($x_{\text{Ni}} = 0,75$) correspondant à la saturation complète des sites O et T du réseau H.

☐ Dans ce type de solutions solides, l'un des constituants, A par exemple, se trouve à des concentrations égales ou supérieures à celle du composé stœchiométrique.

L'introduction d'atomes A en position interstitielle dilate localement la maille et produit en conséquence une augmentation du (des) paramètre(s) cristallin(s) en fonction de la quantité de A introduite.

Dans une S.S.I., il est donc important de bien connaître la quantité d'atomes en position interstitielle. Pour un composé de type AB, cette quantité se visualise facilement en écrivant la formulation du composé $A_{1+y}B$ où y représente l'écart à la stœchiométrie. Si le nombre d'atomes de A dépend de y, celui de B est constant :

Dans une S.S.I., le nombre de motifs Z est indépendant de la composition ; seule change la formule générale de ceux-ci de type $A_{1+y}B$. Les paramètres de maille augmentent lorsque y, l'écart à la stœchiométrie, croît.

3.1.3. Solutions solides lacunaires (S.S.L.)

L'exemple le plus connu est celui de la *wüstite*, oxyde de fer (II) de structure NaCl. De formule théorique FeO, elle n'existe que pour des fractions molaires $x_{Fe} \in [0,45 ; 0,49]$, soit des formules réelles allant de $Fe_{0,83}O$ à $Fe_{0,96}O$.

La formulation d'une S.S.L. doit à la fois rappeler celle de la structure cristalline avec laquelle elle cristallise et préciser le taux d'occupation statistique de chaque site.

Dans le cas de la *wüstite*, elle s'écrit ainsi $[Fe_{1-z}(V_{Fe})_z]O$, la partie entre crochets traduisant l'occupation statistique des sites octaédriques du réseau oxygéné cfc par $(1-z)$ ions fer Fe^{2+} et z lacunes de fer V_{Fe} .

La présence de ces lacunes V_{Fe} correspond au départ d'un certain nombre d'ions Fe^{2+} . La condition d'électroneutralité que doit respecter globalement le cristal impose alors une compensation de charge, la quantité d'ions O^{2-} restant constante. Celle-ci sera assurée, comme nous le verrons au paragraphe 3.3.4., par la création d'autres défauts.

☐ Dans ce type de solutions solides, l'un des constituants, A par exemple, se trouve à des concentrations égales ou inférieures à celle correspondant au composé stœchiométrique.

Des lacunes de A se forment donc dans des sites normalement occupés dans le réseau des atomes de B. Leur présence réduit le volume de la maille, de sorte que :

Dans une S.S.L., le nombre de motifs Z est indépendant de la composition ; seule change sa formule $A_{1-z}B$.

Les paramètres de maille se contractent lorsque z, l'écart à la stœchiométrie, augmente.

3.2. Masse volumique des solutions solides

Lorsque, à une température donnée, deux constituants A et B forment une phase solide, stable, unique, sur le domaine de composition $x_1 \leq x_B \leq x_2$, la phase considérée constitue une **solution solide**. Des informations complémentaires doivent ensuite être fournies pour déterminer la nature des défauts qu'elle contient.

À la température considérée, les deux limites de la solution solide sont A_mB_n ($x_B = x_1$) et A_mB_n ($x_B = x_2$). Dans cette zone, tout accroissement de x_B correspond donc :

- soit à un accroissement du nombre total d'atomes de B (insertion),
- soit à une diminution du nombre total d'atomes de A (lacunes),
- soit aux deux à la fois (substitution de A par B).

Des trois espèces de solutions solides envisagées ci-dessus, seule la S.S.S. garde usuellement le nom générique de *solution solide*. Les autres constituent alors des **phases non-stœchiométriques**. Leur existence contredit ainsi l'idée de Dalton selon laquelle les éléments s'assemblent entre eux dans des rapports simples pour constituer des composés.

■ La masse volumique ρ de tout solide homogène est donnée en fonction du nombre Z de motifs que contient sa maille élémentaire de volume V et de la masse molaire M de ceux-ci par la relation :

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V} \quad (1.4)$$

La mesure de $\rho^{(*)}$ et le calcul de V à partir des paramètres de la maille permettent ainsi d'atteindre la masse molaire M du motif, grandeur très utile lorsque la phase considérée présente, à la température T , un domaine d'existence limité.

En effet, dans l'hypothèse où le volume V reste quasi-invariant sur tout le domaine de composition (ce qui équivaut à négliger l'influence de la loi de Vegard sur les paramètres du réseau), **la connaissance de la masse volumique ρ , pour diverses compositions, permet de déterminer le type de solution solide auquel elle se rattache (cf. Application 3).**

(*) La mesure du volume est délicate si le composé est sous forme solide pulvérulente. Le volume mesuré est souvent supérieur au volume réel dans la mesure où la poudre est mal dégazée. La masse volumique expérimentale est donc souvent sous-évaluée.

Application 3

Deux constituants A et B , de masses molaires M_A et $M_B < M_A$, constituent une phase unique γ sur un domaine de composition limité par les fractions molaires $x_B \in [x_1 = 0,5 ; x_2 = 0,8]$.

Des mesures de masse volumique ρ effectuées à diverses compositions montrent que la fonction $\rho(\gamma) = f(x_B)$ décroît.

1) Déterminer les compositions chimiques limites de cette solution solide γ .

2) Au sein de la solution solide γ , l'évolution continue de x_1 à x_2 résulte de la présence d'un seul type de défauts. La quantité de défauts par motif élémentaire sera alors désignée par t pour une S.S.S., u pour une S.S.I. et v pour une S.S.L.

Établir, en partant de la composition correspondant à x_1 , l'expression donnant la formule chimique du motif, pour chacun des trois cas. Préciser les valeurs limites de t , u et v .

3) Exprimer, en supposant une invariance du volume de la maille, la masse volumique de chacune de ces trois solutions solides en fonction de $\rho(x_1)$ et, selon le cas, de t , u ou v .

4) Conclure sur la nature réelle de γ .

1) Les compositions limites de γ sont de la forme A_mB_n avec :

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n}{m + n} = \frac{1}{\frac{m}{n} + 1} \quad (1)$$

D'où :

– pour $x_1 = 0,5$, il vient $\frac{m}{n} = 1$, soit la composition : AB ;

– pour $x_2 = 0,8$, il vient $\frac{m}{n} = 0,25 = 1/4$, soit la composition : AB_4 .

2) L'accroissement de x_B revient à augmenter le nombre d'atomes de B par rapport à celui de A dans le réseau.

a) Dans le cas d'une S.S.S., la substitution implique le remplacement d'un atome de A par un atome de B. La solution solide γ se formalise donc : $A_{1-t}B_{1+t}$.

Les variables t et x_B sont alors liées par :

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{1+t}{(1-t) + (1+t)} = \frac{1+t}{2}$$

D'où : $t = 2x_B - 1$ (2)

(avec $t \in [t_1 = 0 ; t_2 = 0,6]$).

b) Pour une S.S.I., le défaut dominant consiste en une entrée d'atomes de B en position interstitielle. La solution solide γ se formalise alors : AB_{1+u} .

Les variables u et x_B sont alors liées par :

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{1+u}{1 + (1+u)} = \frac{1+u}{2+u}$$

D'où : $u = \frac{2x_B - 1}{1 - x_B}$ (3)

(avec $u \in [u_1 = 0 ; u_2 = 3,0]$).

c) Pour une S.S.L., le défaut dominant consiste en un départ d'atomes de A hors du réseau. La solution solide γ se formalise enfin : $A_{1-v}B$.

Les variables v et x_B sont alors liées par :

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{1}{(1-v) + 1} = \frac{1}{2-v}$$

D'où : $v = \frac{2x_B - 1}{x_B}$ (4)

(avec $v \in [v_1 = 0 ; v_2 = 0,75]$).

3) Dans l'hypothèse d'une constance du volume de la maille :

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A} = k \cdot M$$

a) Dans le cas de la S.S.S., il vient :

$$\rho_1 = \frac{Z}{V \cdot N_A} \cdot [(1-t) \cdot M_A + (1+t) \cdot M_B]$$

soit : $\rho_1 = \frac{Z}{V \cdot N_A} \cdot [(M_A + M_B) + t \cdot (M_A - M_B)]$

$$= \rho(x_1) + \frac{Z \cdot (M_A - M_B)}{V \cdot N_A} \cdot t \quad (5)$$

b) Dans le cas de la S.S.I., il vient, après un développement analogue :

$$\rho_2 = \frac{Z}{V \cdot N_A} \cdot [M_A + (1+u) \cdot M_B]$$

$$= \rho(x_1) + \frac{Z \cdot M_A}{V \cdot N_A} \cdot u \quad (6)$$

c) Dans le cas de la S.S.L., il vient de même :

$$\rho_3 = \frac{Z}{V \cdot N_A} \cdot [(1-v) \cdot M_A + M_B]$$

$$= \rho(x_1) - \frac{Z \cdot M_A}{V \cdot N_A} \cdot v \quad (7)$$

4) Les reports de (2) dans (5), de (4) dans (6) et de (5) dans (7) conduisent respectivement à :

$$\rho_1 = \rho(x_1) + \frac{Z \cdot (M_A - M_B)}{V \cdot N_A} \cdot (2x_B - 1) \quad (8)$$

$$\rho_2 = \rho(x_1) + \frac{Z \cdot M_B}{V \cdot N_A} \cdot \frac{2x_B - 1}{1 - x_B} \quad (9)$$

$$\rho_3 = \rho(x_1) - \frac{Z \cdot M_A}{V \cdot N_A} \cdot \frac{2x_B - 1}{x_B} \quad (10)$$

L'expression (10) est la seule qui décrit la décroissance, quand x_B augmente, de la masse volumique de la solution solide γ .

Celle-ci est donc une solution solide de type lacunaire en A.

► Pour s'entraîner : ex. 6.

3.3. Défauts dans un composé non-stœchiométrique

Un composé binaire stœchiométrique $A_m B_n$ peut se définir à l'aide, soit de sa fraction molaire $x_B = \frac{n}{m+n}$, soit du rapport de ses coefficients stœchiométriques $u = \frac{n}{m}$.

Si ce composé appartient à une phase homogène ψ présentant un domaine de composition (ou plage de valeurs x_B (ou u) englobant x_B (ou u)), la phase ψ est non-stœchiométrique.

Le rapport des sites cationiques et anioniques disponibles d'un réseau est constant que le composé soit stœchiométrique ou non. La non-stœchiométrie implique un excès ou un déficit de cations (ou d'anions) ; elle équivaut donc à l'excès, par rapport aux conditions stœchiométriques, d'un (ou de plusieurs) type(s) de défauts.

La non-stœchiométrie est équivalente à la présence de défauts ponctuels, l'écart à la stœchiométrie étant une mesure directe de la concentration de ceux-ci.

Les composés non-stœchiométriques, comportant par exemple un métal M et un non-métal X , se regroupent en deux catégories selon leur place par rapport à la composition stœchiométrique. Ces catégories sont souvent identifiées par référence au non-métal :

- les **composés sous-stœchiométriques**, quand $u' < u$, **déficitaires en non-métal X** (lacunes anioniques) ou **excédentaires en métal M** (insertion cationique) ;
- les **composés sur-stœchiométriques**, quand $u' > u$, **excédentaires en non-métal X** (insertion anionique) ou **déficitaires en métal M** (lacunes cationiques).

3.3.1. Centres colorés

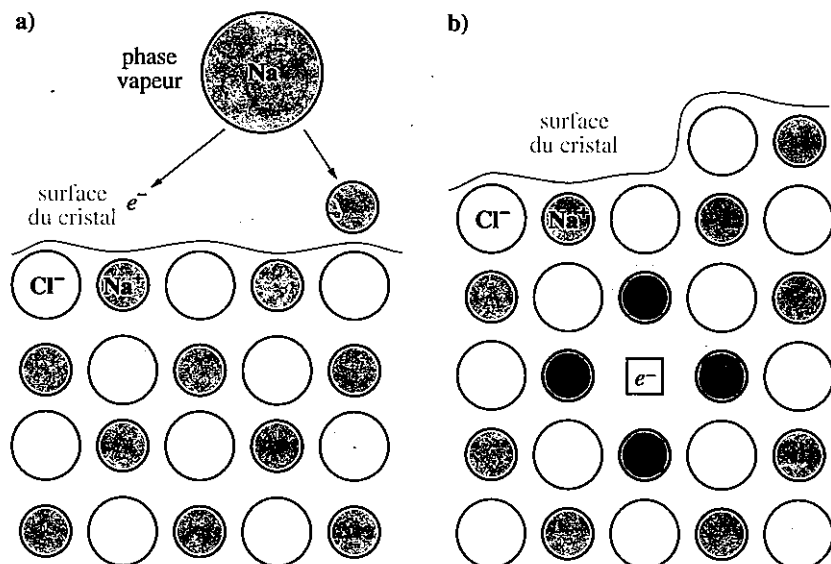
Alors que des défauts ponctuels symétriques doivent se former simultanément dans un composé stœchiométrique, la neutralité électrique de composés non-stœchiométriques est maintenue par la formation complémentaire de défauts ponctuels et de défauts électroniques. Une illustration peut en être fournie par les halogénures alcalins.

Ainsi, les chlorures de sodium NaCl et de potassium KCl , chauffés dans une vapeur de sodium, se colorent en jaune pour le premier, en violet pour le second, et deviennent non-stœchiométriques. Le remplacement de la vapeur de sodium par la vapeur de potassium conduit aux mêmes résultats.

□ La coloration n'est imputable ni à la création de lacune anionique (elle devrait être la même dans les quatre expériences, l'ion chlorure étant l'anion commun), ni à l'insertion de métal alcalin (la coloration devrait varier avec la nature de la phase vapeur). Elle résulte donc d'un phénomène plus complexe :

- les atomes alcalins (Na , K) de la phase vapeur s'ionisent à la surface du cristal (doc. 24a), le couple $M^+ + e^-$ formé diffusant ensuite dans le cristal. L'apport d'électrons confère ainsi au cristal un caractère semi-conducteur de type n (cf. § 4.1.2.).
- le changement de coloration provient du piégeage d'un électron dans un site octaédrique d'un réseau d'ions Na^+ pour la coloration jaune (doc. 24b) et d'ions K^+ pour la coloration violette ; cette association électron-cations constitue un **centre coloré $F^\bullet$** .

(*) Un centre coloré est un défaut cristallin qui absorbe dans le domaine des longueurs d'onde de la lumière visible : le plus simple étant le centre F (dont le nom provient du mot allemand Farbe qui signifie couleur).



◀ Doc. 24. Centres F dans le chlorure de sodium :

- a) création du couple $\text{Na}^+ + e^-$;
 b) diffusion en sens inverse les uns des autres des électrons et des ions Cl^- .
 L'aire colorée en gris représente l'interaction d'un électron avec les ions Na^+ voisins.

■ Dans la pratique, un centre coloré se comporte comme un atome hydrogénoïde dont l'électron occuperait, après irradiation du cristal, le premier niveau excité. L'énergie d'absorption $\Delta_{\text{abs}}E$ mesure la position de ce niveau par rapport à l'état fondamental du cristal stœchiométrique ; elle varie d'un composé à l'autre (doc. 25).

L'équation de formation de défauts correspondant au centre F , s'écrit :

$$M(\text{vap}) = M_M^+ + e_{\text{Cl}}^- \quad (6)$$

Remarque : Bien d'autres centres colorés existent dans les halogénures alcalins. Ils sont obtenus par irradiation (rayons X et rayons γ , par bombardement neutronique ou électronique, par traitement chimique (dopage par impureté, électrolyse). On connaît par exemple les centres **V** (association d'une lacune cationique et d'un trou positif), les centres **H** (association d'un anion interstitiel et d'un trou), les centres **Z** (association d'une impureté et d'un trou), ...

MX	$\Delta_{\text{abs}}E$ (en eV)	MX	$\Delta_{\text{abs}}E$ (en eV)
LiF	5,0	KF	2,7
LiCl	3,1	KCl	2,2
LiBr	2,7	KBr	2,0
NaF	3,6	RbCl	2,0
NaCl	2,7	RbBr	1,8
NaBr	2,3	CsCl	2,0

Doc. 25. Énergies d'absorption expérimentales des centres F .

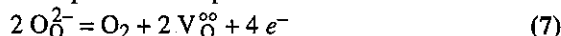
3.3.2. Oxydes des métaux de transition

Selon le type de non-stœchiométrie, divers assemblages sont envisageables. Ne seront examinés ici que les cas limites identifiables dans les oxydes de transition.

3.3.2.1. Oxydes sous-stœchiométriques^(*)

Dans un oxyde sous-stœchiométrique, les défauts dominants peuvent *a priori* être des lacunes d'oxygène (déficit anionique), des ions métalliques interstitiels (excès cationique) ou les deux à la fois (substitution). L'étude des oxydes de transition montre que le déficit en oxygène est fréquent pour les degrés d'oxydation les plus élevés (MO_2 , M_2O_5 , MO_3). Ainsi, le dioxyde devra se formuler MO_{2-x} pour $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \dots$

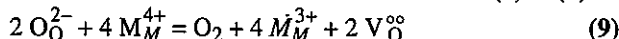
■ Une lacune d'oxygène neutre se forme par transfert d'un ion oxyde O^{2-} d'une position anionique normale vers l'extérieur du cristal à l'état gazeux sous forme de dioxygène O_2 , les deux électrons portés par l'anion restant piégés par cette lacune. L'équation-bilan correspondant à ce processus se formule :



Les électrons sont ensuite libérés sous l'effet de l'agitation thermique, ce qui confère alors au cristal un caractère de semi-conducteur de type n ; ils tendent à se recombiner aux cations M^{4+} en position normale pour créer des ions M^{3+} , défauts de valence de charge effective -1 :



L'équation-bilan globale de création des défauts est la somme de (7) et (8) :



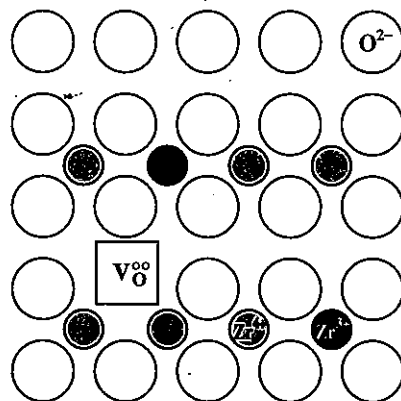
La compensation de charges s'est ainsi effectuée par création de deux sites cationiques simplement ionisés pour une lacune d'oxygène doublement ionisée.

■ Ce mécanisme est, par exemple, celui de l'oxyde de zirconium, ou zircon, lacunaire en oxygène ZrO_{2-x} (doc. 26) ; sa formulation électronique s'écrit $[Zr_{2x}^{3+}Zr_{1-2x}^{4+}]\{O_{2-x}(V_O^{\bullet\bullet})_x\}$ en mettant entre crochets, d'une part, et entre accolades, d'autre part, l'ensemble des espèces qui occupent respectivement les sites cationiques et anioniques normaux du réseau.

3.3.2.2. Oxydes sur-stœchiométriques^(**)

Pour un oxyde sur-stœchiométrique, les défauts majoritaires sont généralement des lacunes métalliques, le défaut de Frenkel que constituerait un ion oxyde interstitiel étant peu fréquent.

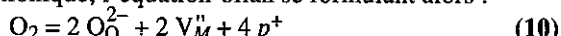
(*) Un oxyde sous-stœchiométrique est déficitaire en oxygène.



Doc. 26. Non-stœchiométrie dans l'oxyde ZrO_{2-x} . L'existence de lacunes d'oxygène dans le réseau induit la création de défauts de valence à charge effective négative.

(**) Un oxyde sur-stœchiométrique est déficitaire en métal.

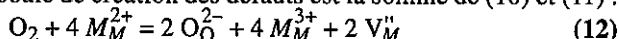
Dans un oxyde MO , les lacunes métalliques apparaissent par réaction superficielle entre le dioxygène et l'oxyde, un atome d'oxygène issu de la phase gazeuse se transformant en anion O^{2-} , ce qui crée au sein du réseau une nouvelle paire associant un site anionique occupé normalement et un site cationique vide. L'électroneutralité du réseau est alors assurée par la présence de trous positifs au niveau de la lacune cationique, l'équation-bilan se formulant alors :



Les trous, libérés par l'agitation thermique, confèrent alors au cristal un caractère de semi-conducteur de type p . En se recombinaut aux cations M^{4+} en position normale, ils induisent la création d'ions M^{3+} , **défauts de valence de charge effective + 1** :

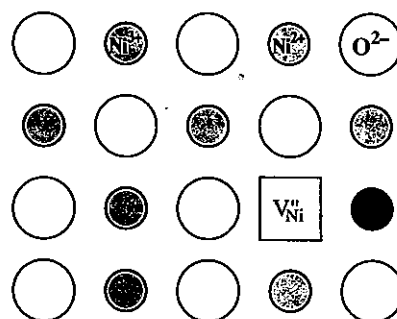


L'équation-bilan globale de création des défauts est la somme de (10) et (11) :



La compensation de charges s'est ainsi effectuée par création de deux sites cationiques simplement ionisés pour une lacune de métal doublement ionisée.

■ Ce mécanisme est, par exemple, celui de l'oxyde de nickel $Ni_{1-x}O$ lacunaire en nickel (doc. 27). Sa formulation électronique s'écrit $[Ni_{1-3x}^{2+} Ni_{2x}^{3+} (V_{Ni})_x][O]$, en mettant toujours entre crochets l'ensemble des espèces qui occupent les positions cationiques dans NaCl. Ce mécanisme décrit parfaitement la non-stœchiométrie de tous les oxydes MO de type NaCl (doc. 28) sauf la wüstite Fe_3O_4 où le problème est plus complexe (cf. § 3.3.4.).



Doc. 27. Non stœchiométrie dans l'oxyde $Ni_{1-x}O$.

L'existence de lacunes de nickel dans le réseau induit la création de défauts de valence à charge effective positive.

formule structurale	formule chimique	domaine de composition	défaut majoritaire
TiO	Ti_yO	$y \in [0,800 ; 1,534]$	V_{Ti} ou V_O
VO	V_yO	$y \in [0,775 ; 1,269]$	V_V ou V_O
MnO	Mn_yO	$y \in [0,848 ; 1,000]$	V_{Mn}
FeO	Fe_yO	$y \in [0,833 ; 0,957]$	V_{Fe}
CoO	Co_yO	$y \in [0,988 ; 1,000]$	V_{Co}
NiO	Ni_yO	$y \in [0,999 ; 1,000]$	V_{Ni}

◀ **Doc. 28. Non-stœchiométrie dans les oxydes MO de type NaCl.**

Les oxydes de formule structurale TiO et VO ont à la fois le comportement d'oxydes sur-stœchiométriques, par lacunes métalliques, pour $y \leq 1,000$, et d'oxydes sous-stœchiométriques, par lacunes d'oxygène, pour $y \geq 1,000$.

3.3.3. Influence du champ cristallin

L'étude des composés fortement lacunaires a conduit à l'idée que plus le nombre de lacunes est grand, plus il y a de chance que celles-ci soient ordonnées et conduisent à l'existence de composés définis. C'est en particulier cette propriété qui justifie la description des structures cristallines (occupation à 50 % des sites cubiques dans CaF_2 , des sites tétraédriques dans ZnS et diamant).

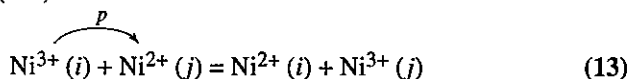
L'existence de phases non-stœchiométriques doit alors résulter de perturbations locales. L'une des plus importantes réside en la formation, dans les oxydes de transition, de défauts de valence provoqués par le piégeage des défauts électroniques sur les cations M^{n+} , favorisant ainsi la formation d'ions $M^{(n-1)+}$ dans le cas d'électrons, et $M^{(n+1)+}$ dans le cas de trous.

■ Comme nous l'avons vu en première année (cf. Chimie II PCSI chap. 7 § 3.2.) dans l'étude de la théorie du champ cristallin :

Un cation de transition a tendance à occuper des sites octaédriques. L'énergie E.S.C.C. de stabilisation apportée par un champ cristallin octaédrique est presque toujours supérieure (en valeur absolue) à celle apportée par un champ tétraédrique. Les seules exceptions concernent les configurations d^0 , d^5 et d^{10} pour lesquelles la couche 3d est successivement vide, à demi-remplie ou pleine, les deux valeurs de E.S.C.C. étant alors nulles.

La conséquence est que, généralement, les défauts de valence restent localisés sur des sites octaédriques. Des transferts de charge sont ainsi possibles d'un site cationique (i) à un autre (j), la particule transportée étant celle qui contribue à donner une charge effective non nulle au défaut (électrons dans les oxydes sous-stœchiométriques, trous dans les oxydes sur-stœchiométriques).

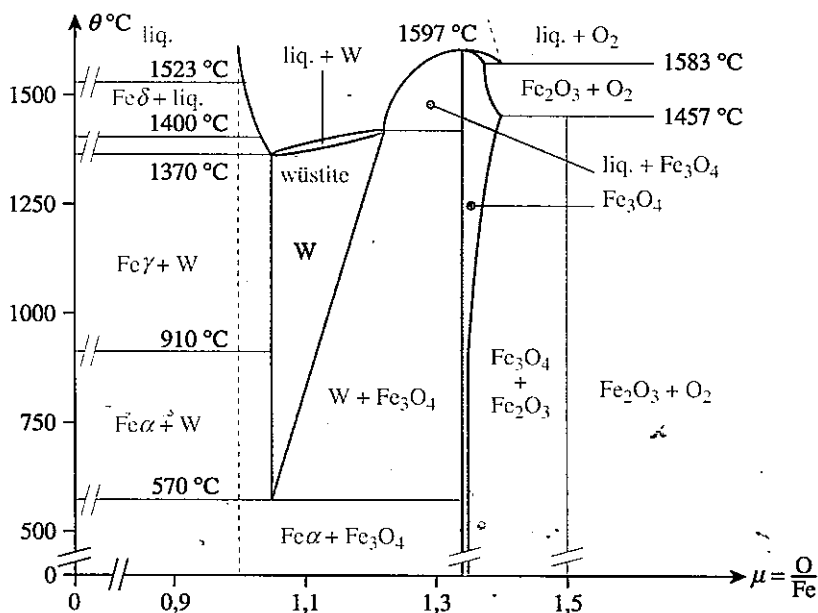
Le mécanisme de transfert de charge est connu sous le nom de **conduction par sauts**. Ainsi, dans le cas de NiO, décrit au document 27, il associe les ions Ni^{2+} ($3d^8$) et Ni^{3+} ($3d^7$) :



3.3.4. Cas particulier de la wüstite FeO

La chimie des oxydes de fer met en jeu trois composés binaires, l'oxyde de fer (II) ou *wüstite* FeO, l'oxyde de fer (III) ou *hématite* Fe_2O_3 , et un oxyde double de fer (II) et (III), la *magnétite* Fe_3O_4 .

Le système binaire fer-oxygène s'avère particulièrement complexe. La représentation du diagramme solide-liquide correspondant, donnée en fonction du rapport $u = \text{O/Fe}$ (doc. 29), montre qu'aucun des trois oxydes ne répond à une composition définie sous la pression $P = 1$ bar. Chacun d'eux appartient donc à une solution solide dont le domaine de composition varie avec la température.



Doc. 29. Diagramme binaire fer-oxygène sous une pression $P = 1$ bar.

La verticale en traits pointillés schématise la composition nominale FeO ; le domaine de la wüstite (symbolisée par W) apparaît en fond coloré, et celui de la magnétite, en fond grisé.

Le cas de la wüstite apparaît alors singulier, car, d'une part cet oxyde n'est stable que pour des températures supérieures à 570 °C, et, d'autre part, la composition stœchiométrique FeO n'entre pas dans le domaine de composition de la solution solide.

L'oxyde de composition FeO n'existe pas. La wüstite constitue une solution solide dont le domaine d'extension maximal se situe à la température de 1 370 °C.

La wüstite cristallise avec la structure NaCl, le paramètre de la maille cubique suivant une loi de Végard en fonction de u .

La comparaison des masses volumiques expérimentales et théoriques (doc. 30) prouve que les défauts dominants sont des lacunes d'oxygène.

$u = \text{O/Fe}$	a (en pm)	ρ_{exp} (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\rho_{\text{th, lacunes}}$ (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\rho_{\text{th, insertion}}$ (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
1,058	430,1	5 730	5 740	6 075
1,075	429,2	5 660	5 705	6 135
1,087	428,6	5 625	5 680	6 180
1,099	428,2	5 615	5 650	6 210

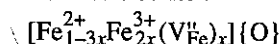
Doc. 30. Comparaison des caractéristiques structurales de la wüstite.

La wüstite possède alors, comme les autres oxydes MO, des défauts de Schottky (lacunes cationiques $V_{\text{Fe}}^{\bullet}$).

L'électronneutralité du réseau résulte donc encore de la création de défauts de valence (ions $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{3+}$ engendrés par la capture d'un trou par un ion $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{2+}$ du réseau) ; pour les sites cationiques, la compensation électronique peut se schématiser :



Par analogie avec le cas de l'oxyde de nickel Ni_{1-x}O , la formulation électronique de la wüstite devrait donc être écrite :



La spécificité de la non-stœchiométrie de la wüstite tient au fait que les ions $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ sont les seuls ions M^{3+} indifférents à la symétrie du champ cristallin : leur E.S.C.C. est nulle aussi bien en site octaédrique que tétraédrique (cf. Chimie II PC SI 1^{re} année chap. 7 ex. 14).

Contrairement aux autres ions M^{3+} (pour lesquels $\text{E.S.C.C.}_{\text{octa.}} < \text{E.S.C.C.}_{\text{tétra.}}$), certains ions Fe^{3+} peuvent alors migrer vers un site tétraédrique du réseau oxygéné, jouant un rôle de défaut de Frenkel, sans modification de l'énergie du système.

Dans ces conditions, tous les ions $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ et une partie des ions Fe^{3+} formés occupent les sites octaédriques du réseau cfc des ions oxydes (ils sont, comme précédemment, notés entre crochets), le reste des ions Fe^{3+} (notés entre parenthèses) se plaçant dans les sites tétraédriques du réseau :

Pour rendre compte de l'occupation réelle des sites cationiques du réseau oxygéné, il faut écrire la formulation électronique globale de la wüstite $(\text{Fe}_z^{3+})_{\text{tétra}}[\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}(V_{\text{Fe}}^{\bullet})_x]_{\text{octa}}\{\text{O}\}$.

Dans la wüstite Fe_{1-x}O , l'association d'un défaut de Frenkel (ion Fe^{3+} en site tétraédrique), d'un défaut de valence (ion Fe^{3+} en site octaédrique) et d'un ion Fe^{2+} en position normale correspond, d'un point de vue cristalochimique, à la répartition cationique qui existe réellement dans la magnétite Fe_3O_4 , de formule électronique $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$.

La non-stœchiométrie de FeO engendre donc un changement local de la composition du cristal.

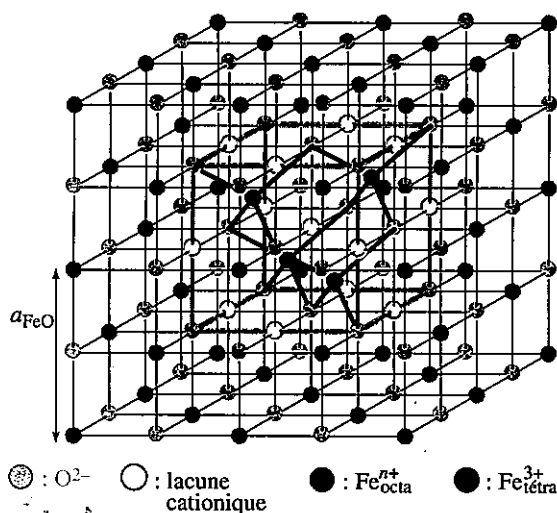
La zone perturbée, de composition rappelant celle de la magnétite Fe_3O_4 , constitue un **microdomaine**^(*).

(*) Toute excitation (agitation thermique, irradiation, ...) est à même de déplacer les défauts de Frenkel par diffusion. Dans le cas de la wüstite, elle agit en outre sur les défauts de Frenkel, les ions Fe^{3+} migrant d'un site tétraédrique à l'autre. La position d'un microdomaine, à un instant donné, directement liée aux apports énergétiques, peut se retrouver par la suite. Ce phénomène, connu sous le nom de bulles magnétiques, trouve son application dans le stockage d'informations codées au niveau des bandes magnétiques et des mémoires d'ordinateur.

Application 4

Les associations de défauts conduisent dans la wüstite à des groupements divers, parfois répertoriés dans la littérature par un code numérique $p:q$, p et q étant respectivement le nombre de lacunes cationiques et d'ions Fe^{3+} en position interstitielle. Le cluster de Koch-Cohen, dont la structure est repérée au document 31 par le cube en traits verts, constitue l'un de ces groupements.

- 1) Identifier le code des défauts du cluster de Koch-Cohen.
- 2) Déterminer la composition moyenne du cluster de Koch-Cohen en calculant le nombre d'ions de chaque espèce présents sur le dessin.
- 3) En déduire la répartition des divers ions Fe^{n+} dans les sites.



Doc. 31. Structure du cluster de Koch-Cohen.

- 1) Le cluster, représenté ici en traits forts, occupe un volume équivalent à celui d'une maille élémentaire

dans la structure de type NaCl. Il possède 4 ions Fe^{3+} en position interstitielle. En outre, 13 positions cationiques (5 dans le plan central et 4 dans chacun des plans voisins) du réseau de type NaCl sont vides. Par définition, le code des défauts est alors : 13:4.

2) Le cluster de Koch-Cohen s'inscrit dans un espace dont le volume correspond à 8 mailles élémentaires de type NaCl. Ces mailles admettent toutes pour sommet commun le site cationique vacant situé au centre du groupement (cf. chap. 2 doc. 21a). Avec 4 ions oxyde par maille élémentaire, il y a ainsi : $8 \cdot 4 = 32$ ions O^{2-} dans le volume de l'espace représenté sur le document 31.

Puisque, dans un réseau cfc, il y a autant de sites octaédriques que d'ions constituant le réseau, le nombre d'ions fer occupant les sites octaédriques est alors de : $32 - 13 = 19$. Il en résulte, en comptabilisant également les ions Fe^{3+} qui occupent les sites tétraédriques, un total de $19 + 4 = 23$ ions fer dans le cluster. La formulation chimique du cluster est donc $\text{Fe}_{23}\text{O}_{32}$, ou en divisant par 8 : $\text{Fe}_{2,875}\text{O}_4$, formule assez voisine de Fe_3O_4 .

3) D'un point de vue électronique, le cluster est de la forme : $(\text{Fe}_4^{3+})_{\text{tétra}}[\text{Fe}_a^{2+}\text{Fe}_b^{3+}(\text{V}_{\text{Fe}})_{13}]_{\text{octa}}\{\text{O}_{32}\}$.

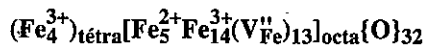
De l'électronneutralité du réseau :

$$([4 \cdot 3] + [2 \cdot a] + [3 \cdot b] + [32 \cdot (-2)]) = 0$$

et de la conservation du fer en sites octaédriques ($a + b = 19$), on tire :

$$a = 5 \text{ et } b = 14$$

D'où la formule électronique du cluster de Koch-Cohen :



► Pour s'entraîner : ex. 7 et 8.

4 Conduction dans les solides

4.1. Conductivité électrique

4.1.1. Rappels de physique

Lorsque des électrons, de masse m_e et de charge $q = -e$, sont soumis à un champ électrique $\vec{E}$, il apparaît un courant électrique de densité $\vec{j}$. La conductivité électrique du matériau σ se déduit de la loi d'Ohm locale ($\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$); d'où :

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m_e} \quad (\text{III.3})$$

où τ mesure le temps de relaxation, c'est-à-dire la durée moyenne séparant deux chocs successifs; n représente la concentration des électrons (en m^{-3}).

L'énergie d'un électron de conduction est, par définition, celle du niveau de Fermi. Cette énergie E_F correspond à l'énergie cinétique maximale de l'électron à 0 K. Elle lui confère une vitesse de déplacement connue sous le nom de vitesse de Fermi v_F . Le libre parcours moyen de l'électron est alors :

$$L = v_F \cdot \tau \quad (\text{III.4})$$

La conductivité électrique, qui s'exprime en siemens par mètre ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), est proportionnelle à la charge électrique transportée :

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (\text{III.5})$$

Le coefficient μ , positif, constitue la **mobilité des porteurs**. La comparaison des relations (III.3) et (III.5) indique que $\mu = \frac{e \cdot \tau}{m_e}$. Dans le cas où il existe plusieurs types de porteurs, de mobilité μ_i ($\mu_i > 0$) et/ou de charge $z_i \cdot e$ (z_i algébrique) différentes, la conductivité sera de la forme :

$$\sigma = \sum_i \frac{n_i \cdot q_i^2 \cdot \theta_i}{m_i} = \sum_i n_i \cdot |z_i| \cdot e \cdot \mu_i \quad (\text{III.6})$$

La conductivité électrique est une grandeur mesurable (c'est l'inverse de la résistivité ρ). De la valeur de σ , il est possible de déduire celle de τ . Ainsi, pour l'aluminium, de structure cfc (avec $Z = 4$), de paramètre $a = 405 \text{ pm}$, (d'où $n = N/V = 6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$), une conductivité à 300 K de $\sigma = 3,6 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ conduit à un temps de relaxation de $\tau = 2,1 \cdot 10^{-14} \text{ s}$. Le calcul donne pour l'aluminium une vitesse de Fermi de $v_F = 2 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, de sorte que le libre parcours moyen L est alors de 42 nm à 300 K ($L \gg d_{\text{Al-Al}} = 286 \text{ pm}$).

4.1.2. Conduction dans les métaux

Les métaux comportent un nombre très élevé de porteurs de charge par unité de volume ; la conductivité y est toujours très importante (Ag : $6,2 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; Mn : $7,1 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$).

Lorsque la température augmente, le nombre de porteurs d'un métal reste constant ; sous l'effet de l'agitation thermique, ces porteurs vont être accélérés, ce qui accroît les possibilités de collision entre eux. Ce phénomène joue alors le rôle de ralentisseur dans leur mouvement, de sorte que leur mobilité μ diminue. Il en résulte, d'après l'équation (III.6), une diminution de σ .

4.1.3. Conduction dans les semi-conducteurs

La conduction électrique dans les *isolants* est toujours très inférieure à celle des métaux. Ceci provient du fait que le nombre de porteurs de charge (en m^{-3}) y est faible (doc. 32).

Le modèle de bandes explique la faiblesse du nombre de porteurs dans un semi-conducteur puisque, la bande de valence étant pleine, la conduction ne peut se faire qu'après passage des électrons dans la bande de conduction. Elle résulte alors d'un double mouvement de charges dans le champ électrique $\vec{E}$: électrons dans B.C. et trous dans B.V.

De nombreux composés présentant des défauts de Schottky ou de Frenkel sont des semi-conducteurs. Nous avons vu au *paragraphe 2.3.4.* que leur nombre varie, dans les deux cas, exponentiellement avec la température. Or, ce nombre de porteurs conditionne directement la conductivité électrique. Ainsi, dans le cas de défauts de Schottky, par exemple, le report de la relation (III.1) dans l'expression (III.5) conduit à :

$$\sigma = N \exp \left[-\frac{\Delta_f H_S^\circ}{R \cdot T} \right] \cdot e \cdot \mu(T) \quad (\text{III.7})$$

qui se réécrit :

$$\ln \sigma = \ln [N \cdot e \cdot \mu] - \frac{\Delta_f H_S^\circ}{R \cdot T} \quad (\text{III.8})$$

métal	semi-métal	semi-conducteur
Al : $6 \cdot 10^{28}$	As : $2 \cdot 10^{26}$	Ge : $3 \cdot 10^{19}$
Cs : $5 \cdot 10^{28}$	Sb : $9 \cdot 10^{25}$	Si : $2 \cdot 10^{18}$
Na : $5 \cdot 10^{28}$	Bi : $2 \cdot 10^{23}$	Se : $7 \cdot 10^{17}$

Doc. 32. Concentration (en m^{-3}) des porteurs de charge dans quelques corps simples à $T = 300 \text{ K}$.

Comme la mobilité $\mu(T)$ des porteurs varie, mais faiblement, avec la température, la conductivité électrique peut alors se mettre sous une forme plus générale :

$$\ln \sigma = A - \frac{B}{T} \quad (\text{III.9})$$

qui montre que le logarithme de la conductivité diminue linéairement avec l'inverse de la température (doc. 33).

Le terme B étant homogène à une température, ce type de variation se retrouve lors de la création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur intrinsèque de largeur de bande interdite E_g . La conductivité électrique σ est alors de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E_g}{2 k_B \cdot T} \right) \quad (\text{III.10})$$

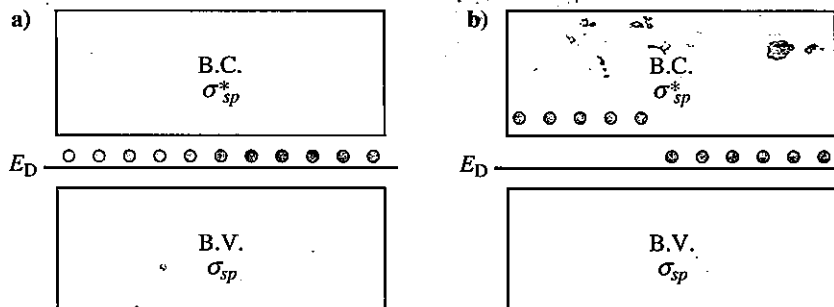
La conductivité électrique d'un semi-conducteur augmente avec la température. Sa variation rapide est d'autant plus sensible que la largeur E_g de la bande interdite est importante.

■ Les impuretés affectent considérablement les propriétés électriques des semi-conducteurs. L'introduction volontaire, en quantité contrôlée, de certaines impuretés constitue le *dopage* du semi-conducteur (doc. 34). Ainsi, la conductivité du silicium augmente d'un facteur 10^3 environ à température ambiante lorsque ce matériau est dopé par 10 p.p.m. d'arsenic ou de bore (10 atomes d'impuretés pour 10^6 atomes du réseau, soit $10^{-3} \%$), mais reste du même ordre lors de sa substitution par 0,5 % de germanium.

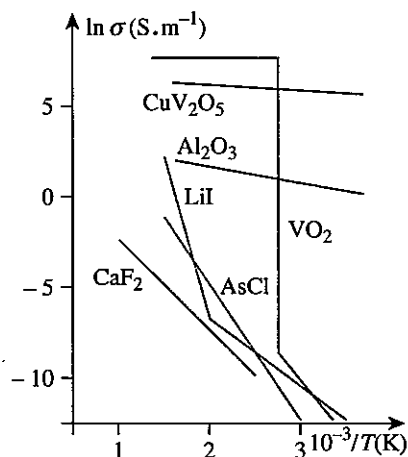
Dans tous les cas, l'impureté introduite dans le silicium engage 4 liaisons covalentes avec les proches voisins. C'est la seule perturbation qui intervient lors d'un dopage par le germanium.

L'introduction d'un atome d'arsenic, élément de la colonne 15, apporte au réseau un électron supplémentaire. Tous les électrons en excès apportés par les impuretés viennent occuper un niveau donneur juste sous la bande de conduction (doc. 35a). Il suffit alors d'une faible énergie thermique pour les exciter dans cette bande de conduction (doc. 35b), ce qui augmente ainsi le nombre de porteurs et donc la conductivité du réseau. L'arsenic est un **atome donneur** et le silicium est devenu un semi-conducteur de **type n**, car la densité des porteurs négatifs est supérieure à celle des porteurs positifs.

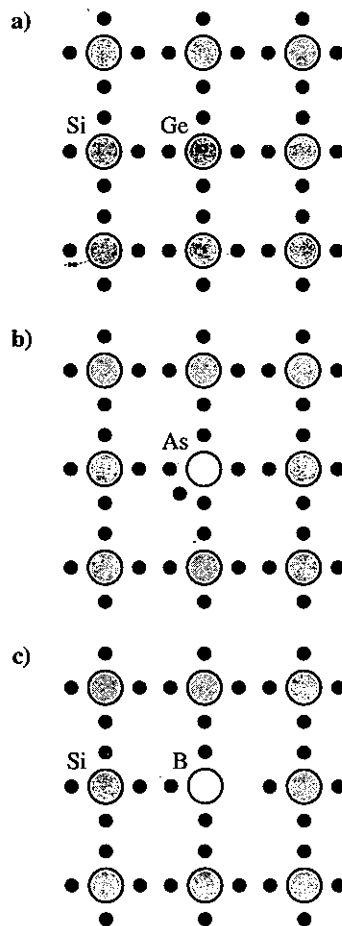
À l'inverse, le bore (colonne 13), impureté trivalente, est déficitaire d'un électron, ce qui revient à créer des trous dans un **niveau accepteur** placé juste au-dessus de la bande de valence (doc. 36a). Sous l'effet de la température, des électrons quittent la bande de valence en créant des **trous** dans celle-ci (doc. 36b) ; parvenus sur le niveau accepteur, ils sont piégés et détruits par recombinaison de paires électron-trou. Le silicium est alors devenu semi-conducteur de **type p** (doc. 36b), car la densité des porteurs positifs est supérieure à celle des porteurs négatifs.



Doc. 35. Création d'un niveau donneur (a) et excitation des électrons dans la bande de conduction (b) dans le silicium dopé à l'arsenic.



Doc. 33. Variation de la conductivité électrique de quelques matériaux. La discontinuité observée pour VO_2 correspond à une transition entre un état semi-conducteur (pour $T < T_1$) et un état métallique (pour $T > T_1$).



Doc. 34. Substitution du silicium par un atome de : a) germanium ; b) arsenic ; c) bore.

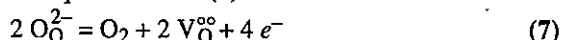
Lorsque les atomes d'un semi-conducteur sont substitués par des atomes d'un élément appartenant à une colonne située à sa droite dans la Classification périodique, des électrons sont apportés au réseau et le matériau devient semi-conducteur de type *n*. La substitution par un élément d'une colonne située à sa gauche crée un déficit d'électrons et le matériau devient semi-conducteur de type *p*.

La position des niveaux donneurs et accepteurs (ou énergie d'ionisation des impuretés) dépend à la fois de la nature du semi-conducteur et de celle des impuretés (doc. 37).

4.2. Conduction dans les oxydes non-stœchiométriques

4.2.1. Oxydes sous-stœchiométriques

La formation d'une lacune d'oxygène doublement ionisée, par départ de dioxygène dans la phase vapeur et excitation des deux électrons piégés sur un site anionique, a été décrite par l'équation-bilan (7) :



Pour tout équilibre thermodynamique, la création des défauts est régie par la loi d'action des masses ; sa constante s'écrit :

$$K_1^\circ = \frac{a(\text{O}_2) \cdot a(\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^2 \cdot a(e^-)^4}{a(\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^2} \quad (\text{III.11})$$

Par analogie avec les solutions diluées, l'activité des ions oxyde O^{2-} , assimilés ici au solvant, peut être prise égale à 1 et celle du dioxygène égale à $\frac{P_{\text{O}_2}}{p^\circ}$.

La notion d'activité ne présente aucune réalité concrète pour les électrons et des lacunes, en revanche leur concentration, c'est-à-dire leur nombre par unité de volume (il s'exprime en m^{-3}), est une grandeur mesurable.

C'est la raison pour laquelle on remplace dans (III.11) les termes $a(\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})$ et $a(e^-)$ par les concentrations correspondantes $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ en lacunes anioniques et n en électrons, avec d'après l'équation-bilan : $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{n}{2}$.

D'où :

$$K_1^\circ = \frac{P_{\text{O}_2}}{p^\circ} \cdot [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^2 \cdot n^4 = \frac{P_{\text{O}_2}}{p^\circ} \cdot \frac{n^6}{4} \quad (\text{III.12})$$

de sorte que :

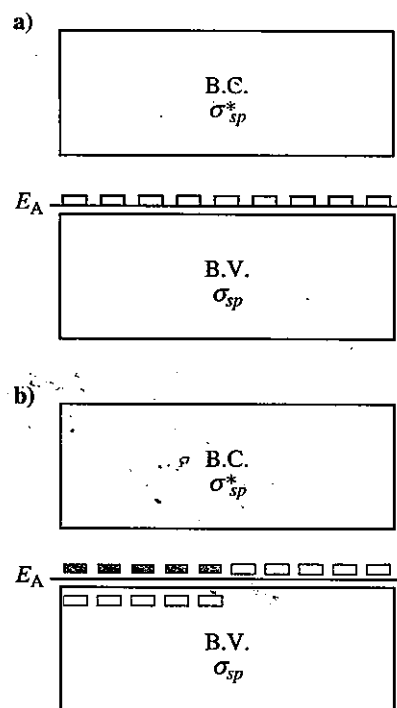
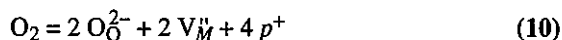
$$n = \left[\frac{4 K_1^\circ \cdot p^\circ}{P_{\text{O}_2}} \right]^{1/6}$$

soit encore :

$$n = k_1 \cdot (P_{\text{O}_2})^{-1/6} \quad (\text{III.13})$$

4.2.2. Oxydes sur-stœchiométriques

Dans un oxyde sur-stœchiométrique MO , toute lacune métallique formée par réaction entre le dioxygène et l'oxyde s'accompagne, selon l'équation-bilan (10), de la création de deux trous.



Doc. 36. Création d'un niveau accepteur (a) et excitation des trous de la bande de valence (b) dans le silicium dopé au bore.

caractère	impureté	Si (en eV)	Ge (en eV)
donneur	P	0,045	0,0128
	As	0,053	0,0140
	Sb	0,043	0,0098
	Bi	0,069	0,0125
accepteur	B	0,045	0,0104
	Al	0,057	0,0102
	Ga	0,065	0,0108
	In	0,162	0,0102

Doc. 37. Énergies d'ionisation expérimentales des impuretés donneur (colonne 15) et accepteur (colonne 13) dans le silicium et le germanium.

La création des défauts dépend cette fois de la constante d'équilibre K_2° :

$$K_2^\circ = \frac{a(\text{O}_2^{2-})^2 \cdot a(\text{V}_M^{''})^2 \cdot a(p^+)^4}{a(\text{O}_2)} \quad (\text{III.14})$$

Un raisonnement analogue au précédent conduit à remplacer dans (III.14) les termes $a(\text{V}_M^{''})$ et $a(p^+)$ par les concentrations correspondantes $[\text{V}_M^{''}]$ en lacunes cationiques et p en trous, avec d'après l'équation-bilan : $[\text{V}_M^{''}] = \frac{p}{2}$.

D'où :

$$K_2^\circ = [\text{V}_M^{''}]^2 \cdot p^4 \cdot \frac{p^\circ}{P_{\text{O}_2}} \cdot \frac{p^6}{4} \cdot \frac{p^\circ}{P_{\text{O}_2}} \quad (\text{III.15})$$

de sorte que :

$$p = \left[\frac{4 P_{\text{O}_2} \cdot K_2^\circ}{p^\circ} \right]^{1/6}$$

soit encore :

$$p = k_2 \cdot (P_{\text{O}_2})^{1/6} \quad (\text{III.16})$$

Ainsi, dans un oxyde MO lacunaire en métal la concentration des trous dépend de la pression en dioxygène.

Dans un oxyde comme FeO , l'exposant de la relation (III.16) varie avec la température (de $1/4$ à $1/8$), par suite de la création de lacunes en fer simplement ionisées ou neutres non envisagées ici.

Dans un oxyde, à température T donnée, la concentration en électrons et celle des trous dépendent de la pression en dioxygène. Les relations $n = f(P_{\text{O}_2})$ et $p = g(P_{\text{O}_2})$ sont souvent caractéristiques de l'oxyde considéré, car elles sont fonction de la composition chimique et de la charge des défauts.

4.2.3. Domaine de stabilité d'un oxyde

La méthode développée ci-dessus constitue une méthode d'investigation puissante, bien que difficile à mettre expérimentalement en œuvre, les pressions de dioxygène étant parfois très faibles, pour définir le domaine d'extension réel d'un oxyde de transition.

La conductivité électrique, somme de la contribution des électrons et des trous, s'exprime, d'après la relation (III.6), par :

$$\sigma = [\mu_p \cdot p + \mu_n \cdot n] \cdot e \quad (\text{III.17})$$

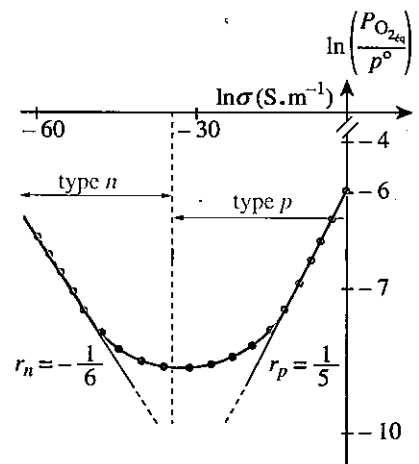
Elle est donc fonction de la pression P_{O_2} , puisque n et p le sont. Le tracé de la fonction $\sigma = f(P_{\text{O}_2})$ (ou, mieux, de $\ln \sigma = g(\ln P_{\text{O}_2})$), permet d'identifier les défauts majoritaires.

L'un des exemples les plus classiques est celui de la zircone pure qui existe de part et d'autre de sa composition nominale ZrO_2 (doc. 38).

Du côté riche en métal, la zircone, déficiente en oxygène (et donc semi-conductrice de type n), se formule ZrO_{2-x} .

Du côté riche en oxygène, la zircone, déficiente en métal (et donc semi-conductrice de type p), se formule $\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2$. L'explication en sera trouvée à l'exercice 10.

► Pour s'entraîner : ex. 9 et 10.



Doc. 38. Influence de la pression d'oxygène sur la non-stœchiométrie de la zircone. Dans les parties linéaires :

$$\ln \sigma_i = A - r_i \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)$$

■ NIVEAUX D'ÉNERGIE DANS LES SOLIDES

- **Méthode C.L.O.A. appliquée aux solides** : La méthode C.L.O.A., utilisée pour les petites molécules, est généralisable lorsque le nombre d'atomes concernés augmente indéfiniment :
- Dans une chaîne infinie d'atomes, l'ensemble des niveaux d'énergie discrets, tel qu'il existe dans une molécule, se transforme alors en un continuum de niveaux d'énergie, appelé *bande d'énergie*.
- Seules les orbitales de valence interviennent dans le schéma de bandes d'un solide.
- La largeur des bandes dans les solides est d'autant plus grande que le recouvrement orbital est important, donc que la distance interatomique est courte.
- Dans un métal contenant n atomes disposant chacun de N_e électrons de valence (soit $N = n \cdot N_e$ électrons), le nombre de niveaux occupés à 0 K est toujours égal à $\frac{N}{2}$.

• **Remplissage des bandes d'énergie** : À $T = 0$ K, la *bande de valence* B.V. désigne la dernière bande occupée, que ce soit partiellement ou totalement, par les N électrons du système ; la *bande de conduction* B.C. correspond à la *première bande permise totalement vide*. Dans la pratique, B.V. et B.C., séparées par une bande interdite de largeur E_g , sont les seules bandes responsables des propriétés électriques.

• **Métaux et isolants** : À $T = 0$ K, la bande de valence ne se présente que de deux manières différentes :

- si elle est *partiellement occupée*, le matériau constitue un *métal* ;
- si elle est *totalement occupée*, le composé est un *isolant*.

• **Conduction électrique** : Liée à un déplacement d'électrons, elle s'effectue aisément au sein de la B.V. pour les métaux. Dans les isolants, elle implique le passage d'électrons de la B.V. à la B.C. L'électroneutralité du réseau impose alors la présence de porteurs ou *trous*, de charge positive $p = +e = +1,6 \cdot 10^{-19}$ C dans la bande de valence.

• **Diélectriques et semi-conducteurs** : Selon la largeur de leur bande interdite E_g , les composés solides covalents se séparent en deux groupes :

- les *diélectriques* (avec $E_g > 3$ eV environ), à la conductivité électrique négligeable ;
- les *semi-conducteurs intrinsèques* (avec $E_g < 3$ eV).

La *semi-conduction extrinsèque* résulte de la présence de dopants, impuretés qui soit donnent des électrons à la B.C. (semi-conduction de type n), soit créent des trous dans la B.V. (semi-conduction de type p).

■ DÉFAUTS DANS LES SOLIDES

• **Définition** : Tout facteur responsable de l'interruption de la régularité parfaite d'un cristal tridimensionnel constitue un défaut de réseau. Il provoque une perturbation des propriétés du cristal.

• **Position normale d'une espèce E** : Pour un cristal de type M_pX_q ($E \equiv M, X$), c'est, par convention, celle qui répond strictement aux considérations structurales (nœud, site cristallographique, ...). Toute autre position occupée par E , ou la présence d'une espèce E' différente de E , est un défaut de réseau.

• **Défauts ponctuels** : Tout cristal a une tendance naturelle à acquérir des défauts ponctuels, et ce d'autant plus que la température est élevée. Les défauts majoritairement présents dans les composés sont les :

- *défauts de Schottky*, dus à la présence de lacunes cationiques V_M et/ou anioniques V_X ; leur création requiert donc le transfert vers l'extérieur d'une paire cation-anion ;
- *défauts de Frenkel*, dus à la présence simultanée d'une lacune d'une espèce donnée et de cette même espèce en position interstitielle.

La présence de défauts de Schottky est favorisée dans les cristaux lorsque cations et anions ont des tailles comparables, alors que celle de défauts de Frenkel se satisfait de tailles atomiques différentes. Un accroissement de température favorise également la création de défauts de Schottky.

■ SOLIDES NON-STœCHIMÉTRIQUES

• **Solutions solides réelles** : En-dessous de la courbe du solidus, le comportement d'un système binaire $A-B$ est souvent intermédiaire entre celui d'une solution idéale (diagramme en fuseau) et celui d'un mélange des deux phases pures (diagramme avec eutectique) ; une solution solide, limitée en composition, se développe à partir de A et/ou de B ; le nombre de motifs Z y reste constant.

• **Classes de solutions solides** : Selon la nature des défauts qu'elle contient, la solution solide qui se développe à partir d'un corps pur (de composition arbitrairement AB , par exemple) est appelée :

- solution solide de substitution, notée S.S.S., si les atomes de B remplacent ceux de A dans le réseau ; elle se formule $A_{1-x}B_{1+x}$;
- solution solide d'insertion, notée S.S.I., si des atomes de B se placent dans des sites cristallographiques vacants du réseau de A ; elle se formule AB_{1+y} ;
- solution solide lacunaire, notée S.S.L., si les atomes de A disparaissent du réseau ; elle se formule $A_{1-z}B$.

• **Défauts dans un composé non-stœchiométrique** : La non-stœchiométrie est équivalente à la présence de défauts ponctuels, l'écart à la stœchiométrie étant une mesure directe de la concentration de ceux-ci. Dans les composés de transition, le champ cristallin a tendance à favoriser une occupation des sites octaédriques par les défauts.

• **Non-stœchiométrie de la wüstite** : L'oxyde de composition nominale FeO n'existe pas. La wüstite constitue une solution solide dont le domaine d'extension maximal se situe à la température de $1\ 370\ ^\circ C$. Pour rendre compte de l'occupation réelle des sites cationiques du réseau oxygéné, il faut écrire la formulation électronique globale de la wüstite $(Fe^{3+}_y)_{tétral}[Fe^{2+}_{1-3x}Fe^{3+}_{2x-y}(V''_{Fe})_x]_{octa}\{O\}$.

■ CONDUCTION DANS LES SOLIDES

• **Conductivité électrique** : La conductivité électrique, exprimée en siemens par mètre, est proportionnelle à la mobilité μ_i des porteurs N à leur charge $z_i \cdot e$:

$$\sigma = \sum_i n_i \cdot |z_i| \cdot e \cdot \mu_i$$

• **Conduction dans les semi-conducteurs** : La conductivité électrique d'un semi-conducteur augmente avec la température. Sa variation est d'autant plus rapide que la largeur E_g de la bande interdite est importante. En l'absence d'impuretés, la semi-conduction est de type intrinsèque (par électron dans B.C. et par trou dans B.V.).

• **Semi-conduction extrinsèque** : Lorsque les atomes d'un semi-conducteur sont substitués par des atomes d'un élément appartenant à une colonne située à sa droite dans la Classification périodique, des électrons sont apportés au réseau et le matériau devient semi-conducteur de type n . La substitution par un élément d'une colonne située à sa gauche crée un déficit d'électrons et le matériau devient semi-conducteur de type p .

• **Conduction dans les oxydes** : Dans un oxyde, à température T donnée, la concentration en électrons et celle des trous dépendent de la pression en dioxygène. Les relations $n = f(P_{O_2})$ et $p = g(P_{O_2})$ sont souvent caractéristiques de l'oxyde considéré, car elles sont fonction de la composition chimique et de la charge des défauts.

Exercices

Données numériques :

$$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} ; m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} ; \\ k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} ; h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} .$$

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS

1 Semi-conduction

Le document 12 donne des largeurs de bande interdite de quelques matériaux semi-conducteurs.

1) Les longueurs d'onde associées à la lumière visible sont comprises entre 400 et 750 nm. Préciser ceux qui, parmi eux, sont photoconducteurs sur l'ensemble du spectre visible. Donner le seuil de photoconduction pour les autres.

2) Un matériau M , dopé par une impureté I , peut symboliquement s'écrire $M:I$. Déterminer le type de semi-conduction que présentent les matériaux dopés suivants :

- a) Ge : As ; b) Si : Ge ; c) Ge : In ; d) GaAs : B ;
e) CdTe : Ge ; f) CdTe : Sb .

3) Carbone, silicium et plomb sont des éléments de la colonne 14. Prévoir si le carborundum SiC adopte une structure à coordinence élevée, comme le plomb, ou réduite, comme le diamant.

2 Défauts ponctuels

La création de défauts ponctuels modifie largement les propriétés physiques des matériaux.

1) Les métaux et les alliages admettent l'existence de trois types de défauts (Frenkel, Schottky et anti-Schottky). Se rajoutent à eux la possibilité d'échange ionique dans le cas des halogénures et des oxydes.

a) Décrire la nature de ces quatre types de défauts.

b) Identifier qualitativement, au vu de simples considérations structurales et/ou énergétiques, la nature du défaut dominant dans les cristaux métalliques, puis dans les cristaux ioniques.

2) L'utilité du bromure d'argent comme révélateur photographique tient à l'existence de défauts de Frenkel provoqués par la migration d'ions Ag^+ .

a) Préciser les lois de conservation qui régissent la création de défauts ponctuels.

b) Exprimer la constante d'équilibre associée à la création de défauts dans AgBr .

3 Stœchiométrie de la thorine

La thorine, ou dioxyde de thorium, ThO_2 , grâce à sa température de fusion élevée ($T_{\text{fus}} : 3\,390\text{ }^\circ\text{C}$), est un matériau réfractaire servant de revêtement intérieur de certains réacteurs nucléaires.

1) La thorine cristallise avec la structure fluorine ; sa masse volumique est $\rho = 9,86 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

a) Rappeler la structure de la fluorine.

b) Calculer le paramètre a de cette maille.

c) Les rayons ioniques des ions Th^{4+} et O^{2-} sont respectivement de 102 et 140 pm.

Évaluer le paramètre de la thorine dans l'hypothèse ionique et en conclure sur la nature des interactions thorium-oxygène dans cet oxyde.

2) La thorine est en fait non-stœchiométrique, le rapport O/Th étant inférieur à 2. Les défauts majoritaires correspondent à des défauts de valence provoqués par des migrations, en direction des cations Th^{4+} , de charges électriques, induites par l'écart à la stœchiométrie.

a) Écrire l'équation de formation des défauts selon que ceux-ci résultent de l'excès d'une espèce ou du défaut de l'autre.

b) La diffraction des rayons X a permis de déterminer exactement le paramètre réel de la thorine ; il vaut $a = 559,53 \text{ pm}$. En déduire la nature exacte des défauts créés dans la thorine.

4 Association de défauts

Bien que résultant d'un déséquilibre atomique, la non-stœchiométrie des cristaux ioniques respecte parfaitement les lois de création de défauts.

1) Le bromure de sodium NaBr, isolant et transparent dans son état usuel, devient rouge et semi-conducteur de type n après avoir été chauffé en présence de vapeurs de lithium. Expliquer cette évolution.

2) Le changement de coloration de l'oxyde de manganèse MnO (il passe de rose à noir) s'accompagne d'une semi-conduction de type p . Décrire le phénomène qui se produit.

3) La non-stœchiométrie de FeO se traduit par la superposition de défauts de Schottky aux défauts de Frenkel .

a) Interpréter le résultat de cette association de défauts.

b) Expliquer pourquoi MnO ne présente pas cette propriété.

5 Oxyde de nickel

L'oxyde de nickel NiO, de type NaCl, est vert lorsqu'il est stœchiométrique ; il prend une coloration noire et devient non-stœchiométrique par chauffage à l'air. Exprimer sous la forme NiO_x , cette non-stœchiométrie peut *a priori* résulter, aussi bien pour l'un ou l'autre des deux ions, de la création de lacunes ou d'une insertion.

1) Établir les quatre équations de formation de défauts possibles.

2) L'oxyde de nickel non-stœchiométrique est semi-conducteur de type p .

a) Montrer que cette indication suffit pour éliminer certaines hypothèses.

xercices

- b) Proposer une méthode permettant alors de trancher en faveur du mécanisme réel.
- c) Écrire la formule cristallographique mettant en évidence les degrés d'oxydation des différents ions, les défauts dominants étant des lacunes d'ions métalliques.

6 Oxyde non-stœchiométrique

Le dioxyde d'uranium UO_2 , de structure fluorine, possède une masse volumique $\rho_1 = 11,37 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

1) Calculer le paramètre de la maille, puis la plus courte distance $d_{\text{U-O}}$. En déduire le rayon R_1 de l'ion U^{4+} , celui de l'ion O^{2-} étant de 140 pm.

2) Cet oxyde est en fait sous-stœchiométrique et peut se formuler U_xO_2 . Une telle écriture symbolise aussi bien l'existence de lacunes cationiques que d'insertion anionique.

a) Formaliser, en fonction de x , l'expression de chacun des deux motifs élémentaires.

b) Exprimer la masse volumique des deux solutions solides.

c) La masse volumique expérimentale est $\rho_2 = 11,66 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour $x = 0,95$.

En déduire la formulation chimique de la solution solide.

3) La neutralité électrique du réseau résulte de défauts de valence obtenus par fixation de deux charges électriques par un ion U^{4+} normal. Ces défauts constituent alors des ions U^{n+} , de rayon ionique R_2 .

a) Écrire, en fonction de x , la formulation électronique du réseau.

b) Évaluer, après avoir exprimé le rayon moyen de l'uranium en fonction de x , le rayon ionique R_2 .

7 Centres colorés

La teinte d'une substance chimique est la couleur complémentaire de la radiation absorbée lors du transfert d'un électron du niveau fondamental vers le premier niveau excité. Le document 25 présente les énergies d'absorption requises pour la création d'un centre coloré F dans un cristal d'halogénure alcalin.

1) Calculer pour chacun d'eux la longueur d'onde de la radiation absorbée.

2) En déduire la couleur que prennent les différents cristaux.

8 Non-stœchiométrie de la wüstite

L'oxyde ferreux, connu sous le nom de wüstite, constitue une solution solide d'un type unique qui sera écrite, sans préjuger de ses propriétés, FeO_x .

Son large domaine d'existence correspond, à 1 300 °C, à des rapports $x = \text{O/Fe}$ tels que $x \in [1,056 ; 1,195]$.

1) Écrire, en partant du composé hypothétique FeO , la formule de la wüstite selon chacun des trois types de non-stœchiométrie connus, en utilisant successivement comme variables les taux d'insertion i , de lacunes ℓ et de substitution s .

2) La connaissance de la masse volumique d'une solution solide permet souvent de déterminer la nature des défauts dominants.

a) Établir dans les trois cas, et en admettant que le paramètre de la maille reste invariant et égal à celui qu'aurait FeO , la relation $\rho = f(x)$ décrivant l'évolution de la masse volumique avec la composition.

b) Calculer, dans chacun des trois cas envisagés, la masse volumique théorique relative à la composition $x = 1,15$.

c) En déduire le type apparent de non-stœchiométrie dans la mesure où, pour cette composition, la masse volumique expérimentale est de $6,26 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3) En réalité, l'hypothèse de la question 2) est trop simplificatrice, car elle néglige la loi de Végard qui régit le paramètre des solutions solides.

a) Établir, en fonction des variables i , ℓ et s , puis de la variable x , les relations $a = g(x)$ donnant l'évolution du paramètre de la maille avec la composition.

b) Calculer alors les trois masses volumiques correspondant à la composition $x = 1,15$.

c) En conclure sur le type réel de non-stœchiométrie.

Données numériques :

• Masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

O = 16,01 ; Fe = 55,85 .

• Rayons ioniques (pm) :

O^{2-} : 140 ; Fe^{2+} = 74 .

9 Charges des lacunes

L'oxyde de cobalt CoO est un oxyde sur-stœchiométrique qui présente la particularité de comporter, selon la température, des lacunes cationiques, neutres ou chargées.

L'existence des défauts de valence sera ici négligée.

1) Écrire les équations-bilans conduisant successivement à la formation de lacunes neutres d'abord, de lacunes simplement, puis doublement, ionisées ensuite.

2) Établir la relation liant les concentrations p , $[\text{V}_{\text{Co}}^{\bullet}]$ et $[\text{V}_{\text{Co}}^{\bullet\bullet}]$ respectivement en trous et en lacunes simplement et doublement ionisées, à la pression $P_{\text{O}_{2\text{eq}}}$ en dioxygène.

3) Exprimer ensuite la loi générale de variation de la conductivité σ en fonction de la pression $P_{\text{O}_{2\text{eq}}}$.

En déduire ses formes limites lorsque l'un des trois types de défauts est majoritairement présent.

4) Déterminer le type de lacunes présent à la température de 1 000 K, si la conductivité électrique est de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ à l'air, et de $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ sous une pression de 10^{-4} bar.

10 Non-stœchiométrie de la zircone

L'oxyde de zirconium ZrO_2 , connu sous le nom de zircone, cristallise avec une structure de type fluorine.

1) La zircone présente, à température constante, un large domaine d'existence fonction de la pression d'équilibre $P_{O_{2\text{eq}}}$ en dioxygène. Selon les valeurs de $P_{O_{2\text{eq}}}$, la non-stœchiométrie résulte de l'existence de lacunes de zirconium, quatre fois ionisées, ou de celle de lacunes d'oxygène, deux fois ionisées.

a) Écrire les deux équations de formation des défauts intervenant dans ce composé.

b) Prévoir le type de conduction électrique attendu dans chaque hypothèse.

c) Établir la loi de variation de la conductivité $\sigma = f(P_{O_{2\text{eq}}})$.

2) Les mesures de conductivité en fonction de la pression de dioxygène ont abouti au graphe représenté au document 37.

a) Indiquer dans quels domaines de pression les hypothèses précédentes sont justifiées.

b) En déduire la pression $P_{O_{2\text{eq}}}$ correspondant à la stœchiométrie de la zircone.

UTILISATION DES ACQUIS

11 * Non-stœchiométrie des pyrrhotites

La pyrrhotite FeS est un composé covalent qui cristallise avec une structure de symétrie hexagonale dans laquelle les atomes de fer occupent les sites octaédriques d'un réseau compact d'atomes de soufre ; les paramètres de la maille sont $a = 345 \text{ pm}$ et $c = 570 \text{ pm}$. La pyrrhotite est en réalité non-stœchiométrique avec une formule Fe_uS ($u \in [0,875; 1,0]$). La variation des paramètres au sein de la solution solide sera considérée comme négligeable.

1) Calculer la masse volumique du cristal de FeS stœchiométrique.

2) Établir, en fonction de u , l'expression de la masse volumique des pyrrhotites Fe_uS dans le cas :

a) d'une solution solide d'insertion ;

b) d'une solution solide lacunaire.

3) La masse volumique de $Fe_{0,875}S$ est d'environ $4,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

En déduire le type de non-stœchiométrie des pyrrhotites.

12 ** Défauts de Frenkel

Comme son homologue $AgBr$, le chlorure d'argent $AgCl$ se caractérise par la présence de défauts de Frenkel dus à la migration d'ions Ag^+ vers des sites tétraédriques.

1) L'enthalpie libre de formation de ces défauts de Frenkel est : $\Delta_f G_F^\circ = 104,5 - 0,0595 T \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Écrire l'équation de formation des défauts.

b) Exprimer, en fonction de T , la fraction molaire x en ions Ag^+ en position interstitielle.

c) Calculer la fraction molaire y en lacunes d'ions Ag^+ à 300 et 600 K.

2) La conductivité électrique dans $AgCl$ est de type ionique, car elle résulte du déplacement des ions Ag^+ , la cinétique du transfert suivant une loi de type Arrhénius. Elle a été mesurée à diverses températures :

$T(K)$	400	450	500	550	600	667
$\sigma(S \cdot m^{-1})$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	1,9

Calculer l'énergie d'activation nécessaire au transfert des ions interstitiels.

3) Des ions Cd^{2+} peuvent se substituer aux ions Ag^+ en position normale ; ils constituent ainsi des défauts positifs Cd_{Ag}^{2+} ; leur fraction molaire est désignée par z .

a) Établir les relations $x = f(z)$ et $y = g(z)$ liant entre eux les divers défauts et discuter du déplacement des ions Ag^+ en position interstitielle en fonction de z .

b) Montrer que, si les mobilités des ions Ag^+ et les lacunes V_{Ag} sont identiques dans le cristal, la conductivité ionique du cristal dopé ne dépend que de la valeur de z .

c) Exprimer la relation $R = f(z/y)$ où R représente le rapport entre les conductivités σ_d du cristal dopé et σ_0 du cristal pur.

d) Pour $z = 0,02$, les mesures de conductivité ont donné pour R les résultats suivants :

$T(K)$	300	400	500	600	700
R	$1,94 \cdot 10^5$	$1,25 \cdot 10^3$	$5,48 \cdot 10^1$	7,05	1,95

Calculer la fraction molaire y_0 en lacunes V_{Ag} pour le cristal pur et retrouver la relation $\Delta_f G_F^\circ = f(T)$.

13 ** Défauts de Schottky

Un cristal métallique réel est, à l'équilibre, constitué, à la température T , de N atomes de métal et de n défauts de Schottky ($n \ll N$). Le niveau énergétique de référence est celui du cristal parfait d'enthalpie standard H_p° et d'entropie standard S_p° . L'enthalpie nécessaire à la création d'un défaut de Schottky, supposée intervenir sans variation de volume appréciable, est ΔH_S° .

1) Évaluer l'enthalpie standard H_f° du cristal réel à la température T .

2) La statistique de Boltzmann constitue un outil précieux pour calculer l'entropie d'un système.

a) Calculer, en simplifiant l'expression statistique au moyen de l'approximation de Stirling rappelée au document 22, l'entropie standard S_f° du cristal réel à la température T .

Exercices

b) En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard G_f° du cristal réel.

3) Exprimer le nombre n de défauts présents en fonction de N , ΔH_f° , k_B et T . En déduire la proportion de lacunes présentes dans le cuivre à 1 000 K, leur enthalpie standard de formation étant d'environ 1 eV.

14 * Oxyde lacunaire

Comme de nombreux oxydes de transition, l'oxyde de niobium Nb_2O_5 est un composé dont la non-stœchiométrie résulte de la création, à haute température, de lacunes d'oxygène doublement ionisées.

1) Écrire l'équation d'équilibre qui lie cet oxyde au dioxygène en équilibre avec le solide.

2) Les charges électroniques libérées au cours de cette réaction créent ensuite des défauts de valence en s'associant aux cations en position normale dans le réseau.

a) Identifier la nature de ces défauts de valence.

b) Écrire le mécanisme de transfert de charge qui est responsable de la conduction électrique.

3) Montrer que, dans les conditions ainsi définies, la concentration $[V_O^{\bullet\bullet}]$ en lacunes ionisées varie proportionnellement à une puissance énième de la pression partielle en dioxygène P_{O_2} .

4) L'écart à la stœchiométrie de l'oxyde Nb_2O_{5-x} , toujours proportionnel à $[V_O^{\bullet\bullet}]$, varie aussi avec la température. Les valeurs de $px = -\log x$, mesurées sous une pression $P_{O_2} = 10^{-13}$ bar, sont les suivantes :

$\theta(^{\circ}C)$	927	977	1 027	1 077	1 127	1 177	1 227
px	2,54	2,30	2,05	1,82	1,59	1,41	1,21

Déterminer l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ des lacunes en considérant que leur entropie standard de formation $\Delta_f S^\circ$ ne varie pas dans l'intervalle de température considéré.

15 ** Conduction dans les oxydes

Dans la structure NaCl, la méthode C.L.O.A. s'applique parfaitement aux interactions cation-anion. Les orbitales moléculaires, résultat de la combinaison des O.A. des ions M^{2+} et O^{2-} , sont uniquement de type σ et conduisent à la formation, dans un cristal, d'une bande σ pleine et d'une bande σ^* vide. Plusieurs oxydes MO de transition cristallisent avec cette structure NaCl ; leur paramètre de maille est donné ci-dessous.

élément M	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni
Z	22	23	25	26	27	28
$a_{MO}(pm)$	417	409	445	430	425	419

1) Préciser le type de site cristallographique occupé par les cations dans ces oxydes. Calculer pour chacun d'eux la plus courte distance cation-cation d .

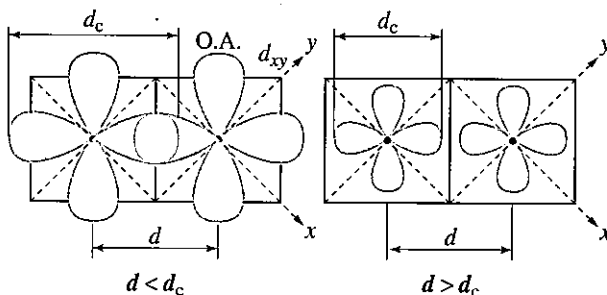
2) Un cation forme autant de liaisons σ qu'il a d'anions proches voisins. Ses autres orbitales de valence peuvent servir à former des liaisons métal-métal.

a) Préciser les orbitales de valence des éléments M.

b) Identifier, en ne tenant compte que de la règle du recouvrement maximum, quelles sont, parmi elles, celles qui forment les liaisons σ .

c) Rappeler le nom que porte, dans la théorie du champ cristallin, l'ensemble constitué par les O.A. restantes.

3) La structure de bandes des oxydes MO comprend deux parties : l'une due aux liaisons cation-anion avec formation d'une bande σ_{MO} pleine et d'une bande σ^* vide, l'autre aux interactions métal-métal. Selon la valeur de la distance cation-cation d , ces dernières provoquent la formation de bandes infinies (pour $d < d_c$) ou de niveaux non-liants (pour $d > d_c$).



a) Établir la structure de bandes de ces oxydes selon que d soit supérieur ou inférieur à d_c .

b) Les électrons du cation de transition viennent occuper strictement des niveaux d'énergie résultant des interactions métal-métal.

Montrer que, selon la valeur relative de d et de d_c , ils jouent soit le rôle d'électrons libres comme dans un métal, soit celui d'impuretés comme dans un isolant. Identifier dans chaque cas les bandes de valence et de conduction.

4) La distance critique d_c (en pm) dépend du numéro atomique Z de l'ion M^{2+} et de son spin S ; elle est donnée par la relation empirique :

$$d_c = 376 - 3Z - 4S \cdot (S + 1)$$

a) Déterminer la valeur de la distance critique pour chaque oxyde MO, les ions M^{2+} se trouvant tous dans une configuration électronique à spin fort.

b) En déduire le type de conduction que présente chaque oxyde à 0 K.

16 * Occupation des états

Le lithium, de masse volumique $\rho = 530 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, cristallise avec la structure cubique centrée ; son niveau de Fermi est caractérisé par une énergie $E_F = 4,72 \text{ eV}$.

1) Dans le modèle de l'électron libre, l'énergie électronique est strictement de type cinétique.

Calculer la vitesse des électrons au niveau de Fermi.

2) Un cristal de lithium se présente en grains cubiques d'arête moyenne 0,1 mm.

Déterminer le nombre n d'atomes alcalins que renferme un grain.

3) Le nombre de niveaux électroniques dégénérés correspondant à une valeur donnée E de l'énergie est connu sous le nom de densité d'états $N(E)$. Pour les métaux alcalins, dans un espace de volume V , $N(E)$ est donnée, par la relation :

$$N(E) = 4 \pi \sqrt{2} \cdot \frac{m_e^{3/2} \cdot V}{h^3} \cdot E^{1/2}$$

Le nombre total N de niveaux électroniques occupés s'obtient en intégrant $N(E)$ entre les niveaux 0 et E_F .

a) Évaluer le nombre N d'états occupés contenus dans :

α) un grain ; β) un cristal de 1 cm³ ; γ) une maille élémentaire.

b) Comparer ces résultats au nombre d'électrons n disponibles dans ces différents volumes.

17 *** Défauts majoritaires

La nature des défauts majoritaires d'un cristal dépend à la fois de considérations géométriques, comme la taille des ions présents, et de considérations énergétiques, comme l'énergie de stabilisation du champ cristallin.

1) Comparer la nature et la concentration des défauts dans les trois composés suivants : fluorure de sodium NaF, oxyde de calcium CaO et oxyde de cobalt CoO, tous de structure NaCl.

2) Imaginer les possibilités de défauts ponctuels dans les fluorures de calcium CaF₂ et de plomb PbF₂, tous deux à structure fluorine. En déduire le(s) type(s) de défauts présents dans chacun d'eux.

3) Dans les oxydes d'aluminium Al₂O₃, de chrome Cr₂O₃ et de fer Fe₂O₃, les ions M^{3+} occupent les deux-tiers des sites octaédriques d'un réseau compact d'ions oxyde.

a) Commenter pour chaque cation la possibilité d'avoir un degré d'oxydation stable autre que +3.

b) Dans un champ tétraédrique, les O.A. $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont stabilisées de $-\frac{3}{5} \Delta_t$, et les O.A. d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} sont déstabilisées de $+\frac{2}{5} \Delta_t$ par rapport à un champ sphérique.

Prévoir l'influence du champ cristallin sur les ions Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁴⁺, Fe²⁺ et Fe³⁺ dans le cas d'un champ octaédrique (Δ_o) ou tétraédrique (Δ_t). On ne s'intéressera qu'aux états à spin fort (HS) et on prendra $\Delta_t \approx \frac{4}{9} \Delta_o$.

c) En déduire la nature des défauts majoritaires dans chacun de ces oxydes.

Données numériques :

$R(\text{Al}^{3+}) = 56 \text{ pm}$; $R(\text{Cr}^{3+}) = 63 \text{ pm}$; $R(\text{Fe}^{3+}) = 64 \text{ pm}$;
 $R(\text{Co}^{2+}) = 72 \text{ pm}$; $R(\text{Na}^+) = 97 \text{ pm}$; $R(\text{Ca}^{2+}) = 99 \text{ pm}$;
 $R(\text{Pb}^{2+}) = 120 \text{ pm}$; $R(\text{F}^-) = 136 \text{ pm}$; $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$.

18 ** Conduction dans les semi-conducteurs

Dans les semi-conducteurs intrinsèques, les concentrations en porteurs de charge (n en électrons dans la bande B.C. et p en trous dans la bande B.V.), exprimés en m⁻³, varient respectivement en fonction de la température selon les relations :

$$n = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_g - E_F}{k_B \cdot T}\right) \quad (1)$$

$$p = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_F}{k_B \cdot T}\right) \quad (2)$$

où E_g et E_F représentent respectivement la largeur de bande interdite et l'énergie de Fermi du matériau.

1) Donner la signification physique de N_c et N_v . Préciser ensuite les relations qui lient, à toute température, N_c et N_v d'une part, n et p d'autre part.

2) La résistance électrique d'un barreau d'une substance pure S_1 chute d'un facteur deux lorsque la température s'élève de 20 à 50 °C.

a) Déduire de cette évolution le type de conduction dont S_1 est l'objet.

b) Identifier ce matériau en comparant sa largeur de bande interdite E_g , déduite des mesures de conductivité, aux largeurs théoriques données au document 12.

3) La conductivité électrique d'un semi-conducteur S_2 passe, entre 300 et 328 K, de 2,7 à 8,1 S.m⁻¹.

a) En déduire la nature de ce nouveau matériau.

b) Déterminer le nombre de porteurs de charges présents à 300 K, les mobilités des électrons et des trous étant, pour ce semi-conducteur S_2 , respectivement de $\mu_- = 0,38$ et de $\mu_+ = 0,18 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

c) En déduire la valeur du coefficient N_v pour le semi-conducteur S_2 à 300 K.

4) Dans un semi-conducteur, le coefficient $N_0 = \sqrt{N_c \cdot N_v}$ peut être considéré comme constant, à T donnée, que celui-ci soit dopé ou non. Deux cristaux de germanium, C_1 et C_2 , répondant initialement aux conditions de la question 3), subissent un dopage, par du phosphore pour l'un, par du bore pour l'autre. Leur conductivité σ à 300 K est alors de $10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour C_1 , de $10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour C_2 .

a) Donner, dans chaque cas, le schéma de structure électronique qui rend compte de leurs propriétés.

b) Calculer, pour chacun d'eux, le nombre et la nature des porteurs de charge présents.

DIAGRAMMES D'ELLINGHAM

Introduction

OBJECTIFS

- Savoir reconnaître les réactions rédox par voie sèche.
- Savoir établir, à partir des données thermodynamiques, l'équation d'Ellingham qui décrit l'évolution thermique par voie sèche d'un couple rédox oxyde/corps simple.
- Utiliser cette équation pour définir le seuil de corrosion d'un métal par le dioxygène.
- Savoir utiliser le diagramme d'Ellingham pour comparer les couples rédox oxyde/corps simple entre eux, et en déduire les conditions de réduction d'un oxyde, par un corps simple (métal, non métal) ou un autre oxyde, par voie sèche.
- Savoir construire et interpréter le diagramme d'Ellingham pour les chlorures, les sulfures, ...
- Préciser les conditions thermodynamiques et cinétiques d'utilisation des principaux réducteurs industriels.

PRÉREQUIS

- Notions d'oxydant et de réducteur (cf. 1^{re} année).
- Grandeurs standard de réaction : $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r C_p^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ (cf. chap. 3).
- Enthalpie libre (cf. chap. 1) et affinité chimique d'une réaction (cf. chap. 4).
- Déplacements d'équilibres (cf. chap. 4).

Les métaux, à l'exclusion des métaux nobles (Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Hg, ...), ne se rencontrent que très rarement dans la nature à l'état de corps simples (métal natif). Leurs minerais sont des formes combinées oxydées (oxydes, halogénures, carbonates, phosphates, sulfures, sulfates, nitrates, ...).

Certains éléments chimiques apparaissent en outre sous des formes anioniques : l'aluminium dans la bauxite, le silicium dans les silicates, par exemple.

Leur extraction s'avère relativement complexe dans la mesure où les procédés industriels mis en jeu font, en général, intervenir plusieurs étapes, souvent onéreuses, car fortement consommatrices d'énergie. Avec les carbonates et les sulfures, la première étape consiste en l'obtention des oxydes correspondants, par calcination à température peu élevée et libération de dioxyde de carbone pour les premiers, par combustion (ou grillage) à l'air et formation de dioxyde de soufre pour les seconds.

L'extraction du métal intervient le plus souvent par réduction de l'oxyde, d'où l'intérêt de bien connaître les équilibres de formation des différents oxydes afin d'établir les conditions thermodynamiques qui régissent leurs éventuelles réactions avec divers agents réducteurs, d'une part, le processus de corrosion par voie sèche des métaux par suite de leur oxydation à l'air, d'autre part. Les aspects cinétiques de ces réactions, bien qu'importants à température peu élevée, ne seront généralement pas pris en compte.

Les conséquences en seront examinées au point de vue industriel, les réducteurs usuels étant alors le carbone C, le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H₂.

Réactions rédox par voie sèche

1.1. Oxygène et oxydes

1.1.1. Oxygène

Dans l'écorce terrestre dont il constitue l'élément le plus abondant (46,4 % en masse), loin devant le silicium (27,7 %) et l'aluminium (8,1 %), l'élément oxygène est présent sous forme d'oxydes solides et d'eau. Il représente aussi, sous forme de dioxygène au sol (doc. 1) et d'ozone dans la stratosphère, 23 % de la masse de l'atmosphère ; il provient alors principalement de l'action de la lumière solaire sur la vapeur d'eau jaillie des volcans ou de la photosynthèse des plantes.

Réactif de base de l'industrie, le dioxygène utilisé est généralement celui de l'air quand la présence de diazote n'est pas gênante. Dans le cas contraire, le dioxygène est essentiellement obtenu, à l'état liquide, par distillation fractionnée de l'air, la production française (3,1 millions de tonnes en 1992) correspondant à environ 3 % de la production mondiale. Dans l'industrie chimique, le dioxygène est principalement utilisé en sidérurgie (60 m³ de dioxygène consommés par tonne d'acier produit) et en synthèse organique (méthanol, éthanal, ...) ou minérale (oxydes, explosifs, ...) ; il sert aussi de comburant (soudure au chalumeau en chaudronnerie, fusées spatiales, domaine de la santé).

1.1.2. Oxydes

Les oxydes, de formule générale M_xO_y , résultent de la combinaison de l'oxygène avec un autre élément : seuls les premiers gaz nobles (He, Ne, Ar) ne donnent pas de combinaisons. De très nombreux métaux (alcalins, alcalino-terreux, Al, Cr, Mn, Fe, ...) et non-métaux (B, S, P, C, Si) brûlent dans le dioxygène. Très fréquemment exothermiques, les réactions chimiques mises en jeu, dites **réactions de combustion**, sont fortement liées aux conditions cinétiques ; selon les cas, elles s'avèrent lentes (Al à froid, Fe porté au rouge) ou vives (apparition d'une flamme). Elles sont parfois spectaculaires, puisque souvent spontanées dans le cas des alcalins (feux de sodium, hantise des exploitants des centrales nucléaires à surgénérateur). Les métaux nobles (colonne 11 du Tableau périodique), les halogènes (colonne 17) et l'azote (à l'exception de la formation des oxydes NO_x dans la haute atmosphère) ne réagissent qu'indirectement.

Les composés oxygénés se caractérisent, suite à la très forte électronégativité de l'élément oxygène ($\chi(O) = 3,5$), par la présence, au moins formelle, d'ions oxyde O^{2-} (n.o. = -II), avec pour seules exceptions le fluorure OF_2 (n.o. = +II) ou les peroxydes, tels H_2O_2 , et superoxydes, comme KO_2 , qui comportent respectivement les groupements O_2^{2-} et O_2^- .

En outre, le caractère acide ou basique d'un oxyde M_xO_y en solution aqueuse dépend, dans une large mesure :

- de la différence d'électronégativité $\Delta\chi = \chi(O) - \chi(M)$ entre l'oxygène et l'élément M considéré : oxyde ionique à caractère basique si $\Delta\chi$ est important, oxyde covalent à caractère acide si $\Delta\chi$ est faible ;
- du degré d'oxydation^(*) de M dans l'oxyde M_xO_y (n.o. (M) = $2 \frac{y}{x}$) : renforcement du caractère acide lorsque n.o. augmente, d'où l'intérêt de bien identifier la valeur n.o. à partir du nom même de l'oxyde considéré (doc. 2).

gaz	formule	volume (en %) (en ppm)
diazote	N ₂	78,09
dioxygène	O ₂	20,95
argon	Ar	0,93
dioxyde de carbone	CO ₂	0,03
néon	Ne	18 ^(*)
hélium	He	5,2 ^(*)
méthane	CH ₄	1,1 ^(*)
krypton	Kr	1,1 ^(*)
dihydrogène	H ₂	0,50 ^(*)
hémioxyde d'azote	N ₂ O	0,27 ^(*)
monoxyde de carbone	CO	0,19 ^(*)
xénon	Xe	0,08 ^(*)
ozone	O ₃	0,01 ^(*)

Doc. 1. Composition moyenne de l'air sec au sol (1 ppm équivaut à 10⁻⁴ %). La teneur en vapeur d'eau, de 0,53 % en moyenne, atteint parfois 5 % sur les côtes équatoriales Sous-le-Vent.

(*) Les notions de degré d'oxydation et de nombre d'oxydation sont strictement équivalentes.

x/y	n.o.	préfixe	exemple	nom usuel	nom officiel
0,5	+ I	hémi	Cl_2O	hémioxyde de chlore	oxyde de chlore (I)
1,0	+ II	mono	NiO	monoxyde de nickel	oxyde de nickel (II)
1,5	+ III	sesqui	Cr_2O_3	sesquioxyde de chrome	oxyde de chrome (III)
2,0	+ IV	di	MnO_2	dioxyde de manganèse	oxyde de manganèse (IV)
2,5	+ V	—	V_2O_5	pentaoxyde de divanadium	oxyde de vanadium (V)
3,0	+ VI	tri	SO_3	trioxyde de soufre	oxyde de soufre (VI)
3,5	+ VII	—	Re_2O_7	heptaoxyde de dirhénium	oxyde de rhénium (VII)
4,0	+ VIII	tétra	OsO_4	tétraoxyde d'osmium	oxyde d'osmium (VIII)

Doc. 2. Nomenclature des oxydes M_xO_y en Chimie minérale.

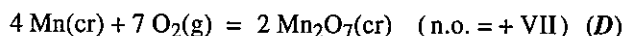
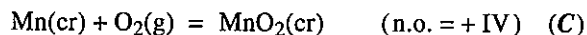
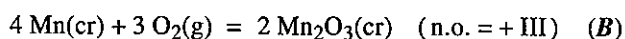
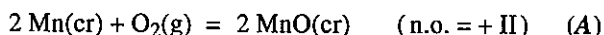
Remarque :

Certains oxydes se caractérisent par la présence simultanée d'un même élément à deux degrés d'oxydation différents. C'est le cas de la magnétite Fe_3O_4 dans laquelle le fer présente les n.o. + II et + III (un ion Fe^{2+} et deux ions Fe^{3+}).

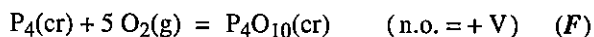
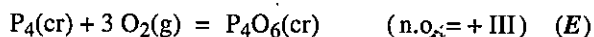
1.2. Réactions et couples rédox

De très nombreuses réactions chimiques conduisent à la formation d'un oxyde M_xO_y par combustion d'une espèce B dans le dioxygène gazeux^(*). Selon la nature de B , elles se décomposent en trois catégories :

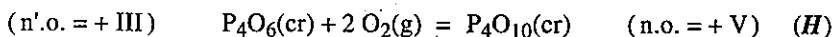
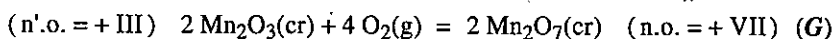
- B est un métal, le manganèse par exemple (n.o. (Mn) = 0) :



- B est un non-métal, le phosphore par exemple (n.o. (P) = 0) :

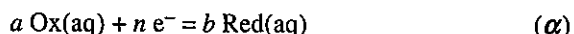


- B est un sous-oxyde M_xO_y , de degré d'oxydation n'.o. (M) = $2 \frac{y}{x} < \text{n.o.} (M)$:



Dans toutes les réactions (A) à (H), l'élément oxygène, qui atteint son état d'oxydation minimal – II, gagne formellement deux électrons et est donc réduit. Ces électrons ne pouvant provenir que de l'espèce B elle-même, il y a nécessairement oxydation de celle-ci, le degré d'oxydation n.o. de l'un des éléments constitutifs de B (Mn ou P dans les exemples précédents) augmentant alors.

Par analogie avec les réactions rédox en solution aqueuse vues en première année :



l'espèce $B^{(*)}$ constitue alors l'espèce réduite d'un couple rédox dont l'oxyde M_xO_y est l'espèce oxydée conjuguée.

(*) Les équations-bilans s'écrivent normalement, en accord avec les recommandations de l'U.I.C.P.A., avec des coefficients stœchiométriques v_i entiers les plus petits possibles.

(**) Dans toute la suite de ce chapitre, il ne sera fait aucune différence entre le caractère de la liaison chimique de l'espèce B (de n.o. = 0) métal et celui du non-métal.

La terminologie corps simple s'applique donc indifféremment à un métal ou à un non-métal.

Dans ces conditions, l'association d'une espèce oxydée, l'**oxydant** Ox_i ($Ox_i \equiv M_xO_y$), et d'une espèce réduite, le **réducteur** Red_i ($Red_i \equiv M, M_xO_y$), se traduit par une relation générale de la forme :

$$a' Ox_i = b' Red_i + n O_2(g) \quad (\beta)$$

dans laquelle les deux membres conjugués d'un couple rédox sont liés par l'intermédiaire du dioxygène^(*). Selon la nature de B , le couple Ox_i/Red_i sera noté M_xO_y/M ou M_xO_y/M_xO_y .

Ce type de réaction (β), qui sera étendu par remplacement du dioxygène par une autre phase, gazeuse ou solide (cf. § 3.3), porte le nom de **réaction rédox par voie sèche**.

Il constitue alors la généralisation à des réactions solide-gaz (tels les exemples (A) à (H) précédents, mais aussi à des réactions liquide-gaz ou gaz-gaz (cf. § 2.2.1.)), de la notion de couple rédox, limitée jusqu'ici au domaine des solutions aqueuses. Toute notion développée sur les réactions rédox en solution aqueuse peut ainsi s'étendre aux réactions rédox par voie sèche.

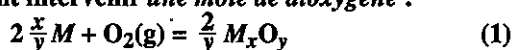
Le fait qu'une même espèce, par exemple le manganèse dans les réactions (A) à (D), puisse posséder plusieurs degrés d'oxydation stables rend impérative la définition des conditions d'existence de chacun d'eux.

L'étude des équilibres chimiques nous a appris (cf. chap. 4, 5 et 6, *Thermodynamique chimique*, PC-PC*) que ceux-ci dépendent à la fois de la quantité des réactifs en présence, et en particulier de celle du dioxygène, et des fonctions thermodynamiques qui régissent l'équilibre considéré.

La comparaison directe, d'un système à l'autre, des conditions de formation des divers oxydes à partir des corps simples correspondants, implique de se placer dans des situations où l'un des paramètres mis en jeu sert de référence.

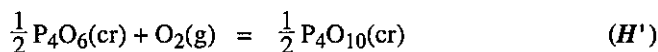
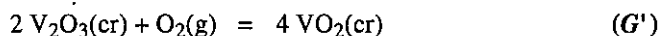
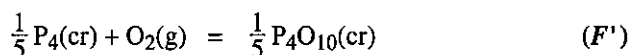
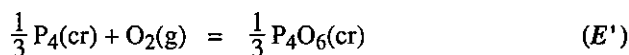
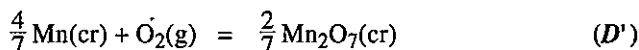
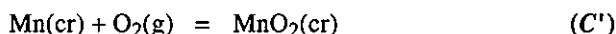
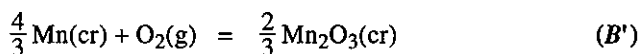
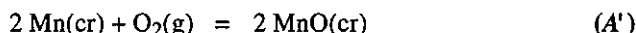
D'où :

Par convention, l'équation-bilan de la réaction d'obtention d'un oxyde de formule M_xO_y à partir d'un corps simple M (ou d'un sous-oxyde $M_x'O_{y'}$) s'écrit en faisant intervenir une mole de dioxygène :



Cette convention oblige souvent à faire apparaître des coefficients stœchiométriques non entiers dans les équations-bilans.

Ainsi, les équations-bilans (A) à (H) se réécrivent :



(*) Selon la définition donnée en première année, la réaction (β) comporte en fait deux couples rédox :

• le couple M_xO_y/M , où intervient la variation $\Delta n.o.$ du nombre d'oxydation du corps simple M ;

• le couple O_2/M_xO_y , où intervient la variation $\Delta n.o.$ du nombre d'oxydation de l'oxygène.

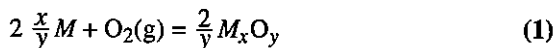
Nous particulariserons l'étude du couple M_xO_y/M .

2 Construction des diagrammes d'Ellingham

2.1. Approximation d'Ellingham

Dans ce paragraphe, nous considérerons particulièrement le cas où l'espèce réduite B est un corps simple (métal ou non-métal), celui où elle est un oxyde de degré d'oxydation inférieur s'en déduisant.

Les grandeurs thermodynamiques standard, qui caractérisent la formation de l'oxyde M_xO_y selon l'équilibre :



se relie entre elles à l'aide de la relation classique (cf. III.13, *Thermodynamique chimique, PC-PC**) :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S_1^\circ(T)$$

avec, par définition (cf. III.31 et III.12, *Thermodynamique chimique, PC-PC**) :

$$\Delta_r H_1^\circ(T) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ(T)$$

$$\text{et :} \quad \Delta_r S_1^\circ(T) = \sum_i \nu_i \cdot S_i^\circ(T)$$

où $\Delta_f H_i^\circ(T)$ et $S_i^\circ(T)$ représentent respectivement l'enthalpie standard de formation et l'entropie absolue standard de toute espèce B_i (réactif ou produit) qui intervient, affectée du coefficient stœchiométrique ν_i , dans l'équilibre considéré.

Les tables de données thermodynamiques donnent, à une température déterminée T° (en général $T^\circ = 298,15 \text{ K}$), les valeurs des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et des entropies absolues standard S° . Pour la réaction (1), puisque $\Delta_f H^\circ(T^\circ)$ est, par définition, nulle pour un corps simple dans son état standard de référence, ce qui est le cas du dioxygène, il vient alors :

$$\Delta_r H_1^\circ(T) = \frac{2}{y} \Delta_f H_{M_xO_y}^\circ - 2 \frac{x}{y} \Delta_f H_M^\circ \quad (\text{IV.1a})$$

$$\Delta_r S_1^\circ(T) = \frac{2}{y} S_{M_xO_y}^\circ - 2 \frac{x}{y} S_M^\circ - S_{O_2}^\circ \quad (\text{IV.1b})$$

Si M est un corps simple dans son état standard de référence, $\Delta_f H_M^\circ = 0$; l'expression (IV.1a) se réduit alors au seul terme lié à la formation de l'oxyde.

La valeur de ces grandeurs, à la température T , s'obtient généralement à l'aide des relations de Kirchhoff (cf. III.14 et III.15, *Thermodynamique chimique, PC-PC**) :

$$\Delta_r H_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_{p1}^\circ(T') \cdot dT'$$

$$\Delta_r S_1^\circ(T) = \Delta_r S_1^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \frac{\Delta_r C_{p1}^\circ(T')}{T'} \cdot dT'$$

où la capacité calorifique standard de la réaction, $\Delta_r C_{p1}^\circ(T)$, est :

$$\Delta_r C_{p1}^\circ(T) = \frac{2}{y} C_{pM_xO_y}^\circ - 2 \frac{x}{y} C_{pM}^\circ - C_{pO_2}^\circ \quad (\text{IV.2})$$

Or, le plus souvent, même pour de larges écarts de température entre T° et T :

$$\int_{T^\circ}^T \Delta_r C_{p1}^\circ(T') \cdot dT' \ll \Delta_r H_1^\circ(T^\circ) \quad \text{et} \quad \int_{T^\circ}^T \frac{\Delta_r C_{p1}^\circ(T')}{T'} \cdot dT' \ll \Delta_r S_1^\circ(T^\circ)$$

Aussi, une hypothèse simplificatrice, appelée **approximation d'Ellingham**, consiste à négliger les termes résultant de l'intégration de $\Delta_r C_{p1}(T)$, et se traduit en pratique par :

$$\Delta_r H_1^\circ(T) \approx \Delta_r H_1^\circ(T^\circ) \quad (\text{IV.3a})$$

$$\Delta_r S_1^\circ(T) \approx \Delta_r S_1^\circ(T^\circ) \quad (\text{IV.3b})$$

L'approximation d'Ellingham conduit donc à réécrire l'enthalpie libre standard de réaction sous la forme :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T^\circ) - T \cdot \Delta_r S_1^\circ(T^\circ) \quad (\text{IV.4})$$

Cette approximation n'est valable que si aucun des constituants ne subit de changement de phase^(*), car cette transformation s'accompagne toujours d'une variation simultanée de l'enthalpie et de l'entropie.

Sur tout intervalle où aucun changement de phase ne se produit, $\Delta_r G_1^\circ(T) = \alpha + \beta \cdot T$ est ainsi fonction affine de la température absolue, dont la pente β est égale à l'opposé de la variation d'entropie standard de la réaction d'obtention de l'oxyde. En revanche, lors d'un changement de phase de M (ou de M_xO_y), $\Delta_r S_1^\circ$ est modifiée (il en est de même pour $\Delta_r H_1^\circ$), ce qui entraîne un changement de pente de $\Delta_r G_1^\circ(T)$.

Pour un couple oxydant-réducteur M_xO_y/M , l'ensemble des segments formant le graphe $\Delta_r G^\circ(T)$ constitue son **diagramme d'Ellingham** propre. $\Delta_r G^\circ(T)$ s'exprime en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de dioxygène, la référence étant, par définition, **une mole de dioxygène**.

► Pour s'entraîner : ex. 1.

2.2. Tracé du diagramme

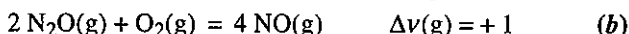
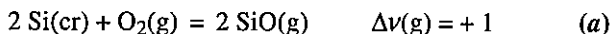
2.2.1. Signe de la pente

Considérons, ici, l'évolution de la courbe $\Delta_r G_1^\circ(T) = f(T)$ qui décrit, dans l'approximation d'Ellingham, la formation de l'oxyde M_xO_y à partir du métal M , en se limitant à un domaine de température où aucun changement d'état physique ne se produit pour des espèces considérées.

Selon la valeur de $\Delta v(g)$, qui caractérise la variation de quantité de matière gazeuse au cours de la réaction (1), trois cas doivent être successivement examinés :

■ Cas où $\Delta v(g) > 0$

C'est le cas de l'oxydation du silicium en monoxyde de silicium ou celle du protoxyde d'azote en monoxyde d'azote :



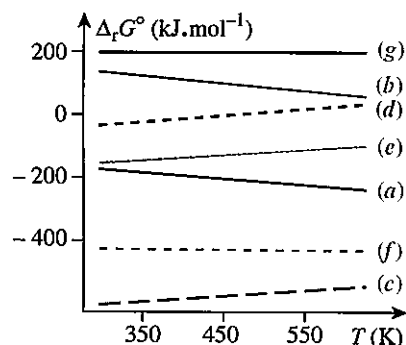
Ces équations-bilans traduisent un accroissement de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction. Le désordre augmentant, l'entropie de réaction est donc positive. La **pente β** de chacune des droites d'Ellingham (a) et (b) correspondantes est **négative** (doc. 3).

(*) Le diagramme de Clapeyron d'un corps pur B décrit les transformations physiques qu'il subit en fonction de la pression p et de la température T .

Si, à $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$, B se trouve à l'état solide ; il passe, sous l'effet d'un accroissement de la température, d'abord par l'état liquide (fusion à la température $T_{\text{fus}}(B)$) avant de parvenir à l'état vapeur (ébullition à la température $T_{\text{vap}}(B)$), la sublimation n'étant que très rarement observée.

Dans certains cas, la fusion est précédée de transitions à l'état solide, à une température $T_{\text{tr}}(B) < T_{\text{fus}}(B)$, avec passage d'une variété allotropique à une autre (exemples : structures graphite et diamant du carbone, réseaux cubiques I et F du fer).

Toutes ces réactions sont **endothermiques** et mettent en jeu, à T croissant, des enthalpies et des entropies de réaction positives, notées respectivement $\Delta_{\text{fus}} X^\circ(T_{\text{fus}})$, $\Delta_{\text{vap}} X^\circ(T_{\text{vap}})$, $\Delta_{\text{sub}} X^\circ(T_{\text{sub}})$ et $\Delta_{\text{tr}} X^\circ(T_{\text{tr}})$, avec $X^\circ \equiv H^\circ$ ou S° .

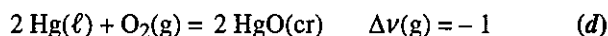
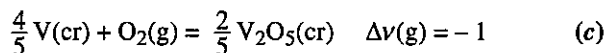


Doc. 3. Influence de la variation $\Delta v(\text{g})$ de la quantité de matière gazeuse sur l'enthalpie libre de formation d'un oxyde M_xO_y dans l'approximation d'Ellingham. Aucun changement de phase n'intervient, dans le domaine de température considéré, pour les deux termes des couples ici représentés. Les droites caractérisent respectivement les couples Ox_i/Red_i : (a) SiO/Si ; (b) $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$; (c) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}$; (d) HgO/Hg ; (e) $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2\text{O}$; (f) SO_2/S ; (g) NO/N_2 .

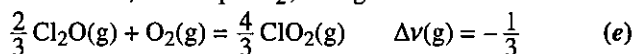
■ Cas où $\Delta v(g) < 0$

C'est le cas le plus fréquent puisqu'il apparaît :

- lorsque M et M_xO_y sont en phases condensées (solides ou liquides) :



- lorsque certains constituants, autres que O_2 , sont gazeux :



Ces trois équations-bilans traduisent une décroissance de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction. Cette fois, le désordre diminue quand la réaction avance, à T et p constantes ; l'entropie de réaction est donc négative. La pente β de chacune des droites d'Ellingham (c), (d) et (e) correspondantes est positive.

■ Cas où $\Delta v(g) = 0$

Des exemples caractéristiques de cette situation correspondent à ceux de l'oxydation du soufre au stade de dioxyde de soufre, ou du diazote à celui de monoxyde d'azote :



La quantité de matière gazeuse reste constante au cours de la réaction ; la variation d'entropie de réaction est alors très faible (elle peut être positive ou négative), de sorte que la pente β des droites d'Ellingham (f) et (g) est quasi nulle.

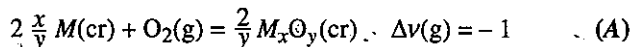
2.2.2. Influence d'un changement d'état physique

Le raisonnement va être conduit dans l'hypothèse (la plus courante) où M est un corps simple (métal ou non), de température de fusion $T_{fus}(M)$ inférieure à celle, $T_{fus}(M_xO_y)$, de son oxyde M_xO_y (doc. 4). Soit respectivement $\Delta_{fus}H_M^\circ$ et $\Delta_{fus}H_{M_xO_y}^\circ$, les enthalpies standard de fusion du corps simple (à $T_{fus}(M)$) et de l'oxyde (à $T_{fus}(M_xO_y)$).

2.2.2.1. Changement d'état d'un corps simple

Considérons, à titre d'exemple, le cas de la fusion. La description du phénomène nécessite le calcul des grandeurs thermodynamiques de l'équation (IV.3) avant et après $T_{fus}(M)$.

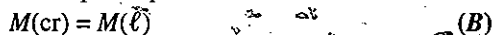
- Pour $T < T_{fus}(M)$, l'équation-bilan (1) se formule :



Les expressions (IV.3) sont alors telles que :

$$\Delta_r H_1^\circ(T) = \Delta_r H_A^\circ(T^\circ) \quad \text{et} \quad \Delta_r S_1^\circ(T) = \Delta_r S_A^\circ(T^\circ)$$

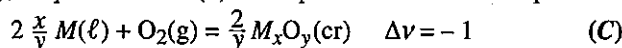
- À $T_{fus}(M)$, intervient la fusion du corps simple :



Les deux phases étant en équilibre, leurs potentiels chimiques sont égaux ($\mu_M(cr) = \mu_M(\ell)$). Il en résulte que $\Delta_r G_B^\circ = 0$. Les expressions thermodynamiques correspondant à cette réaction sont alors :

$$\Delta_r H_B^\circ = \Delta_{fus}H_M^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r S_B^\circ = \frac{\Delta_{fus}H_M^\circ}{T_{fus}(M)}$$

- Pour $T' > T_{fus}(M)$, l'équation-bilan (1) correspond maintenant à l'équilibre :



Les expressions (IV.3) s'écrivent alors :

$$\Delta_r H_1^\circ(T) = \Delta_r H_C^\circ(T_{fus}(M)) \quad \text{et} \quad \Delta_r S_1^\circ(T) = \Delta_r S_C^\circ(T_{fus}(M))$$

	$T'(K)$
$M(g) + M_xO_y(g)$	
$M(g) + M_xO_y(\ell)$	$T_{vap}(M_xO_y)$
$M(\ell) + M_xO_y(\ell)$	$T_{vap}(M)$
$M(\ell) + M_xO_y(cr)$	$T_{fus}(M_xO_y)$
$M(cr) + M_xO_y(cr)$	$T_{fus}(M)$

Doc. 4. États physiques des phases M et M_xO_y .

L'ordre des changements d'état retenu ici est le plus fréquent, mais d'autres séquences sont possibles.

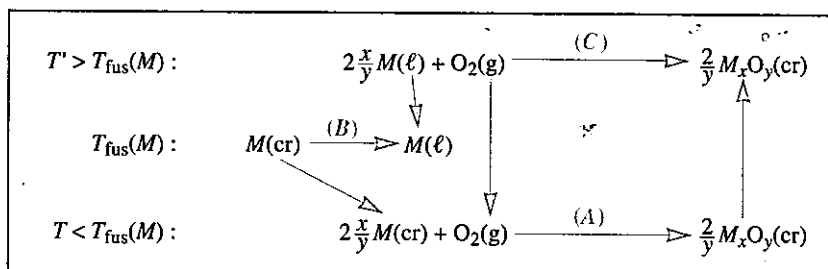
L'application du Premier Principe de la Thermodynamique à la transformation (C), en négligeant toujours l'influence de la température sur l'enthalpie de formation d'une phase donnée (hypothèse d'Ellingham), conduit, conformément au cycle présenté au document 5, à la relation :

$$(C) = (A) - 2 \frac{x}{y} (B)$$

de sorte que :

$$\Delta_r S_C^\circ(T_{\text{fus}}(M)) = \Delta_r S_A^\circ(T^\circ) - 2 \frac{x}{y} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_M^\circ}{T_{\text{fus}}(M)} < \Delta_r S_A^\circ(T^\circ) \quad (\text{IV.5a})$$

$$\Delta_r H_C^\circ(T_{\text{fus}}(M)) = \Delta_r H_A^\circ(T^\circ) - 2 \frac{x}{y} \Delta_{\text{fus}} H_M^\circ < \Delta_r H_A^\circ(T^\circ) \quad (\text{IV.5b})$$



◀ Doc. 5. Cycle thermodynamique de l'oxydation du corps simple M en oxyde M_xO_y avant et après sa fusion.

La continuité de la courbe d'Ellingham au changement d'état à $T_{\text{fus}}(M)$ (point F cf. doc. 6) est, en effet, assurée : $\Delta_r G_C^\circ(T_{\text{fus}}(M)) = \Delta_r G_A^\circ(T_{\text{fus}}(M))$.

La relation (IV.5a) fait apparaître une diminution de l'entropie de réaction d'Ellingham $\Delta_r S_1^\circ$, de sorte que la **pen**te de la courbe $\Delta_r G_1^\circ(T) = f(T)$ **aug**mente lors de la **f**usion du **c**orps **s**imple : il en est de même lors de son ébullition à la température $T_{\text{vap}}(M)$ (le point figuratif serait alors noté E).

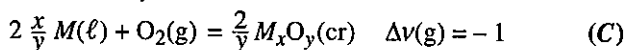
D'où, plus généralement :

Lorsque, par élévation de la température, le corps simple M change d'état physique (transition allotropique T, fusion F, ébullition E), la courbe d'Ellingham $\Delta_r G_1^\circ(T) = f(T)$ du couple rédox M_xO_y/M présente un point anguleux, avec accroissement de la pente.

2.2.2.2. Changement d'état de l'oxyde

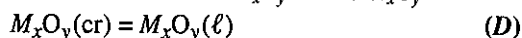
De même, la description du phénomène nécessite le calcul des diverses grandeurs thermodynamiques de l'équation (IV.3) avant et après $T_{\text{fus}}(M_xO_y)$ de l'oxyde :

• Pour $T_{\text{fus}}(M) < T' < T_{\text{fus}}(M_xO_y)$, l'équation-bilan (1) se formule :



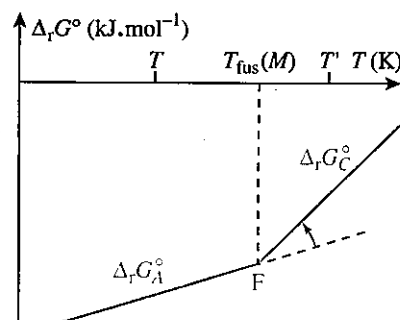
Les expressions (IV.3) sont celles de la réaction (C) précédente.

• À $T_{\text{fus}}(M_xO_y)$, intervient la fusion de l'oxyde ($\mu_{M_xO_y}(\text{cr}) = \mu_{M_xO_y}(\ell)$) :



Comme $\Delta_r G_D^\circ = 0$, il en résulte :

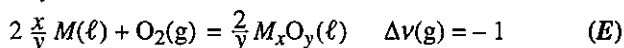
$$\Delta_r H_D^\circ = \Delta_{\text{fus}} H_{M_xO_y}^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r S_D^\circ = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{M_xO_y}^\circ}{T_{\text{fus}}(M_xO_y)}$$



Doc. 6. Évolution de la courbe d'Ellingham $\Delta_r G_1^\circ(T)$ lors de la fusion du corps simple.

4. DIAGRAMMES D'ELLINGHAM

• Pour $T''' > T_{\text{fus}}(M_xO_y)$, l'équation-bilan (1) est maintenant :



Les nouvelles expressions (IV.3) s'en déduisent :

$$\Delta_r H_1^\circ(T) = \Delta_r H_C^\circ(T_{\text{fus}}(M_xO_y)) \quad \text{et} \quad \Delta_r S_1^\circ(T) = \Delta_r S_E^\circ(T_{\text{fus}}(M_xO_y))$$

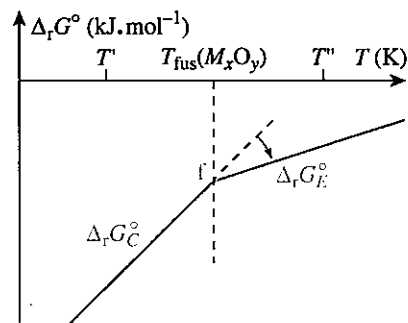
La transformation (E) se décrit à l'aide du cycle présenté au document 7 :

$$(E) = (C) + \frac{2}{y} (D)$$

Le Premier Principe de la Thermodynamique conduit, dans l'hypothèse d'Ellingham, à :

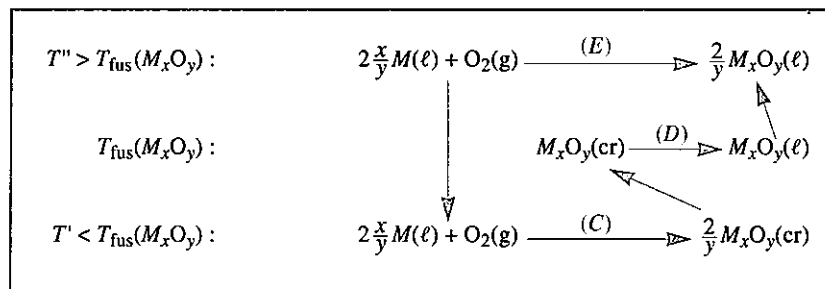
$$\Delta_r S_E^\circ(T_{\text{fus}}(M_xO_y)) = \Delta_r S_C^\circ(T_{\text{fus}}(M)) + \frac{2}{y} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{M_xO_y}^\circ}{T_{\text{fus}}(M_xO_y)} > \Delta_r S_C^\circ \quad (\text{IV.6a})$$

$$\Delta_r H_E^\circ(T_{\text{fus}}(M_xO_y)) = \Delta_r H_C^\circ(T_{\text{fus}}(M)) + \frac{2}{y} \Delta_{\text{fus}} H_{M_xO_y}^\circ > \Delta_r H_C^\circ \quad (\text{IV.6b})$$



Doc. 8. Évolution de la courbe d'Ellingham $\Delta_r G_1^\circ(T)$ lors de la fusion de l'oxyde.

◀ Doc. 7. Cycle thermodynamique de l'oxydation du corps simple M en oxyde M_xO_y avant et après la fusion de celui-ci.



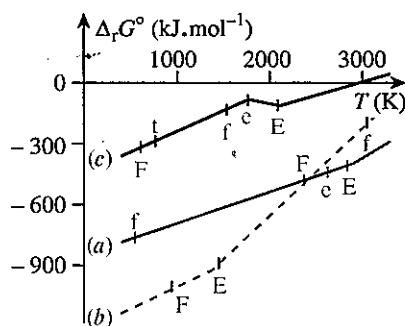
Comme lors de la fusion du corps simple, il y a continuité de la courbe d'Ellingham au changement d'état (point f cf. doc. 8). En revanche, l'augmentation de $\Delta_r S_1^\circ$ se traduit, sur le diagramme, par une **diminution de la pente** de la courbe d'Ellingham $\Delta_r G_1^\circ(T) = f(T)$ lors de la **fusion de l'oxyde** ; il en serait de même lors de son ébullition à la température $T_{\text{vap}}(M_xO_y)$, le point figuratif étant alors noté e.

D'où, plus généralement :

Lorsque, par élévation de la température, l'oxyde M_xO_y change d'état physique (transition allotropique t, fusion f, ébullition e), la courbe d'Ellingham $\Delta_r G_1^\circ(T) = f(T)$ du couple rédox M_xO_y/M présente un point anguleux, avec décroissance de la pente.

Remarque : Si, à la pression de référence $p^\circ = 1$ bar, la température d'ébullition $T_{\text{vap}}(M)$ d'un corps simple est généralement bien connue, il n'en est pas de même pour celle, $T_{\text{vap}}(M_xO_y)$, d'un oxyde. En effet, les oxydes se décomposent très souvent, à l'état liquide, avec libération de dioxygène, bien avant d'atteindre l'ébullition.

Le document 9 présente, à titre d'exemple, le diagramme $\Delta_r G_1^\circ(T) = f(T)$ relatif aux couples B_2O_3/B , MgO/Mg et PbO/Pb . L'expression analytique de segments de droite qui constituent ces trois courbes en sera recherchée aux exercices 3 et 7, en utilisant les équations générales établies ci-dessus et les valeurs numériques extraites des tables de données thermodynamiques.



Doc. 9. Courbes d'Ellingham des couples :

(a) B_2O_3/B ; (b) MgO/Mg ; (c) PbO/Pb .

La dénomination des points anguleux des courbes d'Ellingham répond à une double signification conventionnelle :

• caractères majuscules pour le corps simple M, minuscules pour l'oxyde conjugué M_xO_y ;

• lettres correspondant à l'initiale du changement de phase : T et t pour une transition allotropique, F et f pour la fusion, E et e pour l'ébullition (existent aussi S et s pour la sublimation).

Application 1

Établir la courbe d'Ellingham du couple ZnO/Zn entre 300 et 2 200 K, température vers laquelle la zincite ZnO se décompose à l'air.

Données :

• Enthalpies standard de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :
 $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = 0$; $\Delta_f H^\circ(\text{Zn}) = 0$; $\Delta_f H^\circ(\text{ZnO}) = -348,3$.

• Entropies standard absolues ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) :
 $S^\circ(\text{O}_2) = 205,0$; $S^\circ(\text{Zn}) = 41,6$; $S^\circ(\text{ZnO}) = 43,6$.

• Températures de changement d'état (K) :
 $T_{\text{fus}}(\text{Zn})$; 693 ; $T_{\text{vap}}(\text{Zn}) = 1\,180$.

• Enthalpies de changement d'état ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :
 $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Zn}) = 6,7$; $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Zn}) = 114,8$.

Du fait de la décomposition de l'oxyde ZnO avant sa fusion, les seuls changements d'état physique observables sont la fusion F et l'ébullition E du zinc (doc. 10).

Les équilibres à considérer sont alors :

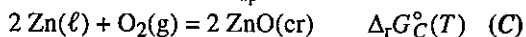
• Pour $T < T_{\text{fus}}(\text{Zn})$:



• À $T = T_{\text{fus}}(\text{Zn})$:



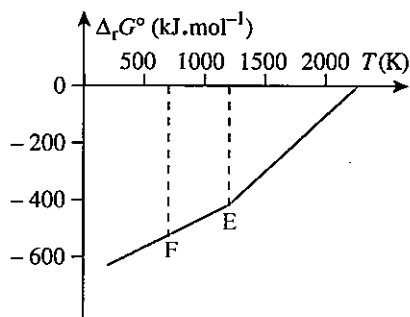
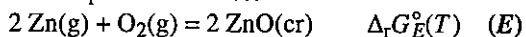
• Pour $T_{\text{fus}}(\text{Zn}) < T < T_{\text{vap}}(\text{Zn})$:



• À $T = T_{\text{vap}}(\text{Zn})$:



• Pour $T_{\text{vap}}(\text{Zn}) < T < T_{\text{déc}}(\text{ZnO})$:



Doc. 10. Courbe d'Ellingham du couple ZnO/Zn.

1) Pour $T < T_{\text{fus}}(\text{Zn})$, l'équation d'Ellingham est du type :

$$\Delta_r G_A^\circ(T) = \Delta_r H_A^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S_A^\circ(T)$$

avec : $\Delta_r H_A^\circ(T) = 2 \Delta_f H_{\text{ZnO}}^\circ = -696,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_A^\circ(T) = 2 S_{\text{ZnO}}^\circ - 2 S_{\text{Zn}}^\circ - S_{\text{O}_2}^\circ = -201,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{soit : } \Delta_r G_A^\circ(T) = -696,6 + 0,201 T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1)$$

2) À $T = T_{\text{fus}}(\text{Zn})$, $\Delta_r G_B^\circ(T_{\text{fus}}(\text{Zn})) = 0$, d'où :

$$\Delta_r H_B^\circ = \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Zn}}^\circ = 6,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et : } \Delta_r S_B^\circ = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{Zn}}^\circ}{T_{\text{fus}}(\text{Zn})} = 9,67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les phases Zn(cr), Zn(ℓ), ZnO(cr) et O₂(g) sont alors en équilibre :

$$(C) = (A) - 2(B)$$

d'où :

$$\Delta_r H_C^\circ(T) = \Delta_r H_A^\circ(T) - 2 \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Zn}}^\circ = -710,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_C^\circ(T) = \Delta_r S_A^\circ(T) - 2 \Delta_r S_B^\circ = -220,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour $T_{\text{fus}}(\text{Zn}) < T < T_{\text{vap}}(\text{Zn})$, l'équation d'Ellingham se formule :

$$\Delta_r G_C^\circ(T) = -710,0 + 0,220 T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2)$$

3) À $T = T_{\text{vap}}(\text{Zn})$, $\Delta_r G_D^\circ(T_{\text{vap}}(\text{Zn})) = 0$, d'où :

$$\Delta_r H_D^\circ(T) = \Delta_{\text{vap}} H_{\text{Zn}}^\circ = 114,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et : } \Delta_r S_D^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{Zn}}^\circ}{T_{\text{vap}}(\text{Zn})} = 97,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les phases Zn(ℓ), Zn(g), ZnO(c) sont en équilibre avec le dioxygène :

$$(E) = (C) - 2(D)$$

d'où :

$$\Delta_r H_E^\circ(T) = \Delta_r H_C^\circ(T) - 2 \Delta_{\text{vap}} H_{\text{Zn}}^\circ = -939,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_E^\circ(T) = \Delta_r S_C^\circ(T) - 2 \Delta_r S_D^\circ = -414,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour $T_{\text{vap}}(\text{Zn}) < T < T_{\text{déc}}(\text{ZnO})$, la courbe d'Ellingham a pour équation :

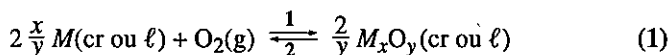
$$\Delta_r G_E^\circ(T) = -939,6 + 0,415 \cdot T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (3)$$

2.3. Domaines de stabilité des espèces d'un couple

Dans un système tel que les trois phases $M(\text{cr ou } \ell)$, $M_xO_y(\text{cr ou } \ell)$ et $O_2(g)$ sont en présence, la variance vaut dans le cas général :

$$v = n - r + 2 - \varphi = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$$

Il existe donc une relation univoque $P = f(T)$ qui décrit l'équilibre qui les lie. Si celui-ci est défini par l'équation-bilan (1), le sens 1 correspond à la formation de l'oxyde :



À la température T , l'affinité chimique $\mathcal{A}_1$ de ce système, donnée par l'équation (IV.29, *Thermodynamique chimique, PC-PC**), fait intervenir les activités a_M du corps simple, $a_{M_xO_y}$ de l'oxyde et a_{O_2} du dioxygène :

$$\mathcal{A}_1(T) = -\Delta_r G_1^\circ - RT \cdot \ln \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} \cdot a_{O_2}} \quad (IV.7)$$

Comme M et M_xO_y sont deux phases condensées pures (solides ou liquides) et que le dioxygène est assimilé à un gaz parfait, il en résulte que :

$$\mathcal{A}_1(T) = -\Delta_r G_1^\circ - RT \cdot \ln Q_1 = -\Delta_r G_1^\circ + RT \cdot \ln P_{O_2}/p^\circ$$

En définissant par $P_{O_{2eq}}$, la pression en dioxygène à l'équilibre ($\mathcal{A}_1(T) = 0$), il vient :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = RT \cdot \ln \frac{P_{O_{2eq}}}{p^\circ} \quad (IV.8)$$

de sorte que :

L'affinité chimique d'un système, dans lequel M est oxydé en M_xO_y et ne mettant en jeu que du dioxygène et des phases condensées, ne dépend que de la pression de ce gaz :

$$\mathcal{A}_1(T) = RT \cdot \ln \frac{K_1^\circ}{Q_1} = RT \cdot \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_{2eq}}} \quad (IV.9)$$

Trois cas sont alors à considérer selon la valeur de la pression en dioxygène :

- Pour $P_{O_2} = P_{O_{2eq}}$, soit $Q_1 = K_1^\circ$, il résulte que $\mathcal{A}_1(T) = 0$.

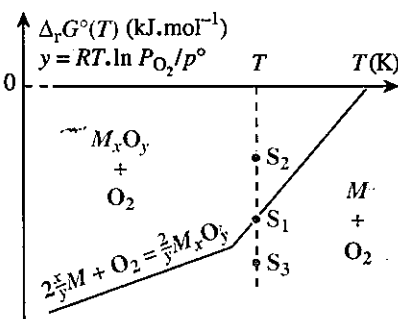
Les trois phases sont en présence ; le système est en équilibre. Le point figuratif du système se trouve sur la droite d'équilibre. À la température T , il s'agit du point S_1 (doc. 11).

- Pour $P_{O_2} > P_{O_{2eq}}$, $\mathcal{A}_1(T) > 0$.

Le système tend à évoluer naturellement dans le sens de la formation de l'oxyde (sens 1). Si, à la température T , la pression du dioxygène est maintenue supérieure à la pression d'équilibre, tout le métal est oxydé. L'espace situé au-dessus de la courbe d'équilibre constitue ainsi le domaine de stabilité de l'oxyde M_xO_y (exemple : point S_2 , cf. doc. 11).

- Pour $P_{O_2} < P_{O_{2eq}}$, $\mathcal{A}_1(T) < 0$.

Le système tend à évoluer naturellement dans le sens de la réduction de l'oxyde (sens 2). Si, à la température T , la pression du dioxygène est maintenue inférieure à la pression d'équilibre, tout l'oxyde est réduit. La surface située en dessous de la courbe d'équilibre constitue donc le domaine de stabilité du corps simple M (exemple : point S_3 , cf. doc. 11).



Doc. 11. Domaines de stabilité du corps simple M et de l'oxyde M_xO_y . En ordonnées sont portées les grandeurs $\Delta_r G^\circ(T)$ et $RT \cdot \ln P_{O_2}/p^\circ$ dont l'homogénéité est établie à la relation (IV.8).

D'où, en conclusion :

La courbe d'Ellingham représente le lieu des points où, en fonction de T , un réducteur Red_i est en équilibre avec sa forme oxydée Ox_i en présence de dioxygène. Le réducteur Red_i est stable en dessous de cette courbe, l'oxydant Ox_i au-dessus.

Application 2

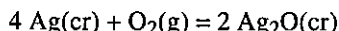
Un récipient, de volume V variable, contient initialement 1,00 mol d'argent et 0,40 mol de dioxygène. Il est maintenu à la température constante $T = 500 \text{ K}$, pour laquelle l'argent et l'oxyde d'argent (I) sont des solides.

- 1) Déterminer la pression d'équilibre $P_{\text{O}_2\text{eq}}$ correspondant à l'oxydation de l'argent par le dioxygène.
- 2) Établir la loi de variation de la pression P du système lorsque le récipient subit une compression de volume de la valeur initiale $V_i = 10,0 \text{ L}$ jusqu'à la valeur finale $V_f = 1,0 \text{ L}$.

Données :

$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{Ag}_2\text{O} = -31,1$;
 $S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{Ag} = 42,6$; $\text{Ag}_2\text{O} = 121,3$;
 $\text{O}_2 = 205,0$.

- 1) La réaction à considérer a pour équation-bilan :



L'enthalpie libre de réaction est alors :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T)$$

avec : $\Delta_r H^\circ(T) = 2 \Delta_f H^\circ_{\text{Ag}_2\text{O}} = -62,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^\circ(T) = 2 S^\circ_{\text{Ag}_2\text{O}} - 4 S^\circ_{\text{Ag}} - S^\circ_{\text{O}_2} = -132,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'après l'équation (IV.8), l'oxydation de l'argent se produit à $T = 500 \text{ K}$, pour :

$$P_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2\text{eq}} = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{R \cdot T}$$

$$= 1 \cdot \exp \frac{-62,2 + 0,1328 \cdot 500}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 500} = 2,75 \text{ bar}$$

- 2) • Le dioxygène étant assimilé à un gaz parfait, la pression initiale P_i du système est donnée par :

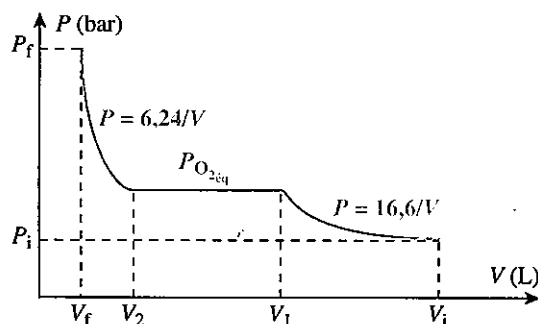
$$P_i = n_{\text{O}_2} \cdot \frac{R \cdot T}{V_i} = 0,4 \cdot \frac{8,314 \cdot 500}{10 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 1,66 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,66 \text{ bar}$$

Puisque $P_i < P_{\text{O}_2\text{eq}}$, il n'y a pas d'oxydation au départ.

- Comme la quantité n_i de dioxygène reste constante tant que l'oxydation n'intervient pas, la pression augmente sous l'effet de la compression (doc. 12). Numériquement (avec V en litres) :

$$P = n_i \cdot \frac{R \cdot T}{V} = \frac{16,6}{V} \text{ bar}$$



Doc. 12. Évolution de la pression dans le récipient.

- L'oxydation débute lorsque $P = P_{\text{O}_2\text{eq}}$.

Ceci correspond à $V_1 = \frac{16,6}{P_{\text{O}_2\text{eq}}} = 6,05 \text{ L}$.

- La variance du système est égale à 1 ; comme la température est fixée, sa pression reste constante ($P = P_{\text{O}_2\text{eq}}$) pendant l'oxydation.

- L'oxydation s'achève lorsque tout l'argent a été oxydé, ce qui implique la disparition de $\Delta n = 0,25 \text{ mol}$ de O_2 . Il en reste donc $n_2 = 0,15 \text{ mol}$.

Le volume du récipient est alors :

$$V_2 = n_2 \cdot \frac{R \cdot T}{P_{\text{O}_2\text{eq}}} = 2,27 \text{ L}$$

- Au-delà, le récipient contient 0,50 mol d'oxyde d'argent et 0,15 mol de dioxygène. D'où :

$$P = n_2 \cdot \frac{R \cdot T}{V} = \frac{6,24}{V} \text{ bar}$$

(avec V en litres).

La pression finale atteinte pour $V_f = 1 \text{ L}$ est alors telle que :

$$P_f = 6,24 \text{ bar}$$

3 Applications des diagrammes d'Ellingham

Le document 13 représente les diagrammes d'Ellingham relatifs à l'oxydation par le dioxygène de divers réducteurs Red_i en l'espèce conjuguée Ox_i correspondante^(*).

Des graphes représentant $y = RT \cdot \ln P_{\text{O}_2}/p^\circ$ sont également superposés aux graphes $\Delta_r G_i^\circ(T) = f(T)$ caractéristiques de $P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_{2\text{eq},i}}$. Leur utilisation sera développée plus loin (doc. 14).

Outre la détermination des domaines de stabilité relatifs du métal M et de son oxyde $M_x\text{O}_y$ développée au paragraphe 2.3., il est alors possible d'étudier la corrosion du métal M par le dioxygène (cf. § 3.1.) ainsi que la capacité de réduction d'un oxyde par un corps simple (cf. § 3.2.).

Nous nous limiterons dans cette étude au cas où O_2 est le seul gaz présent ; le cas où M (ou $M_x\text{O}_y$) est gazeux sera signalé en remarque.

3.1. Corrosion d'un métal par le dioxygène

Soit un métal M qui, sous l'effet du dioxygène, est susceptible de se transformer, selon la réaction (1), en son oxyde $M_x\text{O}_y$. L'oxydation est caractérisée, par exemple, par $\Delta_r G_1^\circ(T)$.

Tant que M et $M_x\text{O}_y$ sont solides ou liquides, la variance ν de ce système à l'équilibre est $\nu = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$, de sorte que le choix de la température T impose naturellement la pression totale P . Il en est de même de celle $P_{\text{O}_{2\text{eq}}}$ du dioxygène, seule espèce gazeuse présente, qui est donnée par :

$$P = P_{\text{O}_{2\text{eq}}} = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G_1^\circ(T)}{R \cdot T} \quad (\text{IV.10})$$

En présence de dioxygène, à la température T , le métal M est oxydé (ou **corrodé**) à l'état d'oxyde $M_x\text{O}_y$ si la pression partielle P_{O_2} est supérieure ou égale à la pression d'équilibre $P_{\text{O}_{2\text{eq}}}(T)$.

La pression $P_{\text{O}_{2\text{eq}}}$ est alors appelée **pression de corrosion** à la température T .

La superposition, aux graphes $\Delta_r G_i^\circ(T)$, des graphes $y = RT \cdot \ln P_{\text{O}_2}/p^\circ$, définit pour diverses valeurs de la pression en dioxygène, conduit à des abaques pression-température. Leur intérêt tient au fait que la comparaison des positions relatives des deux types de graphes permet :

- de déterminer la **température limite T_L de corrosion** (doc. 14) d'un métal soumis à une pression donnée en dioxygène : le métal est corrodé tant que la courbe $y = RT \cdot \ln P_{\text{O}_2}/p^\circ$ reste au-dessus de la courbe $\Delta_r G_1^\circ(T)$. Comme celle-ci augmente généralement avec la température T , la température limite T_L croît avec la pression appliquée.
- d'évaluer la **pression de corrosion $P_{\text{O}_{2\text{eq}}}$** (doc. 15) : à une température donnée, la pression de corrosion de divers métaux dépend de la valeur de leur enthalpie libre d'oxydation $\Delta_r G_i^\circ(T)$. Elle diminue quand $\Delta_r G_i^\circ(T)$ décroît.

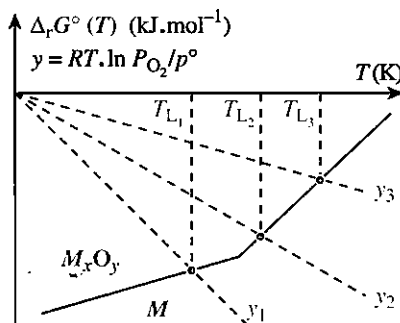
(*) L'expression (IV.1b) qui décrit l'entropie de la réaction d'obtention de l'oxyde $M_x\text{O}_y$ à partir d'un corps simple M , peut se réécrire :

$$\Delta_r S_1^\circ(T) = \left[\frac{2}{y} S_{M_x\text{O}_y}^\circ - 2 \frac{x}{y} S_M^\circ \right] - S_{\text{O}_2}^\circ$$

Lorsque M et $M_x\text{O}_y$ sont des phases condensées, leurs entropies absolues sont faibles et :

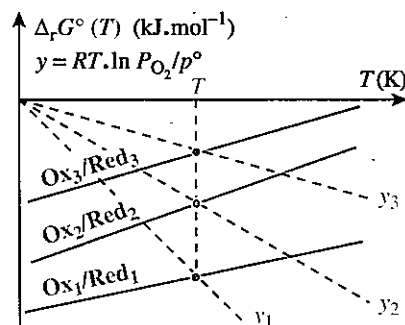
$$\left[\frac{2}{y} S_{M_x\text{O}_y}^\circ - 2 \frac{x}{y} S_M^\circ \right] \ll S_{\text{O}_2}^\circ$$

Il en résulte que $\Delta_r S_1^\circ(T) \approx -S_{\text{O}_2}^\circ$, ce qui explique qu'aux températures peu élevées, les segments de droite d'Ellingham qui caractérisent les divers couples Ox_i/Red_i soient sensiblement parallèles lorsque les deux homologues M et $M_x\text{O}_y$ sont solides ou liquides.

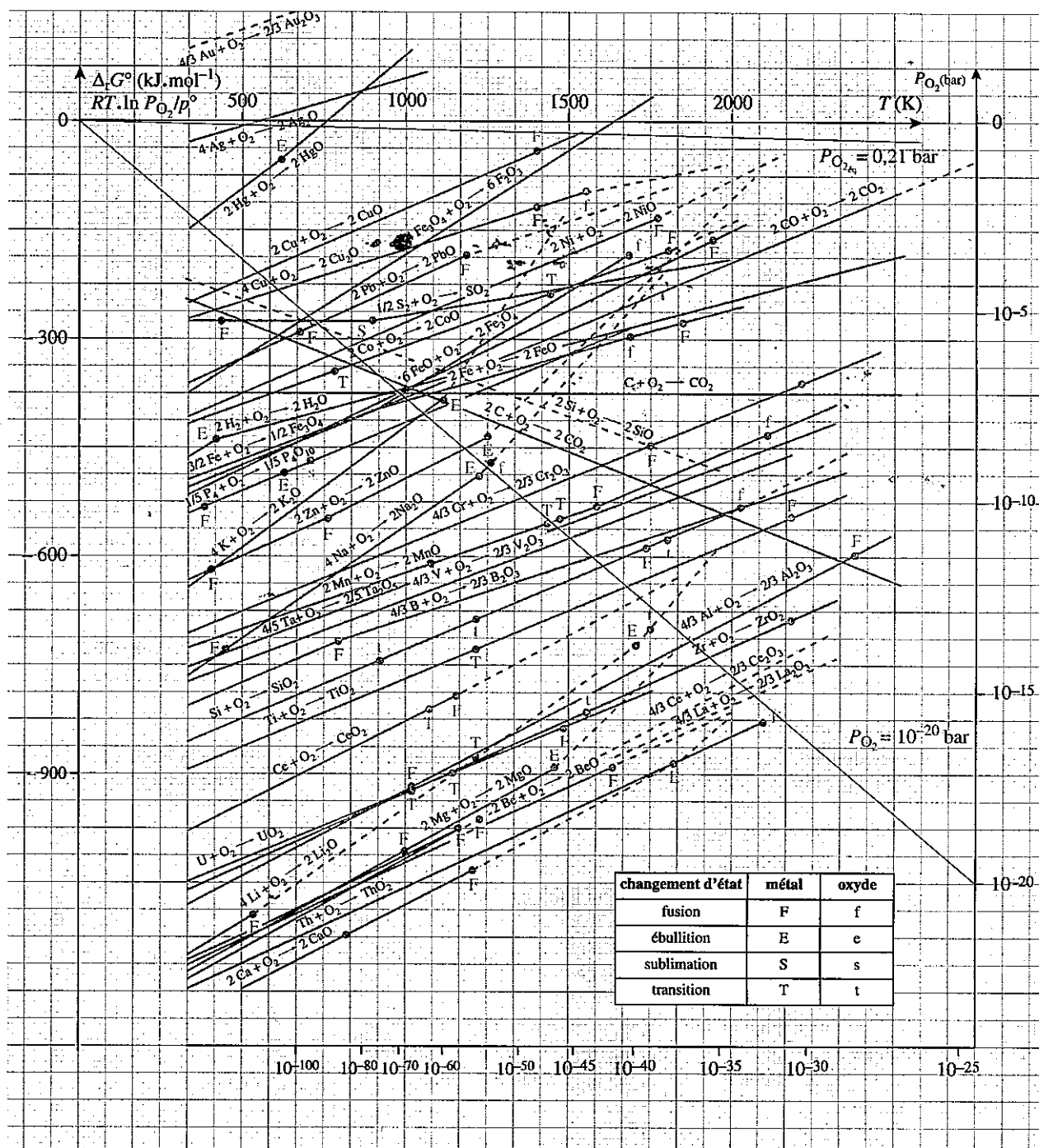


Doc. 14. Influence de la pression de dioxygène P_{O_2} sur les températures limites de corrosion. Les pressions appliquées P_{O_2} augmentent dans le sens $P_1 < P_2 < P_3$; alors :

$$T_{L1} < T_{L2} < T_{L3}$$



Doc. 15. Pressions de corrosion pour différents métaux à une température T donnée. Les pressions appliquées P_{O_2} en dioxygène augmentent dans le sens $P_1 < P_2 < P_3$.



Doc. 13. Diagramme d'Ellingham donnant l'enthalpie libre standard de réaction de quelques réactions d'oxydation par le dioxygène.

Les températures de changement d'état sont indiquées par une lettre dont la signification est donnée dans le tableau à l'intérieur de la figure.

La pression de corrosion $P_{O_{2eq}}$ du réducteur Red_i , à la température T , se lit directement sur l'abaque correspondant, en extrapolant la droite joignant le point figuratif $\Delta_r G^\circ(T)$ de la courbe d'Ellingham du couple Ox_i/Red_i à l'origine des coordonnées.

En conclusion :

La réaction de corrosion d'un métal par le dioxygène est « naturelle » :

- lorsque, à température T donnée, la pression partielle P_{O_2} est supérieure à la pression de corrosion $P_{O_{2eq}}(T)$, avec :

$$P_{O_{2eq}}(T) = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G_1^\circ(T)}{R \cdot T}$$

- lorsque, à pression partielle P_{O_2} donnée, la température du système est inférieure à la température limite de corrosion T_L , avec :

$$P_{O_2} = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G_1^\circ(T_L)}{R \cdot T_L}$$

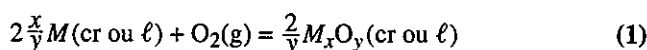
Comme l'indique le document 16, les pressions de corrosion sont souvent très faibles. La plupart des métaux sont donc corrodés dans l'air. Seuls les métaux nobles (or, platine) ont des pressions de corrosion suffisamment élevées pour être naturellement à l'abri de l'oxydation. Tous les autres doivent être protégés. Cette protection est souvent réalisée en recouvrant le métal d'une couche imperméable protectrice : émail, peinture, vernis, film plastique... Elle est parfois constituée par la couche d'oxyde elle-même (alumine Al_2O_3 , minium Pb_3O_4).

► Pour s'entraîner : ex. 4, 5 et 6.

3.2. Associations de couples rédox

3.2.1. Classement relatif des couples rédox

À une température donnée T , les propriétés relatives des deux espèces d'un couple rédox M_xO_y/M existant en présence de dioxygène :



dépendent exclusivement de la constante d'équilibre $K_1^\circ(T)$ de la réaction. Lorsque M et M_xO_y sont à l'état condensé (solide ou liquide), la constante $K_1^\circ(T)$ s'écrit :

$$K_1^\circ(T) = \frac{p^\circ}{P_{O_{2eq}}} = \exp - \frac{\Delta_r G_1^\circ(T)}{R \cdot T} \quad (IV.11)$$

La constante $K_1^\circ(T)$ est ainsi d'autant plus grande que l'enthalpie libre de réaction correspondante est négative, c'est-à-dire que le point figuratif du système, de coordonnées $(T ; \Delta_r G_1^\circ)$, se situe dans la partie inférieure du diagramme d'Ellingham (doc. 13).

La pression de corrosion $P_{O_{2eq}}$ du corps simple correspondante est alors très faible ; il en résulte une grande facilité pour l'oxydation du corps simple (sens 1). Dans ces conditions, le corps simple M est un réducteur fort ; il possède une très bonne aptitude pour capter O_2 .

À l'inverse, un oxydant fort correspondrait à un $P_{O_{2eq}}$ élevé et à un K° faible. La réduction de l'oxyde est alors aisée (sens 2), d'où une grande difficulté à oxyder le corps simple.

Les couples rédox M_xO_y/M peuvent donc, selon les cas, être classés (doc. 17) :

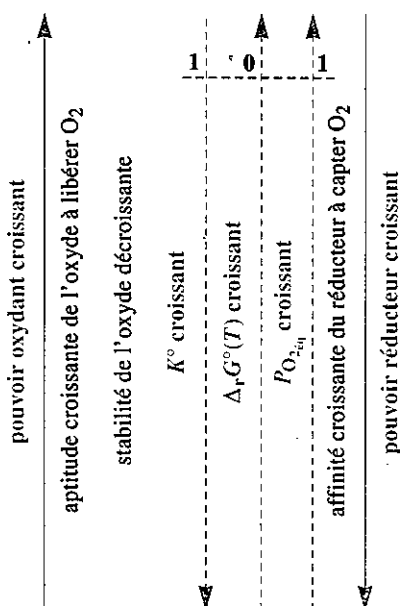
- par force croissante de l'oxydant avec accroissement de $P_{O_{2eq}}$ ou de $\Delta_r G^\circ$;
- par force croissante du réducteur, que traduit l'accroissement de K° .

métal	oxyde	P_{cor} (bar) 298 K	P_{cor} (bar) 1 300 K
Al	Al_2O_3	$4 \cdot 10^{-186}$	$2 \cdot 10^{-34}$
Ag	Ag_2O	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^4$
Ca	CaO	$3 \cdot 10^{-212}$	$1 \cdot 10^{-40}$
Cu	CuO	$4 \cdot 10^{-46}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Fe	FeO	$4 \cdot 10^{-85}$	$5 \cdot 10^{-15}$
Fe	Fe_3O_4	$4 \cdot 10^{-88}$	$2 \cdot 10^{-14}$
Mg	MgO	$1 \cdot 10^{-200}$	$2 \cdot 10^{-37}$
Mn	MnO	$5 \cdot 10^{-128}$	$8 \cdot 10^{-24}$
Hg	HgO	$4 \cdot 10^{-22}$	$2 \cdot 10^8$
Au	Au_2O_3	$2 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{10}$
Pb	PbO	$6 \cdot 10^{-24}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Si	SiO_2	$5 \cdot 10^{-151}$	$2 \cdot 10^{-28}$
Ti	TiO_2	$1 \cdot 10^{-156}$	$5 \cdot 10^{-29}$
Zn	ZnO	$2 \cdot 10^{-112}$	$8 \cdot 10^{-17}$

Doc. 16. Pressions théoriques de corrosion de quelques métaux usuels M à l'état d'oxyde M_xO_y .

La décomposition de l'oxyde intervient à l'air dès que :

$$P_{cor} > 0,21 \text{ bar}$$



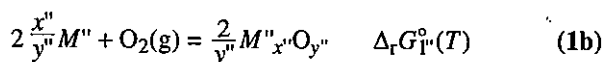
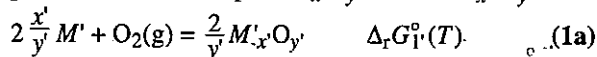
Doc. 17. Influence des divers paramètres sur la force relative des réducteurs et des oxydants.

3.2.2. Réduction d'un oxyde par un corps simple

La **réduction** d'une espèce chimique A correspond à la diminution du nombre d'oxydation de l'un de ses éléments E par capture d'électrons. Ceux-ci n'existant pas à l'état libre, ils proviennent nécessairement d'une autre espèce B dont le degré d'oxydation de l'un des éléments E' augmente. B subit donc une **oxydation** simultanée.

La réduction d'un oxyde $M'_xO_{y'}$ peut se réaliser avec des réducteurs très divers, corps simples (métal ou non-métal) ou composés (oxyde, chlorure, ...). Cette réduction va être analysée dans le cas où le réducteur est un autre corps simple M'' , les autres exemples étant soit traités plus loin, soit renvoyés en exercices:

Il va donc y avoir compétition entre les couples $M'_xO_{y'}/M'$ et $M''_xO_{y''}/M''$:



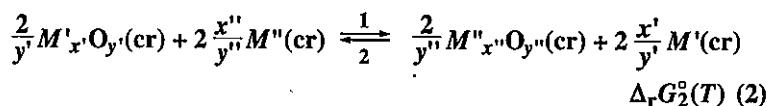
La solution thermodynamique du problème dépend, entre autres, de l'état physique des constituants autres que le dioxygène.

3.2.2.1. Constituants tous à l'état condensé

Lorsque les quatre constituants (les corps simples M' et M'' et les oxydes $M'_xO_{y'}$ et $M''_xO_{y''}$) sont tous à l'état solide ou liquide, le système constitué par ces quatre phases est indépendant de la pression. Sa variance dépend, dans le cas général, du nombre de relations chimiques qui s'y produisent:

$$\nu = 4 - r + 1 - 4 = 1 - r$$

□ Si les quatre phases parviennent à coexister simultanément, elles sont alors liées par la relation d'équilibre:



avec : $\Delta_r G_2^\circ(T) = \Delta_r G_1^\circ(T) - \Delta_r G_1^\circ(T)$

ou : $\mathcal{A}_2(T) = \Delta_r G_1^\circ(T) - \Delta_r G_1^\circ(T)$

Le système est alors invariant. Son affinité $\mathcal{A}_2(T)$ ne comporte pas de terme logarithmique, puisque toute phase condensée présente une activité égale à l'unité. D'où $\mathcal{A}_2(T) = \mathcal{A}_2^\circ(T) = -\Delta_r G_2^\circ$. La condition d'équilibre $\nu = 0$, qui se traduit par $\mathcal{A}_2(T) = 0$, impose ici la température du système: il s'agit de la **température d'inversion** T_i pour laquelle les courbes d'Ellingham des deux couples se croisent (doc. 18).

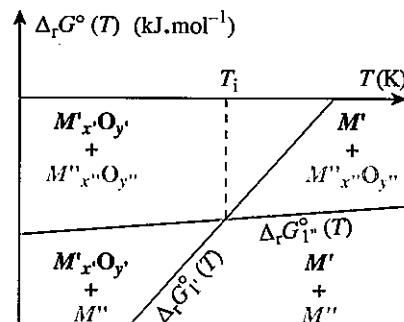
□ Pour toute autre température, $\mathcal{A}_2(T) \neq 0$. Le système tend à évoluer naturellement jusqu'à la disparition complète du réactif minoritaire:

• dans le sens 1, si $\mathcal{A}_2(T) > 0$, soit $\Delta_r G_1^\circ(T) > \Delta_r G_1^\circ(T)$.

Alors, M'' réduira $M'_xO_{y'}$, permettant ainsi d'élaborer le corps simple M' . Dans l'exemple choisi (doc. 18), il faut avoir $T > T_i$.

• dans le sens 2, si $\mathcal{A}_2(T) < 0$, donc pour $T < T_i$ (doc. 18).

Alors M' réduira $M''_xO_{y''}$, avec formation du corps simple M'' .



Doc. 18. Domaines de stabilité des oxydes $M'_xO_{y'}$ et $M''_xO_{y''}$. Les zones colorées sont communes à un corps simple déterminé et à l'oxyde de l'autre corps simple.

La comparaison des domaines de stabilité relatifs des espèces, largement utilisée dans les réactions rédox en solution, s'applique aussi aux réactions rédox par voie sèche. Le placement des deux couples rédox sur une échelle verticale permet de prévoir l'évolution de la réaction qui les lie et donc d'en déduire la capacité d'un corps simple à réduire ou non un oxyde.

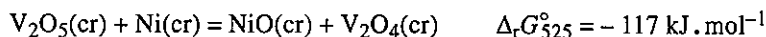
Ainsi, à une température T donnée, le corps simple M'' et l'oxyde M'_xO_y réagissent naturellement l'un sur l'autre, donc dans le sens 1 de l'équation (2), si leurs domaines de stabilité sont disjoints (doc. 19a). En revanche, ils ne réagissent pas lorsque leurs domaines se recouvrent (doc. 19b), la réaction (2) étant favorisée dans le sens 2 de leur formation propre. La thermodynamique de la réaction dépend ainsi des valeurs des constantes d'équilibre K_1° et K_1'' .

Cette conclusion se généralise à tout type de réaction rédox par voie sèche :

Dans le diagramme d'Ellingham, un réducteur réduit l'espèce oxydée de tout couple rédox placé au-dessus de lui, à la température T considérée.

Ainsi, la comparaison des courbes B_2O_3/B et MgO/Mg (doc. 9) montre que le magnésium réduit l'oxyde de bore jusqu'à une température $T \approx 2500\text{ K}$, le bore réduisant la magnésie au-delà (cf. ex. 7).

Surtout à basse température, des considérations cinétiques viennent très souvent limiter l'évolution prédite par cette étude thermodynamique. Ainsi, l'oxyde de vanadium V_2O_5 peut être porté sans risque à 525 K dans une nacelle (ou creuset) de nickel malgré la valeur négative de l'enthalpie libre de la réaction :



Un tel résultat illustre l'existence d'une barrière de potentiel entre les états initial et final, due à la restructuration des divers types de cristaux en équilibre, dont le franchissement nécessite l'apport d'une énergie d'activation élevée.

3.2.2.2. Présence d'un constituant en phase gazeuse

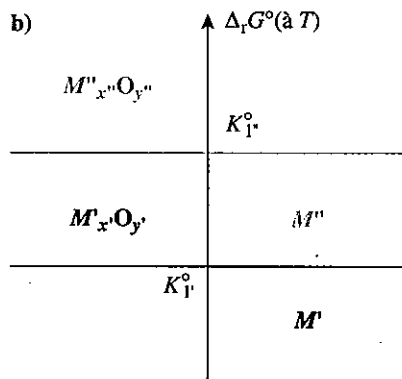
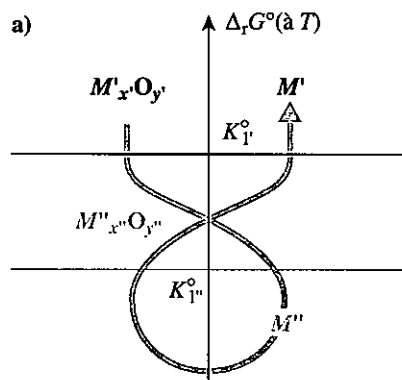
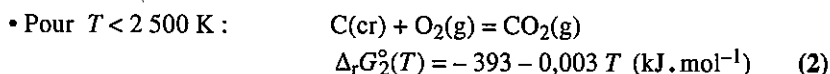
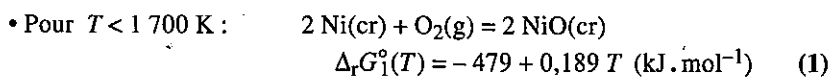
Lorsque l'un (au moins) des 4 constituants précédents, B , est en phase gazeuse, le système constitué par les deux couples rédox, avec $\Delta v(g) \neq 0$, dépend de la pression totale P .

Les paramètres intensifs susceptibles d'agir sur le système sont alors la pression totale P , la température T et la pression partielle P_B de B . La variance valant :

$$v = 4 - r + 2 - 4 = 2 - r$$

il suffit d'en connaître un (s'il existe une réaction chimique) ou deux (dans le cas contraire).

Dans le cas, par exemple, des couples rédox NiO/Ni et CO_2/C , les équilibres rédox qui régissent le système sont :

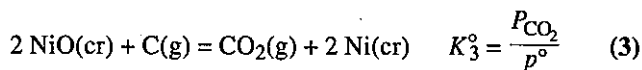


Doc. 19. Facilité de réduction de l'oxyde M'_xO_y par le corps simple M'' selon que leurs domaines d'existence sont disjoints ou non :

a) forte facilité ;

b) faible facilité.

La coexistence des quatre constituants implique que soit satisfaite la relation :



avec :

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = \Delta_r G_2^\circ(T) - \Delta_r G_1^\circ(T)$$

Le système comportant l'équilibre (3) est donc monovariant et se décrit par la relation $K_3 = f(T)$, son affinité $\mathcal{A}_3(T)$ comportant le terme logarithmique de l'expression (IV.7). La condition d'équilibre $\mathcal{A}_3(T) = 0$ implique alors que :

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = -RT \cdot \ln K_3 = -RT \cdot \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}$$

de sorte que le choix de T impose la valeur de P_{CO_2} , et donc de P_{eq} , ou inversement.

La valeur $K_3 = 1$, qui entraîne $\Delta_r G_3^\circ = 0$, correspond à l'égalité entre $\Delta_r G_1^\circ(T)$ et $\Delta_r G_2^\circ(T)$. Elle se produit donc à la température d'inversion $T_i = 448 \text{ K}$ pour laquelle les courbes d'Ellingham se coupent (doc. 20).

Le système évoluera dans le sens 1, et C réduira totalement NiO en nickel si $\mathcal{A}_3(T) \gg 0$, soit $\Delta_r G_3^\circ(T) < 0$ (et $K_3 \gg 1$), donc $T \gg T_i$.

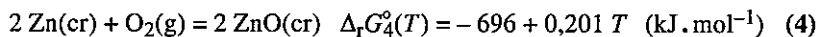
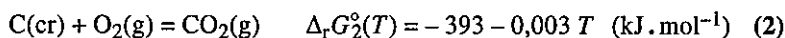
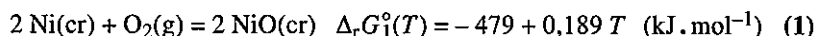
Contrairement au cas précédent, où la réduction de l'oxyde se produisait ou ne se produisait pas selon que l'on soit à une température supérieure ou inférieure à T_i , la réduction de l'oxyde NiO intervient bien avant la température d'inversion de 448 K. Ceci provient de la présence d'une phase gazeuse, ce qui implique que la valeur de K_3 peut différer de 1.

Dans la pratique, on peut considérer que la réduction intervient dès que K_3 est supérieure à 10^{-2} et qu'elle est totale lorsque $K_3 > 10^2$. Dans l'exemple considéré, ceci correspond respectivement à des températures $T_{\text{dém}} \approx 373 \text{ K}$ et $T_{\text{tot}} \approx 560 \text{ K}$. Dans la zone intermédiaire, les deux oxydes sont en équilibre avec les deux corps simples, la pression de la phase gazeuse (CO_2) variant de 10^{-2} à 10^2 bar.

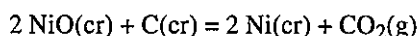
3.2.3. Effet tampon du dioxygène

Dans toutes les réactions rédox par voie sèche qui mettent en jeu des oxydes, le dioxygène, espèce associée à chacun des deux couples en compétition, est présent, mais généralement sous forme très minoritaire dans le système.

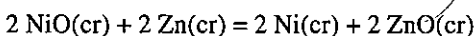
Nous allons considérer, à titre d'exemple, la réduction à basse température ($T < 600 \text{ K}$) d'un grand excès d'oxyde de nickel NiO par le carbone, d'une part, et par le zinc, d'autre part. Dans ces conditions, les couples rédox mis en jeu sont respectivement les couples NiO/Ni et CO_2/C et les couples NiO/Ni et ZnO/Zn :



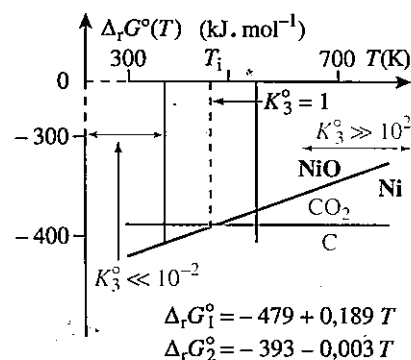
Les deux équations qui régissent la réduction de NiO sont alors :



$$\Delta_r G_3^\circ(T) = +86 - 0,192 T \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (3)$$



$$\Delta_r G_5^\circ(T) = -217 + 0,012 T \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (5)$$



Doc. 20. Domaines de stabilité des oxydes NiO et CO₂.

Dans la zone colorée, l'équilibre (3) n'est pas totalement déplacé ($K_3 \in [10^{-2}; 10^2]$).

■ La réaction (5) = (4) - (1) ne concerne que des phases condensées, d'où $\Delta_5(T) = -\Delta_r G_5^0(T)$. Nous allons en tirer le bilan à la température de $T = 500 \text{ K}$. À cette température, $\Delta_r G_5^0 = -211 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de sorte que $\Delta_5 > 0$. Les quatre solides ne pouvant coexister, la réaction (4) est totale. Elle s'achève lorsque le réactif limitant a été entièrement consommé. En présence d'un excès d'oxyde de nickel, tout le zinc présent est oxydé en ZnO .

Le système final est donc constitué de $\text{NiO}(\text{cr})$ et de $\text{Ni}(\text{cr})$, phases en équilibre avec le dioxygène selon (1), et de $\text{ZnO}(\text{cr})$. Avec une valeur $\Delta_r G_1^0(500) = -385 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la pression de O_2 est la pression de corrosion du nickel à cette température. Sa valeur, tirée de l'équation (IV.10), est de :

$$P_{\text{O}_{2\text{eq}}} = P_{\text{corNi}_{500}} = 6,7 \cdot 10^{-41} \text{ bar}$$

■ La réaction (3) = (2) - (1) dépend de la pression partielle de CO_2 , puisque $K_3 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{p^0}$. À la température de $T = 500 \text{ K}$, $\Delta_r G_3^0$ vaut $-10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui conduit à une pression d'équilibre de $P_{\text{CO}_{2\text{eq}}} = 11,1 \text{ bar}$.

Dès la mise en présence du carbone et de l'oxyde de nickel, la réduction de celui-ci intervient. L'équilibre (1) étant respecté puisque NiO et Ni coexistent, la pression en dioxygène du système est la même qu'au cas précédent :

$$P_{\text{O}_{2\text{eq}}} = P_{\text{corNi}_{500}} = 6,7 \cdot 10^{-41} \text{ bar}$$

Si la quantité initiale de carbone est insuffisante pour que P_{CO_2} atteigne sa valeur d'équilibre, elle est consommée en totalité. Si elle est suffisante, les trois solides NiO , Ni et C coexistent en équilibre avec une phase gazeuse dans laquelle les pressions partielles en O_2 et CO_2 sont leurs pressions d'équilibre $P_{\text{O}_{2\text{eq}}}$ et $P_{\text{CO}_{2\text{eq}}}$; les trois relations (1), (2) et (3) sont simultanément satisfaites. Ce résultat est généralisable :

Au cours de la réduction d'un oxyde Ox_1 par une espèce Red_2 , la pression de dioxygène est la pression de corrosion $P_{\text{O}_{2\text{eq}}}$ de Red_1 .

Application 3

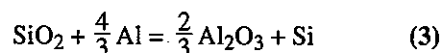
Les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation $\Delta_f H^0$, entropie absolue S^0) de l'aluminium, du silicium et de leurs oxydes sont indiquées ci-dessous, pour la température de référence $T = 298 \text{ K}$.

composé	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{Al}(\text{cr})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$	$\text{Si}(\text{cr})$	$\text{SiO}_2(\text{cr})$
$\Delta_f H^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	0	-1 676	0	-910,7
S^0 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	205,0	28,4	50,9	18,8	41,5

1) Établir, pour $T < 1 400 \text{ K}$, les équations $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$ d'oxydation de l'aluminium et du silicium, ramenées à la combinaison d'une mole de dioxygène.

2) Calculer la valeur numérique, à $T = 1 000 \text{ K}$, de

l'enthalpie libre $\Delta_r G_3^0$ de la réaction :



Montrer ainsi qu'il est déconseillé de faire fondre l'aluminium dans un creuset en silice.

3) Évaluer la valeur numérique de la pression minimale de dioxygène nécessaire, à $T = 1 400 \text{ K}$, pour que débute l'oxydation :

- de l'aluminium pur ;
- d'un alliage Fe-Al présentant une activité en aluminium égale à 10^{-2} .

Données :

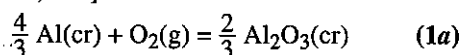
$$\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Al}) = 10,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; T_{\text{fus}}(\text{Al}) = 932 \text{ K} ; T_{\text{fus}}(\text{Si}) = 1 410 \text{ K}.$$

(D'après École Centrale, P', 1984.)

1) La méthode de calcul développée à l'application 1 conduit aux équations suivantes ($\Delta_r G^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$):

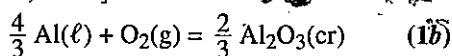
■ pour le couple $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$

• $T \in [300; 932]$:



$$\Delta_r G_{1a}^\circ(T) = -1117 + 0,2089 T$$

• $T \in [932; 1400]$:



$$\Delta_r G_{1b}^\circ(T) = -1132 + 0,2244 T$$

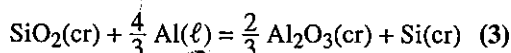
■ pour le couple SiO_2/Si

$T \in [300; 1400]$:



$$\Delta_r G_2^\circ(T) = -910,7 + 0,1823 T$$

2) À $T = 1000 \text{ K}$, l'aluminium est liquide donc :



Comme (3) = (1b) - (2), il vient :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^\circ(T) &= \Delta_r G_{1b}^\circ(T) - \Delta_r G_2^\circ(T) \\ &= -221,1 + 0,0421 T \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

Soit, pour $T = 1000 \text{ K}$:

$$\Delta_r G_3^\circ(1000) = -179,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{soit : } K_3^\circ = \exp - \frac{\Delta_r G_3^\circ(T)}{R \cdot T} = 2,2 \cdot 10^9$$

L'attaque de la silice se produit et elle est totale.

3) L'oxydation de l'aluminium est décrite par (1b).

L'affinité du système est alors :

$$A_{1b}(T) = -\Delta_r G_{1b}^\circ(T) - RT \cdot \ln \frac{[a_{\text{Al}_2\text{O}_3}]^{2/3}}{[a_{\text{Al}}]^{4/3} \cdot a_{\text{O}_2}}$$

$$= -\Delta_r G_{1b}^\circ + RT \cdot \left[\frac{4}{3} \ln a_{\text{Al}} + \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right]$$

À l'équilibre : $A_{1b}(T) = 0$

et :

$$P_{\text{O}_{2\text{eq}}} = P^\circ \cdot \exp \left[\frac{-1132 + 0,2244 T}{8,314 \cdot 10^{-3} T} - \frac{4}{3} \ln a_{\text{Al}} \right]$$

a) Pour Al pur à 1400 K :

$$a_{\text{Al}} = 1 \text{ conduit à : } P_{\text{O}_{2\text{eq}}} = 3,1 \cdot 10^{-31} \text{ bar}$$

b) Pour l'alliage à 1400 K :

$$a_{\text{Al}} = 10^{-2} \text{ conduit à : } P_{\text{O}_{2\text{eq}}} = 1,4 \cdot 10^{-28} \text{ bar}$$

► Pour s'entraîner : ex. 4, 5, 6 et 7.

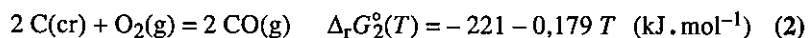
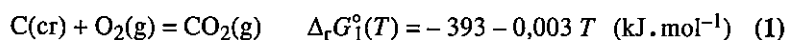
3.2.4. Coexistence de plusieurs oxydes d'un même élément

3.2.4.1. Stabilité du carbone et de ses oxydes

Les réactions d'oxydation du carbone s'avèrent particulièrement simples, car aucun changement (d'état ou de structure des composés) n'intervient, et ce, sur un large domaine de température.

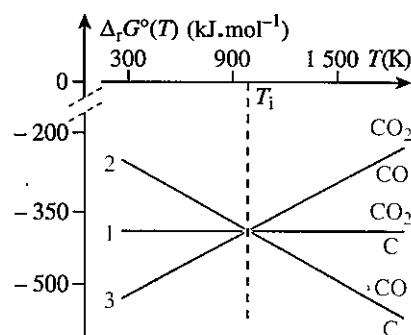
Le graphite, variété standard du carbone, est solide, et le dioxygène et les oxydes de carbone sont gazeux.

■ Rapportées à une mole de O_2 , les deux réactions d'oxydation du graphite s'écrivent :



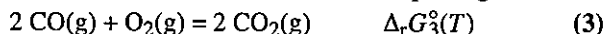
En accord avec les conclusions du paragraphe 2.2.1., la fonction $\Delta_r G_1^\circ(T)$ est pratiquement indépendante de la température ($\Delta \nu_1(\text{g}) = 0$), alors que la fonction $\Delta_r G_2^\circ(T)$ décroît quand la température augmente ($\Delta \nu_2(\text{g}) = 1$) ; leurs expressions numériques seront établies à l'exercice 1.

Les courbes 1 et 2 représentatives de ces fonctions, se coupent vers 980 K (doc. 21).



Doc. 21. Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes.

Il existe une troisième réaction associant ces diverses espèces gazeuses :



Avec $\Delta_r S_3^\circ(T) < 0$ et la fonction $\Delta_r G_3^\circ(T)$ croît quand T augmente.

Comme la réaction (3) est une combinaison linéaire des deux autres :

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = 2 \Delta_r G_1^\circ(T) - \Delta_r G_2^\circ(T)$$

La courbe 3 passe donc, elle aussi, par le point d'intersection des courbes 1 et 2 (doc. 21). La température $T_i \approx 980 \text{ K}$ constitue une température particulière du système : à cette température, les quatre constituants O_2 , C, CO et CO_2 sont en équilibre.

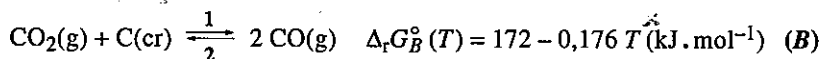
Pour $T > T_i$, l'oxydation du carbone engendre la formation du monoxyde CO dans les conditions décrites par la courbe 2, et non celle du dioxyde CO_2 thermodynamiquement moins stable : $\Delta_r G_2^\circ(T) < \Delta_r G_1^\circ(T)$ (doc. 22a). La rupture de l'équilibre (2), à une température T donnée, impliquant la disparition totale du carbone, la courbe 1, pour laquelle devrait s'établir l'équilibre (1), n'existe pas en réalité. Seule, l'oxydation de CO en CO_2 , que décrit la courbe 3, est observable.

La réduction de CO_2 s'effectue symétriquement en deux étapes, formation de CO d'abord, puis de C.

Pour $T < T_i$, l'oxydation du carbone provoque directement la formation du dioxyde CO_2 , cette fois thermodynamiquement plus stable : $\Delta_r G_1^\circ(T) < \Delta_r G_2^\circ(T)$ que le monoxyde CO (doc. 22b). La courbe 2 n'a donc aucune réalité physique. À l'inverse, la réduction de CO_2 en CO (courbe 3) ou en C (courbe 1) aboutit à la formation du graphite. CO est donc instable ; pour $T < 980 \text{ K}$; il se dismute (doc. 22b).

Le domaine d'existence de chacune des trois espèces est alors délimité par les segments de droite caractéristiques des réactions rédox ayant physiquement un sens (doc. 23).

Une réaction particulière combine les trois espèces carbonées : c'est la **réaction de Boudouard**, symbolisée ici par (B) :



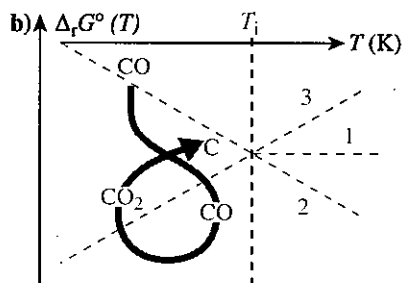
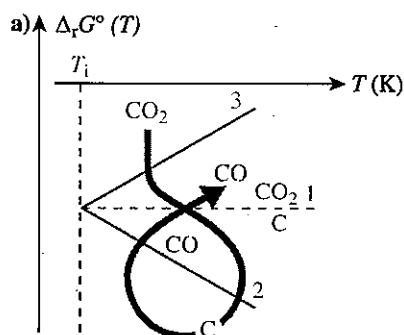
qui se déduit des réactions d'oxydation du carbone : (B) = (2) - (1). L'équilibre de Boudouard a une variance $\nu = 3 - 1 + 2 - 2 = 2$ de sorte que le système est entièrement défini en se fixant deux paramètres, par exemple P et T . Les pressions partielles, P_{CO} et P_{CO_2} , s'en déduisent. La température T_i constitue la température d'inversion de cet équilibre ; en effet, à T_i , $\Delta_r G_1^\circ(T_i) = \Delta_r G_2^\circ(T_i)$, de sorte que $\Delta_r G_B^\circ(T_i) = 0$.

L'équilibre de Boudouard peut s'exprimer en fonction de la fraction molaire en monoxyde de carbone, $x_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}}{P}$:

$$K_B(T) = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot P^\circ} = \frac{x_{\text{CO}}^2}{(1 - x_{\text{CO}})} \cdot \frac{P}{P^\circ}$$

Comme K_B ne dépend que de la température, il en résulte des fonctions $x_{\text{CO}} = f(T)$, à P fixée, et des fonctions $x_{\text{CO}} = g(P)$, à T fixée. D'un point de vue industriel, il est intéressant de représenter leur évolution en fonction de :

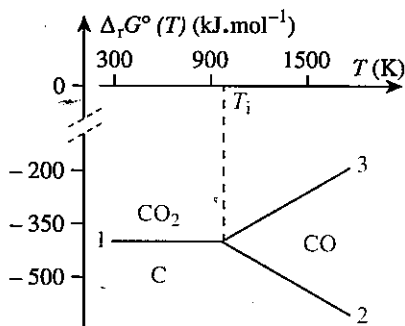
• La température T : diagrammes isobares établis pour une pression P donnée (doc. 24a).



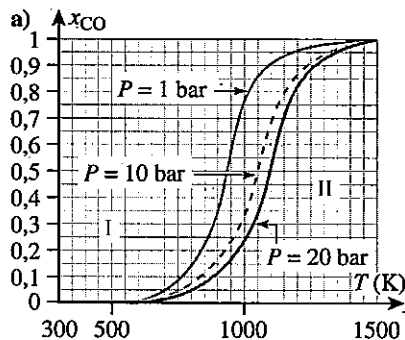
Doc. 22. Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes, avec indication des domaines de stabilité de CO :

a) pour $T > T_i$;

b) pour $T < T_i$.



Doc. 23. Domaines de stabilité du carbone et de ses oxydes.



Doc. 24.a) Fraction molaire en CO dans l'équilibre de Boudouard en représentation isobare.

• La pression P : diagrammes isothermes tracés pour une température T donnée (doc. 24b).

Les graphes $x_{\text{CO}} = f(T)$ et $x_{\text{CO}} = f(P)$ indiquent que la formation du monoxyde de carbone CO est favorisée à haute température et basse pression, ce qui est en accord, d'après les lois de Van't Hoff et de Le Chatelier, avec le caractère endothermique et l'accroissement d'entropie de l'équilibre (B) ($\Delta_r H_B^\circ$ et $\Delta_r S_B^\circ$ positifs). Chaque graphe partage le plan en deux zones :

• **Zone I** : le monoxyde de carbone est en excès par rapport à l'état d'équilibre, de sorte que la réaction (B) est déplacée dans le sens 2^e ; CO n'est donc pas stable dans cette zone et se dismute.

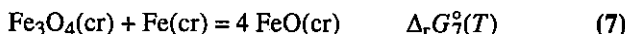
• **Zone II** : le monoxyde de carbone est ici en défaut par rapport à l'état d'équilibre. Le système CO-CO₂ est stable dans cette zone en l'absence de carbone, sinon la réaction de Boudouard, prise dans son sens 1, assure le retour à l'équilibre.

Dans la pratique, la dismutation de CO se révèle être une réaction très lente ; du monoxyde de carbone, éventuellement métastable, peut, dès lors, exister en quantité appréciable à toute température ; d'où son emploi en sidérurgie dans les hauts-fourneaux ($T \in [600 ; 2\,000 \text{ K}]$) et les risques d'asphyxie qu'engendre sa présence à température ambiante (la très importante toxicité de CO résulte de sa grande réactivité chimique due à son caractère de base de Lewis).

3.2.4.2. Stabilité du fer et de ses oxydes

En présence de dioxygène, le fer conduit à la formation de trois oxydes : la wüstite FeO, la magnétite Fe₃O₄ et l'hématite Fe₂O₃. Le diagramme d'Ellingham complet du fer et de ses oxydes met alors en jeu six couples Ox_i/Red_i différents : FeO/Fe (1), Fe₃O₄/Fe (2), Fe₂O₃/Fe (3), Fe₃O₄/FeO (4), Fe₂O₃/FeO (5) et Fe₂O₃/Fe₃O₄ (6).

Les graphes $\Delta_r G_i^\circ(T)$ ($i = 1 \dots 6$) correspondants, dont l'expression sera établie à l'exercice 9, sont tracés (doc. 25a). Les courbes 1, 2 et 4 se coupent en un même point I. À la température $T_i \approx 843 \text{ K}$, les trois phases solides Fe, FeO et Fe₃O₄, en équilibre deux à deux avec le dioxygène, sont en équilibre :



Cet équilibre (7) étant invariant, le point d'intersection (ou *point triple*) I constitue un point fixe du système.

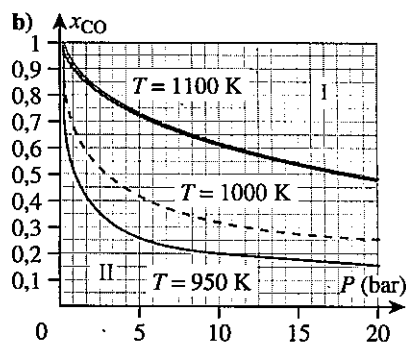
La méthode développée au paragraphe 3.2.4.1. permet, en considérant la position relative des diverses courbes rédox, de définir le domaine de stabilité du fer et de ses oxydes (doc. 25b) :

■ Quelle que soit la température, la réduction de l'hématite Fe₂O₃ donne toujours en premier lieu la magnétite Fe₃O₄ (par analogie à ce qui a été dit au paragraphe 3.2.4.1., les courbes 3 et 5, comprises entre 6 et la résultante de 1 et 2, ne correspondent pas à des situations réelles). Le produit de la réduction ultérieure de celle-ci diffère ensuite selon la température.

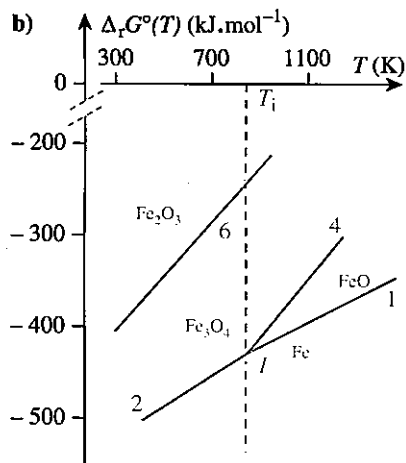
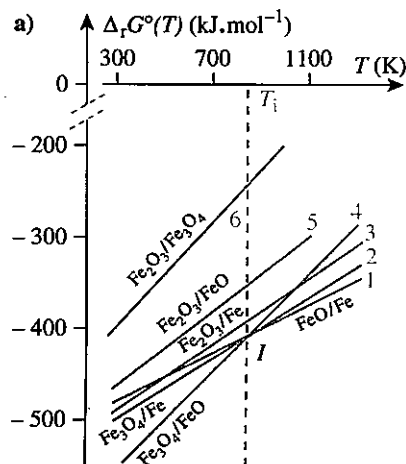
■ Pour $T > T_i$, la réduction de Fe₃O₄ donne, dans un premier temps, la wüstite FeO (courbe 4), puis le fer métal (courbe 1). À l'inverse, l'oxydation du fer au stade de fer (III) s'effectue en trois étapes : formation de FeO, puis de Fe₃O₄ et enfin de Fe₂O₃.

■ Pour $T < T_i$, l'oxyde Fe₃O₄ est directement réduit à l'état de fer (courbe 2). L'oxyde FeO est donc instable au-dessous de T_i : il se dismute en Fe₃O₄ et Fe.

► Pour s'entraîner : ex. 9.



Doc. 24.b) Fraction molaire en CO dans l'équilibre de Boudouard en représentation isotherme.



Doc. 25. Diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes :

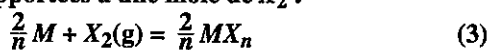
a) courbes d'oxydation ;
b) domaines de stabilité.

3.3. Généralisation du modèle d'Ellingham

Le principe de construction du diagramme d'Ellingham des oxydes est généralisable à tout système associant une espèce réduite, le plus souvent un corps simple, à l'une de ses formes oxydées (hydruure, halogénure, sulfure, nitrure, carbure, borure, ...).

3.3.1. Diagramme d'Ellingham des halogénures

Les diagrammes d'Ellingham concernent les réactions d'oxydation par les dihalogènes, rapportées à une mole de X_2 :

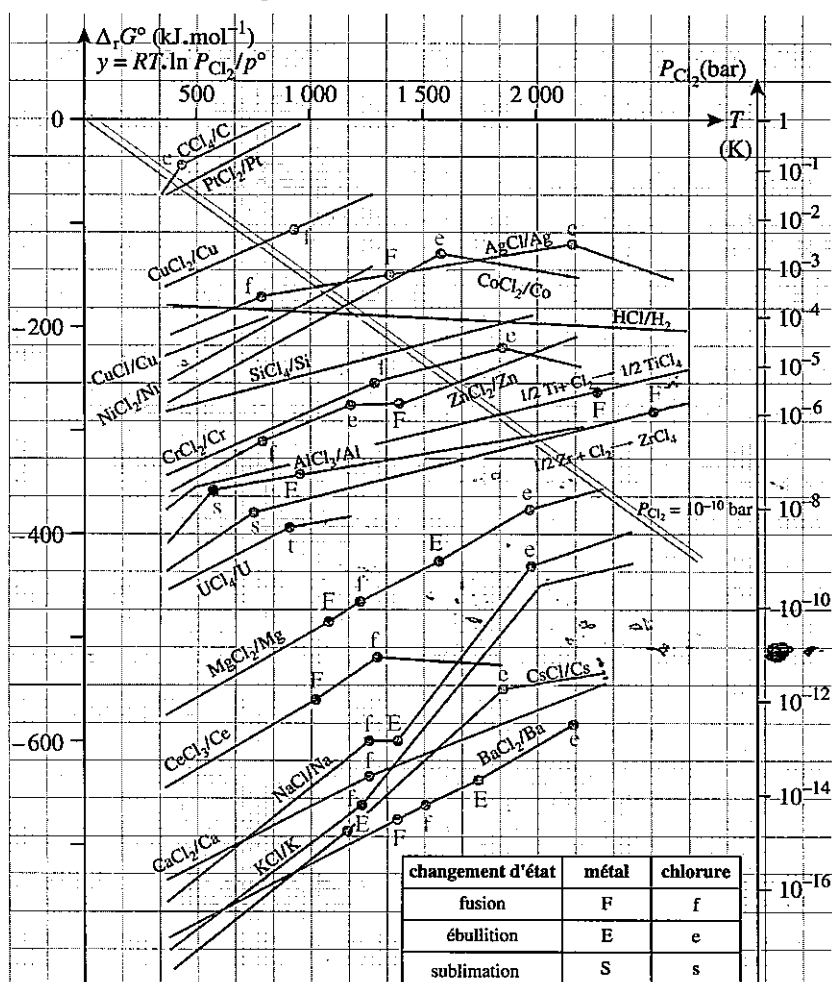


où n coïncide, dans ce cas particulier, avec le nombre d'oxydation du corps simple dans l'halogénure.

Si la réaction (3) est, en principe, envisageable avec tous les halogènes, dans la pratique, seules celles qui mettent en jeu le dichlore présentent le même intérêt que dans le cas des oxydes : les fluorures ne sont utilisés que dans le cas de l'uranium, les bromures et les iodures sont facilement transformés en chlorures par action du dichlore.

Le diagramme d'Ellingham des chlorures est donné au document 26. Les nombreux points anguleux qu'il comporte mettent en évidence la tendance nettement plus marquée des chlorures que des oxydes à l'ébullition (points e) et même à la sublimation (points s).

◀ Doc. 26. Diagramme d'Ellingham des chlorures.



De nombreux chlorures existant à l'état gazeux, les quatre constituants de la réaction de réduction d'un chlorure par un corps simple sont rarement tous à l'état condensé. La réduction s'apparente donc à celle traitée au *paragraphe* 3.2.2.2. pour les oxydes.

Comme pour les oxydes (*doc. 13*), la pression de corrosion par le dichlore P_{Cl_2} en un point quelconque d'un diagramme se lit directement sur l'abaque correspondante (*doc. 26*) par extrapolation du segment de droite joignant ce point à l'origine des coordonnées.

► Pour s'entraîner : ex. 10.

3.3.2. Diagramme d'Ellingham des sulfures

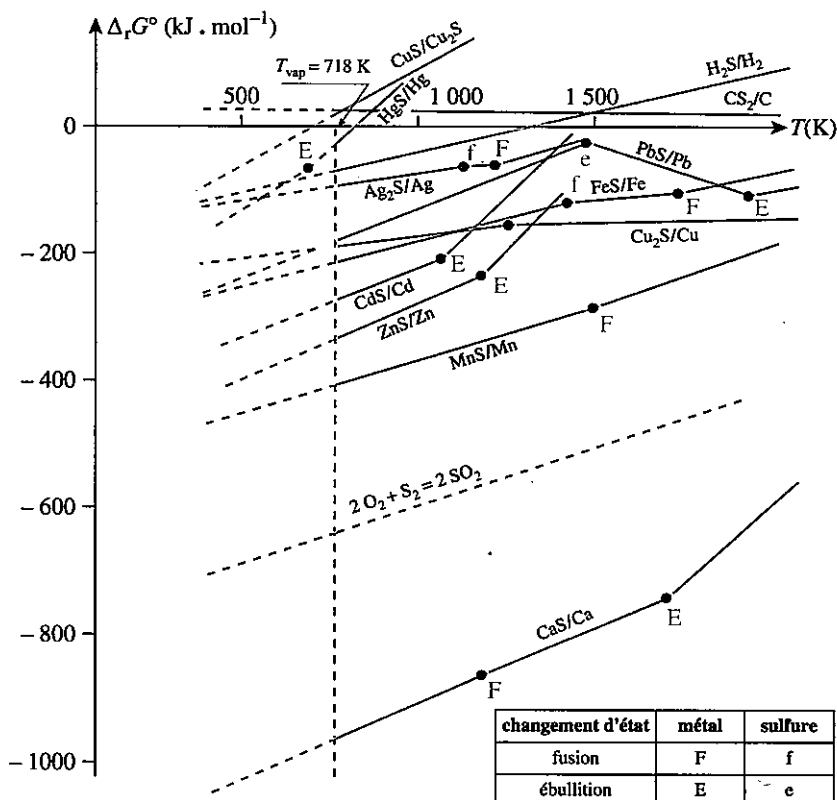
Les diagrammes d'Ellingham impliquent que les deux membres du couple rédox par voie sèche soient liés par l'intermédiaire d'une espèce gazeuse. Le diagramme d'Ellingham du soufre n'a donc de sens qu'au-delà de la température d'ébullition de ce corps ($T_{vap} = 718 \text{ K}$) dont l'état standard est alors la molécule de disoufre S_2 .

Les diagrammes d'Ellingham concernent les réactions d'oxydation par le disoufre S_2 et sont rapportées à une mole de celui-ci :



Contrairement aux chlorures, les sulfures sont difficilement fusibles, leur température de fusion étant en général supérieure à 1 000 K (seules exceptions CS_2 et H_2S).

À l'exclusion des sulfures alcalino-terreux très stables (*doc. 27*), les valeurs de $\Delta_r G^\circ$ sont peu importantes pour les autres sulfures ; elles sont en particulier nettement plus faibles que celles, $\Delta_r G^\circ$, des oxydes correspondants. Il sera donc relativement aisé de réduire un sulfure. Les réactions étant ici entre constituants tous à l'état condensé (*cf. § 3.2.1.1.*), elles seront totales.



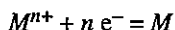
◀ Doc. 27. Diagramme d'Ellingham des sulfures.

4 Applications industrielles

4.1. Métallurgie extractive

4.1.1. Méthodologie

L'élaboration d'un métal, élément à électronégativité faible ou moyenne, passe par la réduction d'un de ses dérivés dans lequel il se trouve porté à un degré d'oxydation positif :



Selon les cas, les électrons sont apportés soit par voie chimique, par transfert à partir d'un autre composé, soit par voie électrochimique.

Le premier type de méthode concerne essentiellement les métaux d'électronégativité moyenne (métaux des blocs *d* et *p*). La réduction de l'espèce oxydée intervient par voie sèche. Pour des raisons pratiques, les réactions par voie chimique ont généralement lieu à température élevée ; le métal est souvent recueilli à l'état liquide, parfois à l'état gazeux, d'où le nom de **réduction thermique** donné à ce genre d'élaboration.

Le second type de méthode concerne plus spécifiquement les métaux fortement électropositifs (métaux du bloc *s* et Al), difficiles à réduire (*cf. chap. 6*). L'énergie est alors fournie par le courant électrique, d'où le nom de **réduction électrochimique**.

4.1.2. Choix d'un réducteur industriel

Bien que le diagramme d'Ellingham apporte de précieux renseignements quant au choix des meilleures **conditions thermodynamiques**, il ne constitue qu'un élément dans la détermination du processus industriel à mettre en œuvre pour la réduction au stade de métal.

L'industrie prend aussi en compte :

- des **considérations cinétiques** qui favorisent la rentabilité des installations en améliorant la cadence de production (les réactions solide-gaz ou, à défaut, solide-liquide sont toujours plus rapides que les réactions solide-solide) ;
- des **considérations chimiques** qui tiennent à la facilité de séparation des phases en présence ;
- des **considérations économiques** qui visent à réduire les coûts de production, aussi bien en investissement (appareillage) qu'en fonctionnement (consommation des réactifs).

Le compromis entre tous ces paramètres réside en l'utilisation de réducteurs bon marché, agissant à température assez basse pour limiter les déperditions d'énergie thermique, mais assez élevée pour que la réaction reste rapide. C'est la raison pour laquelle les **réducteurs industriels** usuels sont essentiellement le **carbone C**, l'**oxyde de carbone CO** et le **dihydrogène H₂**, qui donnent tous un produit d'oxydation gazeux (CO, CO₂ ou H₂O), donc facile à éliminer.

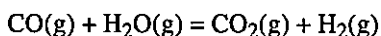
Les deux réducteurs à base de carbone (C et CO) sont bon marché, mais présentent le risque, d'autant plus important que la température est élevée, de conduire à la formation de carbures métalliques. Le dihydrogène n'engendre pas de réaction parasite (hydrures), mais coûte cher : son emploi est donc limité à l'élaboration des métaux qui donnent facilement des carbures.

Les trois réducteurs industriels correspondent aux couples rédox CO/C , CO_2/CO et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Le diagramme de stabilité du carbone et de ses oxydes (doc. 23) montre que le dihydrogène devrait être en compétition avec le monoxyde de carbone, à basse température, et avec le carbone, à haute température, le changement de nature du réducteur carboné s'effectuant à la température $T_1 = 980 \text{ K}$ (doc. 28) ; d'où :

D'un point de vue thermodynamique, le meilleur réducteur industriel est le monoxyde de carbone pour $T < 980 \text{ K}$, le carbone pour $T > 980 \text{ K}$.

D'un point de vue cinétique, le problème est plus complexe, puisque la lenteur de la réaction de dismutation de l'équilibre de Boudouard autorise la présence de CO bien au-delà de 980 K .

La compétition entre les couples rédox CO_2/CO et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ se traduit par un équilibre connu sous le nom d'équilibre de conversion de CO :



caractérisé par une température d'inversion avoisinant $1,1 \cdot 10^3 \text{ K}$, de sorte que (doc. 28) :

Le monoxyde de carbone est un meilleur réducteur que le dihydrogène jusqu'à $1\,100 \text{ K}$. C'est l'inverse au-delà.

► Pour s'entraîner : ex. 11.

4.2. Exemples d'élaboration de métaux

4.2.1. Réduction des oxydes

4.2.1.1. Classement des oxydes

Au vu de la valeur que prend, à la température $T^\circ = 298 \text{ K}$, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_i^\circ(T)$ du couple Ox_i/Red_i considéré (doc. 13), les divers oxydes Ox_i peuvent se classer en quatre catégories :

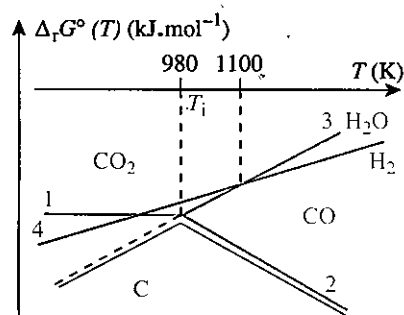
■ Oxydes de classe (a), tels que $\Delta_r G_i^\circ(T^\circ) \geq -80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, se dissociant par simple élévation de température.

■ Oxydes de classe (b), pour lesquels $\Delta_r G_i^\circ(T^\circ) \in [-80 ; -400] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, réduits totalement au stade de corps simple par CO et H_2 ; les réductions interviennent en dessous de $1\,000 \text{ K}$, CO étant en général le réducteur le plus utilisé.

■ Oxydes de classe (c), pour lesquels $\Delta_r G_i^\circ(T^\circ) \in [-400 ; -800] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: difficilement réductibles par CO et H_2 , ils conduisent à des réactions souvent partielles. Même si les températures dépassent $1\,000 \text{ K}$, l'emploi de CO reste prioritaire, H_2 étant en général réservé à l'élaboration de métaux donnant facilement des carbures.

■ Oxydes réfractaires de classe (d), pour lesquels $\Delta_r G_i^\circ(T^\circ) < -800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, non réductibles par CO et H_2 . L'obtention du métal par voie sèche passe par une pyrothermie faisant appel à des réducteurs très électropositifs. Priorité sera donnée aux réducteurs agissant à l'état liquide ou gazeux, tels les métaux alcalino-terreux ou l'aluminium.

Les oxydes de classe (a) et (b) correspondent aux métaux peu réactifs (métaux nobles) et aux degrés d'oxydation élevés des éléments de transition. Les oxydes de classe (c) et (d) sont ceux des métaux réducteurs, donc très réactifs. Ils sont regroupés en fonction du réducteur utilisé (doc. 29).



Doc. 28. Comparaison des réducteurs industriels.

La courbe noire donne, en fonction de la température, la nature du meilleur réducteur industriel au vu des conditions thermodynamiques.

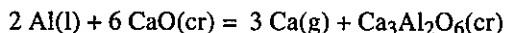
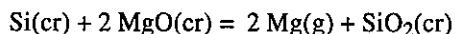
réducteur	oxyde à réduire
aluminium	BaO
	CaO
	Cr ₂ O ₃
	Co ₃ O ₄
	Fe ₂ O ₃
	MnO ₂
carbone	SrO
	SiO ₂
	SnO ₂
monoxyde de carbone	WO ₃
	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
calcium	PbO
	ZnO
	Al ₂ O ₃
dihydrogène	MgO
	V ₂ O ₅
	GeO ₂
	In ₂ O ₃
magnésium	MoO ₂ , MoO ₃
	WO ₂ , WO ₃
silicium	B ₂ O ₃
	SiO ₂
	MgO

Doc. 29. Réducteurs industriels de quelques oxydes.

Les réductions par l'aluminium, le calcium et le magnésium sont respectivement désignées par aluminothermie, calciothermie et magnésiothermie.

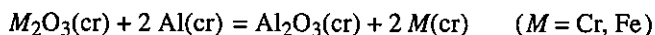
4.2.1.2. Réduction par pyrométallurgie

Le passage en phase vapeur des produits favorisant leur obtention, certains métaux très réducteurs sont élaborés industriellement à l'état vapeur. C'est, par exemple, le cas du magnésium et du calcium, obtenus par les réactions :



Ces systèmes, tous deux monovariants, dépendent de la pression en métal formé. En pratique, l'élaboration industrielle se fait sous 10^{-3} bar, à une température de 1 430 K pour le magnésium, de 1 470 K pour le calcium, la phase gazeuse étant sous-tirée au fur et à mesure de sa formation.

La pyrométallurgie sert aussi à des applications non élaboratives. Ainsi, l'aluminium, excellent réducteur, est utilisé pour réduire les oxydes de métaux avec lesquels il ne s'allie pas (le chrome ou le fer par exemple) : l'**aluminothermie** est un procédé parfois utilisé pour souder des rails entre eux :



4.2.1.3. Réduction dans un haut-fourneau

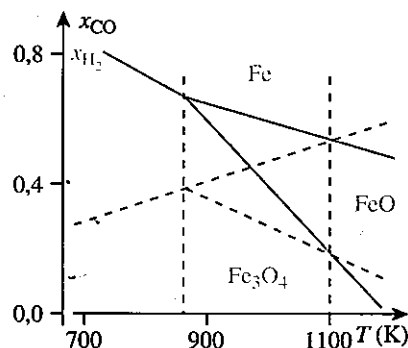
D'après le diagramme de stabilité des oxydes de fer (*doc. 25b*), l'hématite Fe_2O_3 se rattache à la classe (b) des oxydes, magnétite Fe_3O_4 et wüstite FeO appartenant à la classe (c). Les oxydes de fer sont donc réductibles par CO et par H_2 .

L'ensemble des réactions de réduction des oxydes de fer se représente dans un diagramme, sous le nom de *diagramme de Chaudron* des oxydes de fer, qui consiste en la superposition de la courbe d'oxydation de CO (ou de H_2) aux courbes d'Ellingham des oxydes de fer. Le système est alors représenté soit en fonction de la fraction molaire x_{CO} (ou x_{H_2}) en réducteur (*doc. 30*), soit en fonction du rapport $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ (ou $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$).

Quel que soit le réducteur considéré, la réduction de l'hématite en magnétite est totale, les autres stades de réduction étant équilibrés. Les deux systèmes présentent un point triple à la température de 843 K, température pour laquelle Fe, FeO et Fe_3O_4 sont en équilibre.

La température de 1 100 K, caractéristique de l'inversion de l'équilibre de conversion de CO par H_2O , est une température critique pour les diagrammes de Chaudron, puisque les courbes homologues s'y croisent. Le fait que le dihydrogène soit meilleur réducteur que CO au-delà de 1 100 K se traduit par $x_{\text{H}_2} < x_{\text{CO}}$ sur les branches d'équilibre.

L'utilisation du diagramme de Chaudron permet d'interpréter l'élaboration du fer dans un haut-fourneau. En pratique, un haut-fourneau élabore la fonte, alliage de fer et de carbone, utilisée soit en l'état, soit affinée pour produire du fer et principalement de l'acier. Les minerais utilisés ne contiennent pas que des oxydes de fer ; ils renferment également, en proportions variables suivant leurs origines, une gangue argileuse ou siliceuse et des oxydes de manganèse, de silicium, de calcium, de phosphore qu'accompagnent aussi quelques sulfures. Ces impuretés sont soit réduites, soit éliminées par des traitements appropriés qui ne seront pas évoqués ici.

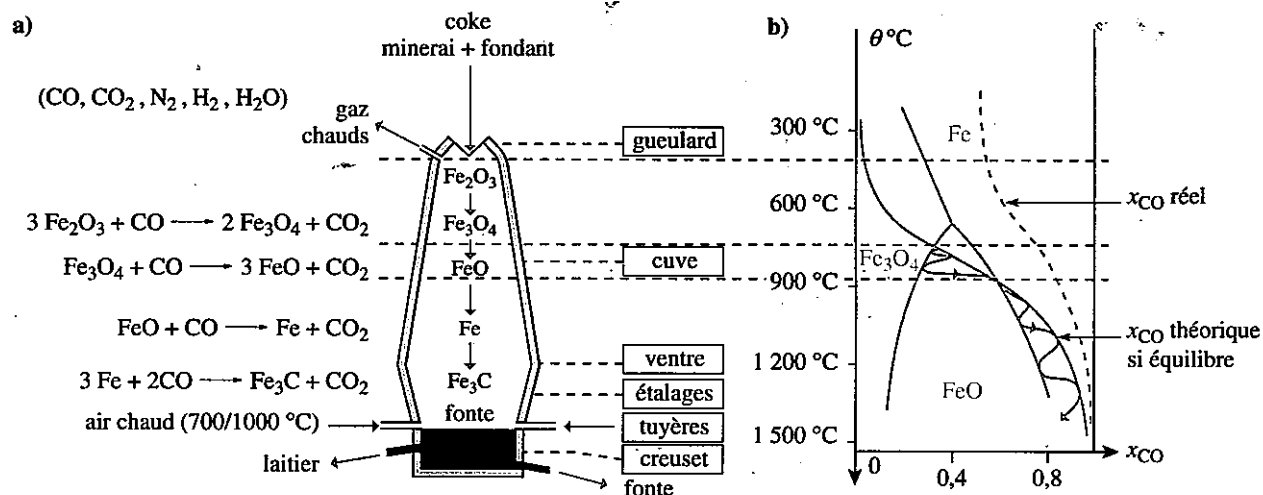


Doc. 30. Diagrammes de Chaudron des oxydes de fer.

Les courbes en traits pleins correspondent au couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, celles en pointillés au couple CO_2/CO .

La technologie du haut-fourneau étant hors programme, seul son principe de fonctionnement est ici présenté. Il est strictement limité à la réduction des oxydes de fer et à la formation de la fonte, base à la fabrication ultérieure de l'acier. Pour simplifier, on suppose que le minerai introduit ne contient que de l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 .

Le minerai Fe_2O_3 , le coke C et le fondant (produit introduit pour éliminer les impuretés accompagnant le minerai) sont introduits par le *gueulard* (doc. 31a). L'air chaud ($700/1000^\circ\text{C}$), introduit par des *tuyères*, assure la combustion du coke en produisant principalement du monoxyde de carbone au niveau des *étalages*. Au sein du haut-fourneau, se déroulent alors les réactions de réduction des oxydes permettant l'obtention du fer au niveau du *ventre*. Le fer réagit aussi avec le monoxyde de carbone pour donner la *cémentite* Fe_3C , principal constituant de la fonte. La fonte liquide, débarrassée des impuretés rassemblées dans le *laitier* moins dense, est recueillie au bas du creuset. Au cours de leur mouvement ascendant, les gaz s'appauvrissent en monoxyde de carbone et s'enrichissent en dioxyde de carbone ; récupérés à la sortie, ils sont utilisés dans des échangeurs thermiques pour le préchauffage de l'air introduit dans le haut-fourneau.



Doc. 31. Haut-fourneau : a) schéma de principe ; b) évolution des équilibres de réduction.

Les diagrammes théoriques de Boudouard et de Chaudron ont été tracés (doc. 31b) parallèlement au schéma du haut-fourneau afin de visualiser l'évolution de la température dans le système. La composition théorique du mélange gazeux s'obtient en supposant l'alternance de couches de minerai et de couches de coke. Cependant, la lenteur des réactions conduit à un pourcentage réel (courbe en pointillés) en monoxyde de carbone nettement supérieur à ce que prévoit la Thermodynamique.

4.2.2. Réduction des halogénures

Le couple HCl/H_2 , qui met en jeu le seul réducteur gazeux envisageable, est placé très haut dans le diagramme d'Ellingham des chlorures (doc. 26). Le dihydrogène est donc un réducteur médiocre qui ne réduit que quelques chlorures (doc. 32).

Les réactions de réduction s'opèrent par pyrométallurgie. Ainsi, les métaux de la colonne 4 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) s'obtiennent par magnésiothermie par action du magnésium sur le chlorure MCl_4 gazeux. Il faut ensuite séparer, l'un de l'autre, les deux produits de la réaction, chlorure MgCl_2 et métal M . Le seul fluorure utilisé est UF_4 . La réduction par le magnésium ou le calcium s'effectue vers 900 K avec formation d'uranium métal et de fluorure MF_2 .

► Pour s'entraîner : ex. 12.

réducteur	chlorure à réduire
calcium	CsCl
	RbCl
	UF_4
dihydrogène	$\text{NbCl}_5, \text{NbCl}_4$
	$\text{SiHCl}_3, \text{SiCl}_4$
	TaCl_5
magnésium	BeCl_2
	HfCl_4
	TiCl_4
	UF_4
	ZrCl_4
sodium	TiCl_4

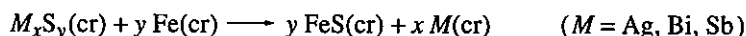
Doc. 32. Réducteurs industriels de quelques chlorures.

4.2.3. Traitement des sulfures

Le soufre étant l'homologue supérieur de l'oxygène, on pourrait s'attendre à de fortes analogies entre les diagrammes d'Ellingham des oxydes et des sulfures. Il n'en est rien pour deux raisons :

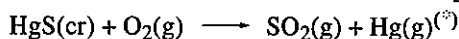
- vu la position du couple $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (doc. 27), le dihydrogène est, comme dans le cas des chlorures, un mauvais réducteur des sulfures métalliques ;
- contrairement aux oxydes, où il donne deux produits d'oxydation gazeux, le carbone ne conduit qu'à la formation d'un seul composé, CS_2 , qui libère spontanément le soufre.

Des réactions de pyrothermie sont certes envisageables, mais en nombre limité. Le plomb est ainsi purifié par élimination des sulfures d'argent Ag_2S , de bismuth Bi_2S_3 et d'antimoine Sb_2S_3 par un métal plus électropositif, comme le fer.



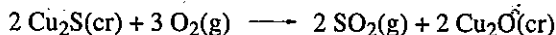
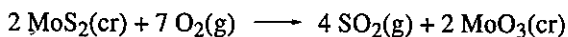
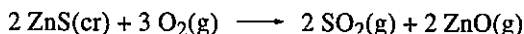
La principale méthode de traitement des minerais sulfurés (blende ZnS , chalcocite Cu_2S , cinabre HgS , galène PbS , molybdénite MoS_2) consiste en leur **grillage à l'air**. Cette opération permet d'éliminer le soufre toujours considéré comme un poison des métaux, en l'oxydant en dioxyde de soufre (matière première pour l'industrie de l'acide sulfurique, mais aussi agent de pollution important). Quant à l'élément métallique, il est, selon les cas, soit réduit en métal, soit transformé en oxyde (avec éventuellement un degré d'oxydation différent de celui qu'il avait dans le sulfure). Ainsi, il y a :

- Réduction vers 600 / 700 K, dans le cas du mercure et du plomb :



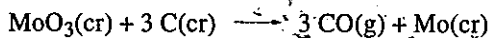
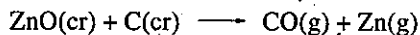
(*) Cette réaction se fait très facilement : des morceaux naturels de cinabre laissent perler des gouttes de mercure.

- Passage à l'oxyde, dans le cas du zinc, du molybdène et du cuivre :



Les oxydes formés sont ensuite réduits dans une étape ultérieure.

- Réduction par le carbone, dans le cas de métaux plus électropositifs ($M = \text{Mo, Zn}$) :



La mise en pratique de cette réduction est aisée dans le cas du zinc (le métal, élaboré à l'état gazeux, est récupéré par condensation) : Elle est ardue dans le cas du molybdène, car le produit de la réaction est un solide qu'il est difficile de séparer des réactifs, eux-aussi solides.

- Réduction par l'ion sulfure du sulfure cuivreux lui-même dans le cas du cuivre :



de sorte qu'il n'est pas nécessaire de griller la totalité du minerai.

► Pour s'entraîner : ex. 13.

■ RÉACTION RÉDOX PAR VOIE SÈCHE

• Réaction rédox par voie sèche :

Une réaction rédox par voie sèche correspond à l'association d'une espèce oxydée, l'oxydant Ox (par exemple, l'oxydant M_xO_y), et d'une espèce réduite, le réducteur Red (par exemple, le corps simple M), phases le plus souvent condensées, liées par l'activité d'une espèce gazeuse (le dioxygène, par exemple).

• Réaction de formation d'un oxyde :

En vue d'établir les diagrammes d'Ellingham, la réaction de formation d'un oxyde de formule M_xO_y à partir d'un corps simple M est écrite, par convention, en faisant intervenir une mole de dioxygène O_2 :



• Réaction de formation d'un halogénure :

En vue d'établir les diagrammes d'Ellingham, la réaction de formation d'un halogénure de formule MX_n à partir d'un corps simple M est écrite, par convention, en faisant intervenir une mole de dihalogène X_2 :



où n coïncide avec le nombre d'oxydation du corps simple dans l'halogénure.

• Réaction de formation d'un sulfure :

En vue d'établir les diagrammes d'Ellingham, la réaction de formation d'un sulfure de formule M_xS_y à partir d'un corps simple M est écrite, par convention, en faisant intervenir une mole de disoufre S_2 gazeux :



■ DIAGRAMMES D'ELLINGHAM

• Approximation d'Ellingham :

C'est l'hypothèse, valable en l'absence de tout changement de phase, selon laquelle enthalpie standard et entropie standard de réaction sont indépendantes de la température. L'enthalpie libre de réaction s'écrit alors sous la forme :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T^\circ) - T \cdot \Delta_r S_1^\circ(T^\circ)$$

• Courbe d'Ellingham :

C'est la représentation graphique de la fonction $\Delta_r G_1^\circ(T) = f(T)$; elle traduit l'état d'équilibre entre le dioxygène, un corps simple M et un de ses oxydes M_xO_y . Linéaire en l'absence de tout changement d'état physique, elle comporte un point anguleux, à accroissement de pente lors d'un changement d'état du corps simple M , avec diminution de pente lors d'un changement d'état de l'oxyde M_xO_y .

• Affinité chimique :

L'affinité chimique $\mathcal{A}$ d'un système, dans lequel M est oxydé en M_xO_y par le dioxygène, ne dépend que de la pression en dioxygène du système lorsque M et M_xO_y sont solides ou liquides :

$$\mathcal{A}_1(T) = RT \cdot \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \cdot \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_{2eq}}}$$

• Propriété d'une courbe d'Ellingham :

C'est le lieu des points où, en fonction de T , l'oxyde M_xO_y est en équilibre avec sa forme réduite M . Le réducteur M est stable au-dessous de cette courbe, l'oxydant M_xO_y au-dessus.

■ APPLICATIONS DES DIAGRAMMES D'ELLINGHAM

• Corrosion sèche d'un corps simple :

C'est l'oxydation de ce corps simple en l'un de ses oxydes sous l'effet d'un agent gazeux comme le dioxygène.

• Conditions de corrosion :

Un corps simple est naturellement corrodé par le dioxygène quand l'affinité de la réaction (1) est positive. Soit :

- lorsque, à température T donnée, la pression partielle P_{O_2} est supérieure à la pression de corrosion $P_{O_{2eq}}(T)$, avec :

$$P_{O_{2eq}}(T) = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G_1^\circ(T)}{R \cdot T}$$

- lorsque, à pression partielle P_{O_2} donnée, la température du système est inférieure à la température limite de corrosion T_L , avec :

$$P_{O_2} = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G_1^\circ(T_L)}{R \cdot T_L}$$

Un oxyde se décompose naturellement à l'air dès que sa pression de corrosion est supérieure à la pression partielle du dioxygène dans l'air (soit $P_{cor} > 0,21$ bar, généralement).

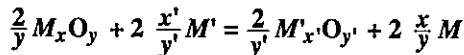
• Comparaison de couples rédox :

Les couples rédox M_xO_y/M peuvent se classer :

- par force croissante de l'oxydant avec accroissement de $P_{O_{2eq}}$ ou de $\Delta_r G^\circ$;
- par force croissante du réducteur.

• Réduction d'un oxyde par un corps simple :

C'est le résultat de la compétition entre les couples M_xO_y/M et $M'_xO_{y'}/M'$ avec :



- La réaction est totale si tous les constituants sont à l'état condensé.
- La réaction est limitée si au moins un des constituants est à l'état gazeux.

Dans le diagramme d'Ellingham, à une température T donnée, tout réducteur réduit l'espèce oxydée de tout couple rédox placé au-dessus de lui.

• Effet tampon du dioxygène :

Au cours de la réduction d'un oxyde Ox_1 par une espèce Red_2 , la pression du dioxygène est la pression de corrosion $P_{O_{2eq}}$ de Red_1 .

• Réducteurs industriels :

Ce sont des matériaux, de préférence bon marché, aptes à entraîner une cinétique de réduction rapide, tout en minimisant les déperditions d'énergie thermique. D'un point de vue thermodynamique, le meilleur réducteur industriel est le monoxyde de carbone pour $T < 980$ K et le carbone pour $T > 980$ K. D'un point de vue cinétique, CO est l'agent privilégié en deçà de 1 100 K, le dihydrogène au-delà.

Pour les composés plus difficiles à réduire, il faut utiliser des réducteurs plus forts (Al, Mg, Na, ...), mais plus coûteux.

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS

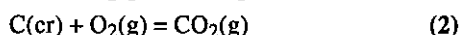
1 Validité du modèle d'Ellingham

Les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ$, entropie absolue S° , capacité calorifique) du carbone et de ses oxydes, déterminées à la température $T^\circ = 298 \text{ K}$, sont indiquées ci-dessous.

composé	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{C}(\text{cr})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-110,5	-393,5
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	205,0	5,7	197,6	213,7
$C_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	34,6	8,5	29,1	37,1

1) Un modèle thermodynamique simplificateur est jugé satisfaisant si les valeurs auxquelles il conduit ne divergent pas de plus de 5 % de celles calculées dans le cas général.

a) Établir, sans approximation, les expressions générales donnant $\Delta_r G_i^\circ(T)$ pour les deux réactions :



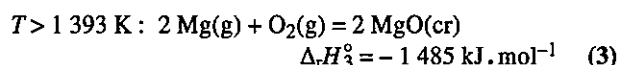
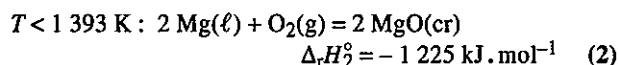
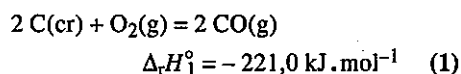
b) Vérifier, jusqu'à la température de 1 500 K, la compatibilité du modèle d'Ellingham avec les expressions $\Delta_r G_i^\circ(T)$ établies ci-dessus pour les deux réactions.

2) Calculer, pour chacune des réactions (1) et (2), la valeur $\Delta_r G_i^\circ$ à $T = 1\,000 \text{ K}$. Préciser si elles peuvent être considérées comme totales ou non à cette température.

3) Indiquer dans quel domaine de température il convient de se placer afin que l'oxyde CO_2 prédomine dans la phase gazeuse.

2 Réduction de la magnésie

La magnésie et l'oxyde de carbone sont des oxydes thermiquement très stables. Au-delà de 900 K, l'action directe du dioxygène sur le corps simple met en jeu les enthalpies standard de réaction suivantes :



1) À 1 000 K, les constantes d'équilibre des réactions (1) et (2) valent $K_1^\circ = 8 \cdot 10^{20}$ et $K_2^\circ = 4 \cdot 10^{51}$.

a) Calculer $\Delta_r G_1^\circ$ et $\Delta_r G_2^\circ$ à 1 000 K. En déduire $\Delta_r S_1^\circ$ et $\Delta_r S_2^\circ$ à cette température.

b) Exprimer alors $\Delta_r G_1^\circ(T)$ et $\Delta_r G_2^\circ(T)$, les conditions d'Ellingham s'appliquant pour $T > 900 \text{ K}$.

2) Établir l'expression de $\Delta_r G_3^\circ(T)$.

3) Déterminer le domaine de température dans lequel le carbone réduit la magnésie.

3 Allotropie d'un oxyde

L'oxyde de plomb (II) existe, à l'état solide, sous deux variétés allotropiques α , de couleur rouge, et β , de couleur jaune. Les principales caractéristiques thermodynamiques de ces oxydes et du plomb sont rassemblées ci-dessous (T en K, $\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

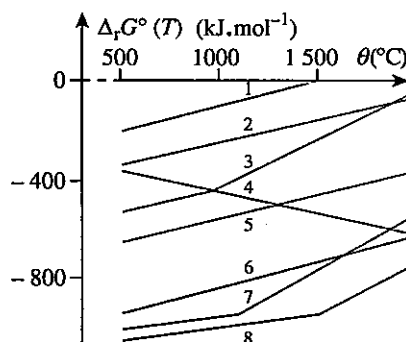
espèce	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	$T_{\alpha-\beta}$	$\Delta_f H_{\alpha-\beta}^\circ$	T_{fus}	$\Delta_{\text{fus}} H^\circ$	T_{vap}	$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$
$\text{Pb}(\text{cr})$	0	64,8	—	—	600	4,77	2 023	178
$\text{PbO}(\text{cr})$	-219,0	66,5	762	1,67	1 159	11,7	1 745	213

1) Tracer le diagramme d'Ellingham du couple PbO/Pb .

2) Déterminer la température de décomposition de l'oxyde de plomb (II) à l'air (dans l'air, $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ bar}$).

4 Lecture d'un diagramme d'Ellingham

Le diagramme ci-après rassemble les graphes d'Ellingham relatifs aux couples $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$; CO/C ; CaO/Ca ; CuO/Cu ; MgO/Mg ; NiO/Ni ; $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}$; ZnO/Zn .



1) Écrire les équations de formation de ces oxydes. En déduire le graphe représentatif du couple CO/C .

2) L'oxyde de cuivre oxyde tous les corps simples considérés ; de même, le calcium réduit tous les oxydes. Identifier le graphe caractéristique de chacun des couples CaO/Ca et CuO/Cu .

3) Quelle que soit la température, le vanadium réduit l'oxyde de zinc, mais pas l'oxyde de magnésium. La réduction de l'oxyde de zinc par le nickel et celle de l'oxyde de magnésium par l'aluminium n'interviennent qu'à haute température.

a) Compléter l'identification des graphes.

b) Formaliser, dans les conditions d'Ellingham, les équations-bilans de réduction de ZnO par le vanadium et le nickel.

Exercices

5 Pression de dioxygène à l'équilibre

La pression de dioxygène en équilibre avec la (ou les) phase(s) présente(s) d'un système rédox métal-oxyde par voie sèche se détermine en tout point d'un diagramme d'Ellingham température-enthalpie libre de réaction.

- 1) Établir, dans le référentiel proposé à l'exercice 4, l'expression $PO_{2,eq} = f(\theta)$.
- 2) Déterminer la pression de corrosion du cuivre et du vanadium à $\theta = 1\,500\,^{\circ}\text{C}$ à l'aide du document de l'exercice 4.
- 3) Évaluer le domaine de température pour lequel une pression en dioxygène $PO_2 = 10^{-10}$ bar suffit à oxyder :
a) le nickel ; b) le zinc ; c) le magnésium.

6 Corrosion du zinc

Les expressions numériques décrivant l'enthalpie libre d'oxydation du zinc en oxyde de zinc ont été établies à l'application 1. Dans tout l'exercice, l'activité a_{Zn} du zinc sera prise égale à 1.

- 1) Déterminer les pressions de corrosion du zinc à $T = 500, 1\,000$ et $1\,500\text{ K}$.
- 2) Calculer la température limite de corrosion du zinc sous une pression de dioxygène $PO_2 = 1$ bar, et montrer que ce résultat est compatible avec la décomposition de la zincite ZnO , signalée à l'application 1.

7 Préparation d'un borure

Les tables de données thermodynamiques donnent les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation, entropie absolue) du bore, du magnésium et de leurs oxydes pour la température de 298 K .

espèce	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	S_{298}° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	T_{fus} (°C)	$\Delta_{fus} H^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	T_{vap} (°C)	$\Delta_{vap} H^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)
O ₂ (g)	0	205,0	55	—	90	—
B(cr)	0	5,9	2 313	15,9	2 800	313,8
Mg(cr)	0	32,7	923	9,2	1 393	131,8
B ₂ O ₃ (cr)	-1 273	54,0	723	22,1	2 520	230,1
MgO(cr)	-601,5	27,0	3 075	7,7	—	—

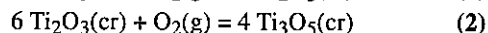
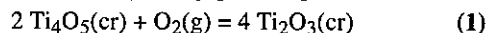
- 1) Établir, dans les conditions d'Ellingham, les équations donnant les enthalpies libres d'oxydation $\Delta_r G^{\circ}(T)$ de l'espèce réduite des couples B₂O₃/B et MgO/Mg ; tracer les graphes correspondants.
- 2) Le borure de magnésium Mg₃B₂ s'obtient par action directe des deux corps simples en phase vapeur, l'un provenant de la réduction de son oxyde par l'autre. Préciser les conditions d'obtention de ce borure en identifiant l'oxyde à réduire.

8 Préparation d'un oxyde de titane

Les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation $\Delta_f H^{\circ}$, entropie absolue S°) du titane et de ses oxydes, déterminées à la température $T^{\circ} = 1\,300\text{ K}$, sont indiquées ci-dessous.

composé	O ₂ (g)	Ti(cr)	Ti ₄ O ₅ (cr)	Ti ₂ O ₃ (cr)	Ti ₃ O ₅ (cr)	TiO ₂ (cr)
$\Delta_f H^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-2 072	-1 521	-2 459	-889,5
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	205,0	30,6	204,0	78,8	129,3	50,3

- 1) L'obtention de l'oxyde de titane (III) passe par une réaction à l'état solide entre le titane métallique et l'oxyde de titane TiO₂. Après mélange intime dans les proportions stœchiométriques, les réactifs sont placés à l'air dans un tube scellé à 300 K sous une pression réduite de $1,5 \cdot 10^{-4}$ Pa. La synthèse est ensuite réalisée à la température de $1\,300\text{ K}$. Montrer que la préparation de l'oxyde Ti₂O₃ est thermodynamiquement envisageable dans les conditions ainsi définies.
- 2) Le domaine de pressions partielles de dioxygène correspondant à l'existence de Ti₂O₃ est régi par les équations suivantes :



- a) Envisager, dans les mêmes conditions que pour Ti₂O₃, la formation des oxydes Ti₃O₅ et Ti₄O₅. Conclure.
- b) Démontrer, par comparaison des pressions en dioxygène, initiale $PO_{2,ini}$ et à l'équilibre $PO_{2,eq}$, que l'oxyde Ti₃O₅ peut rester stable en présence de l'oxyde Ti₂O₃.

(D'après E.N.S. St-Cloud, 1982.)

9 Diagramme d'Ellingham du fer

Les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G^{\circ}(T)$ décrivant l'obtention des divers oxydes de fer, à partir de fer et d'une mole de dioxygène, s'expriment à l'aide des relations suivantes :
wüstite FeO : $\Delta_r G_1^{\circ} = -518\,700 + 125,1 T$ (J.mol⁻¹)
magnétite Fe₃O₄ : $\Delta_r G_2^{\circ} = -545\,100 + 156,4 T$ (J.mol⁻¹)
hématite Fe₂O₃ : $\Delta_r G_3^{\circ} = -540\,600 + 170,3 T$ (J.mol⁻¹)

- 1) Établir les relations $\Delta_r G_4^{\circ}(T)$, $\Delta_r G_5^{\circ}(T)$ et $\Delta_r G_6^{\circ}(T)$ relatives respectivement à l'oxydation de FeO en Fe₃O₄ et Fe₂O₃ et de Fe₃O₄ en Fe₂O₃.
- 2) Déterminer, à l'aide du tracé des courbes $\Delta_r G_i^{\circ}(T)$, les domaines de stabilité de chacun des oxydes de fer.

10 Chloration du fer

D'après les tables de données thermodynamiques, les enthalpies libres standard de formation des chlorures d'hydrogène et de fer (II) sont respectivement de $-103,2$ et de $-195,6\text{ kJ.mol}^{-1}$ à la température $\theta = 800\,^{\circ}\text{C}$. Un mélange

gazeux de dihydrogène et de chlorure d'hydrogène de fraction molaire $x_{\text{HCl}} = 0,75$ passe, à la température $\theta = 800^\circ\text{C}$ et sous une pression de 1 bar, dans un tube en fer. Le fer et le chlorure de fer (II) ont une pression de vapeur pratiquement nulle à cette température. Déterminer si la corrosion du fer est envisageable dans ces conditions.

11 * Conversion du monoxyde de carbone

Le concept de diagramme d'Ellingham est généralisable à tout couple rédox Ox_i/Red_i mettant en jeu des espèces associées l'une à l'autre par voie sèche par une quantité déterminée de dioxygène.

1) Dans le type de diagramme considéré ici, la formation de l'eau et des oxydes de carbone s'exprime par des relations affines $C = A + B \cdot T$ détaillées ci-dessous :

couple	CO/C	CO ₂ /C	CO ₂ /CO	H ₂ O/H ₂
A	-110 500	-196 750	-283 000	-246 200
B	-89,4	-1,5	+86,4	+55,0

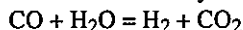
a) Indiquer la nature et les unités respectives de A, B et C pour un couple donné.

b) Écrire l'équilibre chimique correspondant à chacun des quatre couples indiqués, sachant que l'enthalpie molaire de formation de l'eau est de $-246,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2) Préciser dans quel domaine de température l'oxydation du carbone par la vapeur d'eau conduit à la formation de monoxyde, puis de dioxyde de carbone.

3) Déterminer la nature des produits obtenus lorsque de la vapeur d'eau est projetée sur du carbone à la température de 1 200 K. Indiquer l'évolution du système lors d'une trempe à température ambiante.

4) L'équilibre de conversion du monoxyde de carbone :



joue un très grand rôle dans le choix des réducteurs industriels. Déterminer le domaine d'utilisation de chacun d'eux.

12 Chlorures de cuivre

L'oxydation du cuivre par le dichlore conduit à la formation des chlorures de cuivre (I) et de cuivre (II). Les grandeurs molaires standard correspondantes sont données ci-dessous.

composé	Cl ₂ (g)	Cu(cr)	CuCl(cr)	CuCl ₂ (cr)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-137,2	-220,1
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	223,0	33,1	86,2	108,1

1) Écrire, dans l'hypothèse d'Ellingham généralisée, les équations-bilans associant deux à deux Cu, CuCl et CuCl₂. Calculer la variance de chacun des systèmes. Conclure.

2) Établir, pour les trois réactions ci-dessus, l'expression $\mathcal{A}(T, P_{\text{Cl}_2})$ de leur affinité en fonction de la température et de la pression en dichlore.

3) Tracer les courbes $\mathcal{A}^\circ(T)$ correspondantes dans l'intervalle $[25^\circ\text{C}; 400^\circ\text{C}]$. Préciser le sens physique des divers domaines et droites du plan.

4) Calculer les pressions de dichlore satisfaisant aux équilibres rédox CuCl/Cu et $\text{CuCl}_2/\text{CuCl}$, à 25 et à 400°C. En déduire, dans chaque cas, le résultat de l'oxydation du cuivre par un courant gazeux de dichlore à la pression $p^\circ = 1$ bar.

5) Du dichlore circule, à la température $\theta = 80^\circ\text{C}$, sous une pression constante de $3 \cdot 10^{-2}$ bar dans une canalisation en cuivre. Indiquer si l'attaque du métal est possible et préciser, dans l'affirmative, le(s) produit(s) formé(s).

(D'après E.N.S.I. Nord, 1988, et Air, 1991.)

13 Des sulfures aux métaux

La blende ZnS, généralement accompagnée de sulfure de cadmium CdS, la chalcopryite CuFeS₂ (que l'on assimilera ici à CuS, FeS), le cinabre HgS et la galène PbS constituent respectivement les principaux minerais de zinc, de cuivre, de mercure et de plomb. Ces sulfures sont souvent simultanément extraits d'une même gangue silico-argileuse. L'obtention des corps simples est ici envisagée de manière formelle en s'appuyant sur les diagrammes d'Ellingham présentés aux documents 13 et 27.

1) Montrer qu'un simple chauffage, en atmosphère non oxydante, suffit à réduire, partiellement ou totalement, deux de ces sulfures. Identifier le seul corps simple qui puisse ainsi être obtenu.

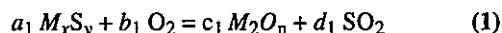
2) Le fer peut servir de réducteur sélectif à ces sulfures.

a) Déterminer le domaine de température à respecter pour chacun d'eux.

b) Préciser la nature des métaux qu'il est possible d'obtenir par cette méthode (les difficultés de séparation des phases obtenues ne sont pas prises en considération).

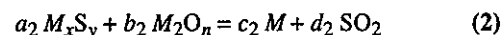
3) La méthode industrielle fait appel au grillage de ces sulfures à l'air vers 600 – 900 K.

a) Écrire les équations-bilans des réactions sous la forme générale :



Préciser l'état d'oxydation du fer dans ces conditions.

b) Le grillage décrit par l'équation (1) s'accompagne parfois d'une réaction secondaire :



Montrer que cette réaction (2) est possible dans le cas du cuivre, mais pas dans celui du plomb.

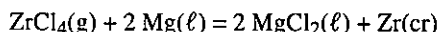
composé	SO ₂ (g)	Cu(cr)	Cu ₂ S(cr)	Cu ₂ O(cr)	Pb(ℓ)	PbS(cr)	PbO(cr)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-297	0	-80	-163	5	-120	-217
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	248	33	121	93	73	91	69

Exercices

UTILISATION DES ACQUIS

Élaboration du zirconium

Le zirconium, matériau utilisé comme gaines de combustible nucléaire, s'obtient industriellement par le procédé Kroll, dont l'étape essentielle consiste en la réduction, à 800 °C sous argon, à la pression $P = 1$ bar, du tétrachlorure de zirconium :



Les phases condensées sont non miscibles.

Leurs caractéristiques molaires (enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et de changement d'état $\Delta_i H^\circ$), ainsi que les températures de changement d'état θ_i (sublimation pour ZrCl_4 , fusion pour les autres) sont données ci-dessous.

composé	Zr(cr)	ZrCl ₄ (cr)	Mg(cr)	MgCl ₂ (cr)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-981	0	-641
$\Delta_i H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	20	106	9	43
θ_i (°C)	1860	331	650	708

1) Montrer que la représentation $\Delta_r G^\circ = f(T)$ est un segment de droite, pourvu que soient remplies certaines conditions.

Justifier les changements de pente et d'origine de la droite $\Delta_r G^\circ(T)$ à 331 °C.

2) Calculer $\Delta_r H^\circ$, puis $\Delta_r G^\circ$, à 800 °C, sachant que, entre 708 et 1000 °C, $\Delta_r S^\circ = -137 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

3) Exprimer l'affinité $\mathcal{A}(T)$ en fonction de la pression partielle de ZrCl_4 .

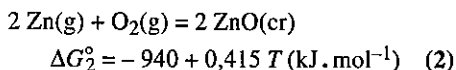
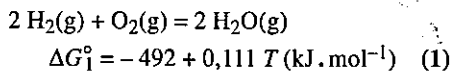
4) Dans les conditions industrielles, la pression partielle en ZrCl_4 est maintenue égale à 0,1 bar.

a) Montrer que la réduction est alors naturelle.

b) Préciser si la réaction s'avère totale dans les conditions industrielles.

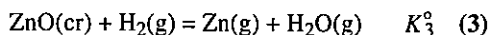
15 Réduction de la zincite

Au-delà de la température d'ébullition du zinc ($T_{\text{Zn}}(\text{vap}) = 1180 \text{ K}$ sous $P = 1$ bar), les couples rédox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et ZnO/Zn sont décrits par les équations :



1) Calculer la pression partielle de zinc en équilibre avec la zincite lorsqu'un excès de celle-ci est chauffé à la température $T = 1200 \text{ K}$.

2) La réduction de la zincite par le dihydrogène est décrite par l'équation-bilan :



a) Calculer la température d'inversion de cet équilibre et préciser le domaine de température pour lequel la zincite est réductible.

b) Déterminer la température T' à laquelle il faut opérer pour que la constante K_3° soit égale à 15.

3) Un courant de dihydrogène est envoyé sur de la zincite dans un four maintenu en permanence à la température T' et sous la pression totale $P = 1$ bar. Déterminer les pressions partielles des diverses espèces gazeuses lorsque l'équilibre (3) est réalisé.

4) Une enceinte, de volume $V = 10,0 \text{ L}$, est placée dans le four à la température T' . Elle contient 2 moles de dihydrogène et un excès de zincite.

a) Calculer la pression totale de l'enceinte lorsque l'équilibre (3) est réalisé.

b) Déterminer la masse minimale de zincite à introduire pour satisfaire l'équilibre.

(D'après E.S.T.P., 1991.)

16* Équilibres de Boudouard et de Chaudron

Un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ contient initialement x moles de wüstite FeO et y moles de monoxyde de carbone CO . Il est porté à $T = 950 \text{ K}$. Les quantités x et y sont telles que les équilibres de Chaudron et de Boudouard peuvent s'établir simultanément :

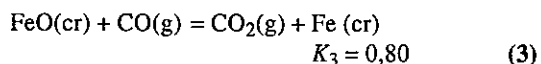
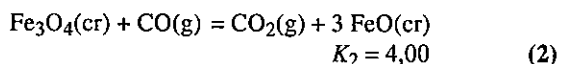
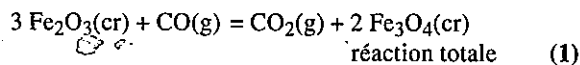


1) Calculer la quantité de CO et CO_2 en présence dans le récipient à l'équilibre.

2) Déterminer les conditions nécessaires sur x et y pour que les deux équilibres s'établissent simultanément.

17* Réduction de l'hématite

À la température $\theta = 800 \text{ °C}$, le monoxyde de carbone réduit les oxydes de fer selon les équations-bilans suivantes :



Trois moles d'hématite Fe_2O_3 sont enfermées dans un récipient porté à la température $\theta = 800 \text{ °C}$, dans lequel sont lentement introduites x moles de CO . Lorsque l'équilibre est atteint, la quantité de matière respective en mono et dioxyde de carbone est n_1 et n_2 . Tracer $y = \frac{n_1}{n_2} = f(x)$.

18 ** Diagramme de Chaudron

Un des diagrammes de Chaudron caractérise l'évolution du domaine de stabilité des oxydes de fer en présence du couple

$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Les valeurs du rapport $y = \frac{P(\text{H}_2)}{P(\text{H}_2\text{O}) + P(\text{H}_2)}$

correspondant aux équilibres observés à la température $T \approx 1\,000\text{ K}$, sont respectivement de 0 ; 0,333 et 0,667.

1) Calculer la quantité minimale $n_{\min}$ (en moles) de dihydrogène nécessaire pour la réduction complète, à cette température de $1\,000\text{ K}$, d'une mole d'hématite Fe_2O_3 dans un système ouvert.

2) La réduction intervient maintenant de manière isochore et isotherme ($T = 1\,000\text{ K}$) dans un réacteur fermé, supposé parfaitement vide de gaz avant l'introduction de dihydrogène.

a) Calculer la quantité de dihydrogène requise pour la réduction complète d'une mole d'hématite.

b) Établir, pour le système ainsi défini, la loi de variation de y en fonction de la quantité n_{H_2} de dihydrogène introduite.

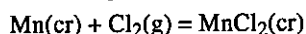
c) En déduire la quantité de dihydrogène requise pour $y = 0,167$; $0,5$; $0,75$.

19 * Réduction du dioxyde de manganèse

Un certain nombre de réactions industrielles font appel au chlorure d'hydrogène. Les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ$, entropie absolue S°) utiles par la suite sont les suivantes :

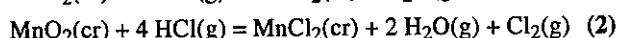
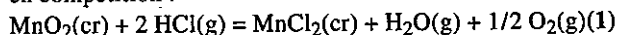
composé	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{Mn}(\text{cr})$	$\text{MnO}_2(\text{cr})$	$\text{MnCl}_2(\text{cr})$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	-241,8	0	-92,3	0	-522,1	-481,3
S° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	205,0	188,7	223,0	186,8	32,0	53,1	118,2

1) Calculer, en fonction de la température, l'enthalpie libre standard de la réaction d'équation :



2) Un diagramme, où les abscisses représentent la température T et les ordonnées la quantité $y = RT \cdot \ln P_{\text{Cl}_2}/p^\circ$ permet de définir trois zones : $y < \Delta_r G^\circ(T)$, $y = \Delta_r G^\circ(T)$ et $y > \Delta_r G^\circ(T)$. Définir, pour chacune de ces zones, la nature des systèmes chlore-manganèse pouvant exister.

3) Le dichlore peut s'obtenir par réduction d'un oxyde de transition par le chlorure d'hydrogène. Dans le cas de l'oxyde de manganèse (IV) MnO_2 , les deux réactions suivantes entrent en compétition :



a) Déterminer les enthalpies libres de réaction standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$ et $\Delta_r G_2^\circ(T)$ des deux réactions et les représenter graphiquement pour $400 < T < 1\,000\text{ K}$.

b) Préciser la variance de ces équilibres.

c) Discuter qualitativement, suivant la température, la possibilité d'obtenir du dichlore en enfermant dans un réacteur MnO_2 et le chlorure d'hydrogène.

20 ** Purification de l'oxyde de titane (III)

L'oxyde commercial Ti_2O_3 contenant toujours comme impurété l'oxyde Ti_3O_5 (cf. exercice 8), sa purification passe par la réduction spécifique de celui-ci par le réducteur d'un couple $\text{M}_x\text{O}_y/\text{M}$ intermédiaire, à une température donnée, entre les couples $\text{Ti}_3\text{O}_5/\text{Ti}_2\text{O}_3$ et $\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{O}_7$. À la température de $1\,300\text{ K}$, le couple MnO/Mn semble satisfaire à cette condition. Le problème consiste à définir le protocole opératoire ; sa résolution fait appel aux résultats établis à l'exercice 8, les données numériques ci-dessous complétant celles données à cette occasion.

composé	$\text{Al}(\ell)$	$\text{Si}(\text{cr})$	$\text{Mn}(\text{cr})$	$\text{Mn}(\text{g})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$	$\text{SiO}_2(\text{cr})$	$\text{MnO}(\text{cr})$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	11	0	0	280,7	-1 676	-910,7	-385,2
S° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	39,5	18,8	32,0	173,6	50,9	41,5	59,7

1) Le protocole retenu dans un premier temps consiste à porter à la température de $1\,300\text{ K}$, l'oxyde commercial Ti_2O_3 , en présence de manganèse ($T_{\text{fus}}(\text{Mn}) = 1\,517\text{ K}$), dans un tube de silice scellé à 300 K sous une pression réduite d'air de $1,5 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$.

a) Montrer que, sans préjuger des possibilités de séparation des produits formés, la réduction de l'oxyde Ti_3O_5 en Ti_2O_3 est thermodynamiquement réalisable dans de telles conditions opératoires.

b) Prédire les conséquences de la mise en contact du manganèse avec la paroi du tube de silice.

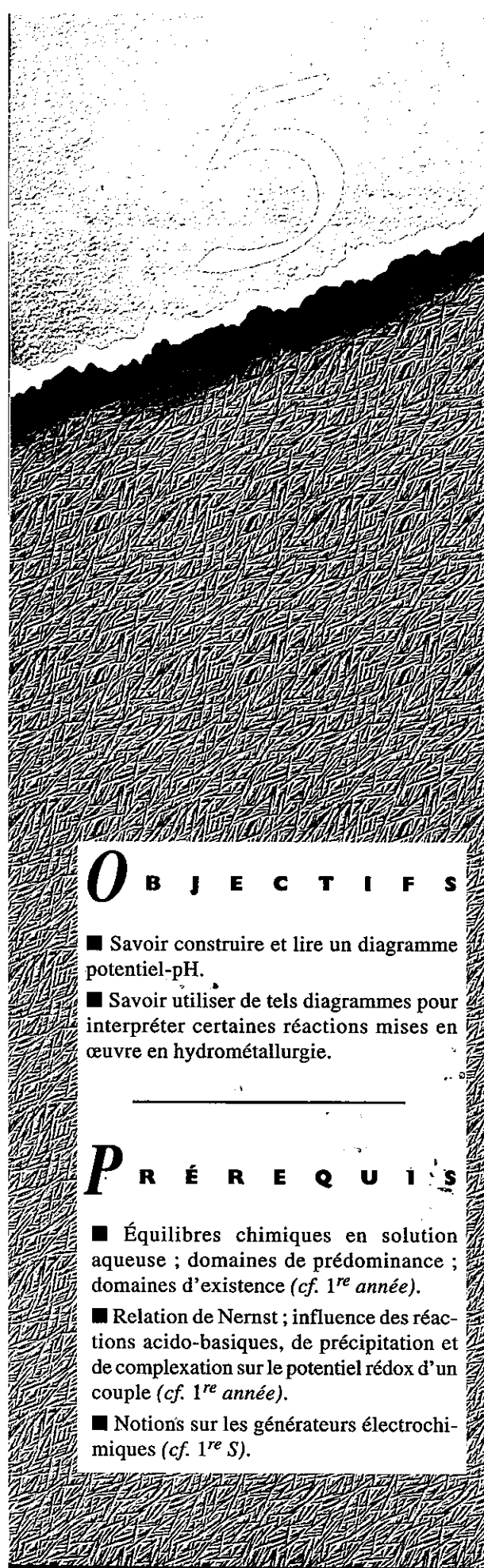
2) Un second protocole envisage cette fois la réduction par le manganèse gazeux, en équilibre à une température donnée, avec le solide correspondant.

Pour ce faire, le manganèse et l'oxyde commercial Ti_2O_3 sont tous deux placés dans des nacelles d'alumine avant d'être introduits dans le tube, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs.

a) Déterminer, en égalant les potentiels chimiques de $\text{Mn}(\text{cr})$ et de $\text{Mn}(\text{g})$, la pression P_{Mn} de manganèse gazeux à $1\,300\text{ K}$.

b) Démontrer que, dans ces conditions, la réduction de l'oxyde Ti_3O_5 est toujours réalisable, sans que ni la silice, ni l'alumine ne soient attaquées.

(D'après E.N.S. St-Cloud, 1982.)



DIAGRAMMES POTENTIEL-pH

Introduction

En première année, ont été présentés les différents types d'échanges pouvant se dérouler en solution aqueuse. L'utilisation des diagrammes de prédominance, où les pourcentages des différentes espèces sont représentés en fonction d'une variable de contrainte telle que le pH ou le pL, permet de clarifier la description de systèmes où coexistent, en général, de nombreuses réactions.

Mais les différents types d'échanges ne sont pas indépendants, et il est très instructif de visualiser les interactions entre deux phénomènes grâce à des diagrammes où deux variables de contrainte sont utilisées.

Les diagrammes potentiel-pH présentent les interactions entre les deux réactions d'échange les plus importantes : les échanges d'électrons, contrôlés par le potentiel E, et les échanges de protons, commandés par le pH. Ils permettent d'effectuer de nombreuses prévisions : dismutation d'espèces, stabilité de solutions aqueuses, ... Ils constituent un outil pouvant être adapté à la description d'autres interactions ; ainsi, les diagrammes E-pL traduisent les interactions entre réactions rédox et échanges de l'espèce L, qui peut participer à des réactions de précipitation ou de complexation.

OBJECTIFS

- Savoir construire et lire un diagramme potentiel-pH.
- Savoir utiliser de tels diagrammes pour interpréter certaines réactions mises en œuvre en hydrométallurgie.

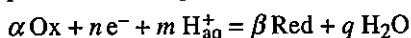
PRÉREQUIS

- Équilibres chimiques en solution aqueuse ; domaines de prédominance ; domaines d'existence (cf. 1^{re} année).
- Relation de Nernst ; influence des réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation sur le potentiel rédox d'un couple (cf. 1^{re} année).
- Notions sur les générateurs électrochimiques (cf. 1^{re} S).

Généralités

1.1. Formule de Nernst

Considérons un couple rédox correspondant à la demi-réaction électronique :



Le potentiel d'oxydoréduction de ce couple dépend de sa nature, mais aussi des conditions de température, de pression et de concentrations ; la formule de Nernst précise cette dépendance :

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha \cdot (a_{\text{H}^+_{\text{aq}}})^m}{(a_{\text{Red}})^\beta \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^q}$$

Rappelons la signification des différents termes de cette formule :

- E° désigne le potentiel standard du couple à la température T ;
- R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- F désigne la constante de Faraday : $F = N_A \cdot e = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- a_{Ox} désigne l'activité du constituant Ox ; a_{Red} désigne celle du constituant Red ; $a_{\text{H}^+_{\text{aq}}}$ représente l'activité du proton solvaté (ici, par l'eau) ; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ représente l'activité de l'eau (ici égale à l'unité, puisque l'eau constitue le solvant).

Le document 1 rappelle les conventions de définition de l'activité d'un constituant selon sa nature ou son état physique.

L'utilisation des logarithmes décimaux permettant des calculs faciles (cf. l'utilisation du bel et du décibel en électricité ou la définition du pH), on utilise la relation : $\ln(10) \approx 2,303$ pour mettre la formule de Nernst sous la forme :

$$E = E^\circ + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha \cdot (a_{\text{H}^+_{\text{aq}}})^m}{(a_{\text{Red}})^\beta}$$

Par définition, le pH d'une solution aqueuse s'écrit :

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+_{\text{aq}}})$$

Pour le couple rédox correspondant à la demi-réaction électronique :



la formule de Nernst peut s'exprimer par :

$$E = E^\circ - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \frac{m}{n} \cdot \text{pH} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha}{(a_{\text{Red}})^\beta} \quad (\text{V.1})$$

Si n est nécessairement positif, m peut être positif, négatif ou nul selon que H_{aq}^+ est du côté de Ox ($m > 0$), du côté de Red ($m < 0$) ou n'intervient pas ($m = 0$). La pente de la droite $E = f(\text{pH})$ est alors négative ($m > 0$), positive ($m < 0$) ou nulle ($m = 0$)^(*).

En général, les phénomènes sont étudiés à 25 °C, soit 298,15 K ; le facteur $\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(10)$ est alors :

$$\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(10) = \frac{8,314 \times 298,15}{96\,485} \cdot \ln(10) = 0,05916 \text{ V}$$

Nous utiliserons, en général, la valeur approchée 0,059 V ou même, si un chiffre significatif suffit, 0,06 V.

état physique du constituant B	activité du constituant, $a(B)$	remarque
soluté à la concentration $C(B)$	$\frac{C(B)}{C^\circ}$ $C^\circ = 1 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	en solution diluée
gaz sous la pression partielle p_B	$\frac{p_B}{p^\circ}$ $p^\circ = 1 \text{ bar}$	gaz supposé parfait
solvant	1	
corps pur condensé	1	alliages exclus

Doc. 1. Expression de l'activité d'un constituant.

(*) Dans certains problèmes, seule la pente des segments $E = f(\text{pH})$ est demandée ; il est alors recommandé d'utiliser la relation (V.1) en la justifiant.

1.2. Prédominance ou existence ?

■ La notion de **domaine de prédominance** a été utilisée en première année ; elle concerne plus particulièrement les espèces dissoutes : l'espèce A est prédominante sur l'espèce B si $[A] > [B]$. Si A et B sont des espèces dissoutes participant à un couple (acido-basique, rédox ou de complexation), l'espèce majoritaire et l'espèce minoritaire coexistent toujours dans la solution.

Exemples : • $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

En solution, les ions complexes tétraaminecuivre (II) coexistent toujours avec les ions cuivre (II) et les molécules d'ammoniac.

• $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

En solution, les molécules d'ammoniac coexistent toujours avec les ions ammonium.

■ Lorsqu'une des espèces constitue une phase condensée pure (liquide ou solide), sa concentration n'a plus de sens. De plus, sa présence est conditionnelle : l'espèce correspondante est présente ou absente. Il n'y a donc pas toujours coexistence des deux espèces. On doit alors définir un **domaine d'existence** de l'espèce condensée.

Exemple : $\text{Ba}^{2+} + 2 \text{IO}_3^- \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{cr})$

Si le précipité d'iodate de baryum est présent, les ions Ba^{2+} et IO_3^- coexistent avec lui. En revanche, ces ions peuvent être présents en solution sans que le précipité ne se forme.

1.3. Diagramme potentiel-pH

Un diagramme potentiel-pH prend en compte, à une température donnée, diverses espèces ayant toutes en commun un même élément ; ces espèces peuvent être dissoutes, gazeuses ou cristallines. Elles correspondent aux différents états d'oxydation de l'élément considéré et peuvent donc être reliées par des réactions d'oxydoréduction. On considère également, si nécessaire, les réactions acido-basiques, de précipitation ou de complexation qui les associent.

Un diagramme potentiel-pH permet de préciser, dans le plan (pH, E), les domaines de prédominance des différentes formes dissoutes et les domaines d'existence d'éventuelles phases condensées correspondant aux différents états d'oxydation de l'élément considéré.

D'après la formule de Nernst :

$$E = E^\circ - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \frac{m}{n} \cdot \text{pH} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha}{(a_{\text{Red}})^\beta}$$

la connaissance du pH et du potentiel d'un couple fixe le quotient des activités et non les activités elles-mêmes. Il est donc nécessaire d'établir certaines conventions pour tracer ces diagrammes.

Mettons-les en évidence en établissant le diagramme potentiel-pH du fer, c'est-à-dire en déterminant les équations des frontières des domaines de prédominance ou d'existence des espèces contenant l'élément fer.

Dans ce qui suit, nous utiliserons les notations conventionnelles suivantes :

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } \omega = [\text{OH}^-]$$

Par ailleurs, sauf mention expresse du contraire, la température sera égale à 25 °C, température pour laquelle le facteur de la formule de Nernst a la valeur 0,059 V.

► Pour s'entraîner : ex. 1, 2 et 5.



2 Diagramme potentiel-pH du fer

2.1. Présentation du problème

Les espèces prises en compte pour ce diagramme sont : $\text{Fe}(\text{cr})$; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$; $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. Les oxydes de fer ne seront considérés que lors de l'étude de la corrosion (cf. chap. 9).

Les données nécessaires au tracé sont les potentiels rédox standard et les produits de solubilité des hydroxydes.

À 298 K :

$$\bullet \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E_1^\circ = 0,77 \text{ V} \quad \text{et} \quad K_{s1} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \omega^3}{c^4}, \text{ avec } \text{p}K_{s1} = 38,0.$$

$$\bullet \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{cr}) : E_2^\circ = -0,44 \text{ V} \quad \text{et} \quad K_{s2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot \omega^2}{c^3}, \text{ avec } \text{p}K_{s2} = 15,1.$$

La concentration totale maximale en élément fer dans la solution, notée C_{tra} (concentration de **tracé** ou de **travail**), est choisie égale à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] \leq C_{\text{tra}} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.2. En l'absence de précipitation

2.2.1. Étude du couple fer (III) / fer (II)

La demi-équation électronique de ce couple et la formule de Nernst correspondante sont :

$$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+} \quad \text{et} \quad E_1 = E_1^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Sur la frontière séparant les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , leurs concentrations sont égales :

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}}/2 ; \text{ alors } E_1 = E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$$

La formule de Nernst et la relation $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}}$ permettent d'exprimer chacune des concentrations en fonction des potentiels E et E_1° :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{1 + 10^{\frac{-(E-E_1^\circ)}{0,059}}} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{1 + 10^{\frac{+(E-E_1^\circ)}{0,059}}}$$

Pour $E_1 = 0,95 \text{ V}$, par exemple, le facteur $10^{\frac{+(E-E_1^\circ)}{0,059}} \approx 10^3$. Dès que l'on s'écarte de la droite frontière entre les espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} , la concentration de l'une de ces espèces devient rapidement négligeable par rapport à l'autre.

Ainsi :

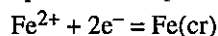
• Pour $E > E_1^\circ$, nous considérerons que : $[\text{Fe}^{3+}] \approx C_{\text{tra}}$ et $[\text{Fe}^{2+}] \approx 0$.

• Pour $E < E_1^\circ$, nous considérerons que : $[\text{Fe}^{2+}] \approx C_{\text{tra}}$ et $[\text{Fe}^{3+}] \approx 0$.

C'est ce que représente le début du diagramme du document 2.

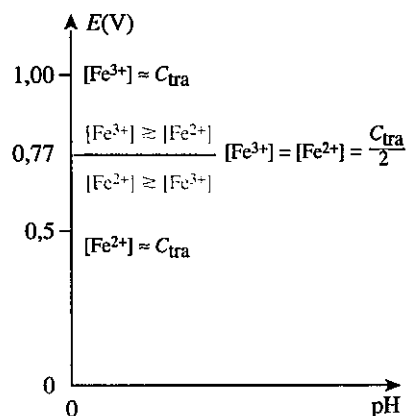
2.2.2. Étude du couple fer (II) / fer (0)

La demi-équation électronique de ce couple est :



À 298 K, la formule de Nernst correspondante est donc :

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^0}$$



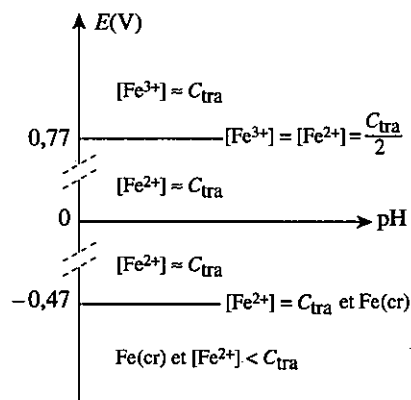
Doc. 2. Domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

La valeur maximale de $[\text{Fe}^{2+}]$ est C_{tra} ; même pour cette valeur, E_2 est très inférieure à E_1 . Il est donc légitime de négliger la concentration $[\text{Fe}^{3+}]$ devant $[\text{Fe}^{2+}]$ pour rechercher la frontière entre le domaine du fer (II) et celui du métal fer. L'équation de cette frontière est alors :

$$E_2 = -0,44 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{C_{\text{tra}}}{c^0} = -0,47 \text{ V}$$

- Pour $E > E_2$, le fer métal ne peut coexister avec les ions fer (II) dont la concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ est pratiquement égale à C_{tra} .
- Pour $E < E_2$, le fer métal et les ions fer (II) peuvent coexister, mais la concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ est toujours inférieure à C_{tra} et devient rapidement négligeable dès que l'on s'éloigne de la frontière.

Ces conclusions ont été reportées sur le début du diagramme du document 3.



Doc. 3. Domaines de prédominance ou d'existence des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et du métal fer.

2.3. Prise en compte des hydroxydes de fer

2.3.1. Limites de précipitation

Chaque limite de précipitation est déterminée en supposant que l'ion considéré est le seul représentant de l'élément fer dans la solution ; sa concentration est donc égale à $C_{\text{tra}} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La limite de précipitation de l'hydroxyde de fer (III) correspond à la vérification simultanée des deux relations :

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}} \text{ et } K_{s1} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \omega^3}{c^0}$$

La valeur limite de ω , soit ω_1 , et celle de pH_1 , pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer (III), s'en déduisent :

$$\frac{\omega_1}{c^0} = \left(\frac{K_{s1} \cdot c^0}{C_{\text{tra}}} \right)^{1/3} \text{ et } \text{pH}_1 = \text{p}K_e - \text{pOH}_1$$

À 25°C , $\text{p}K_{s1} = 38,0$ et $\text{p}K_e = 14,0$.

Pour $C_{\text{tra}} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pOH}_1 = 12,33$ et $\text{pH}_1 = 1,67$.

La limite de précipitation de l'hydroxyde de fer (II) correspond à la vérification simultanée des deux relations :

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}} \text{ et } K_{s2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot \omega^2}{c^0}$$

La valeur limite de ω , soit ω_2 , et celle de pH_2 , pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer (II), s'en déduisent :

$$\frac{\omega_2}{c^0} = \sqrt{\frac{K_{s2} \cdot c^0}{C_{\text{tra}}}} \text{ et } \text{pH}_2 = \text{p}K_e - \text{pOH}_2$$

À 25°C , $\text{p}K_{s2} = 15,1$ et $\text{p}K_e = 14,0$.

Pour $C_{\text{tra}} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pOH}_2 = 7,05$ et $\text{pH}_2 = 6,95^{(*)}$.

Regroupons, dans un tableau, les résultats précédents (doc. 4).

Les conclusions du paragraphe 2.2. ne sont donc valables que pour des pH inférieurs à 1,67 pour le couple (III/II) et pour des pH inférieurs à 6,95 pour le couple (II/0).

(*) Dans le diagramme $E = f(\text{pH})$, les frontières entre Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ d'une part, et entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ d'autre part, sont des droites parallèles à l'axe des potentiels ; ces frontières sont donc verticales.

n.o.	pH		
	1,67	6,95	
III	Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
II	Fe^{2+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
0	Fe	Fe	Fe

Doc. 4. Nature des espèces en fonction du pH de la solution.

2.3.2. Étude du couple fer (III) / fer (II)

■ Pour $\text{pH}_1 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_2$, l'hydroxyde de fer (III) est le seul précipité pouvant exister. Dans la solution saturée, la concentration en Fe^{3+} est fixée par le produit de solubilité de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s1} \cdot h^3}{K_e^3 \cdot c^{\circ 2}}$$

De plus, la concentration en Fe^{3+} décroît très rapidement quand le pH augmente à partir de pH_1 . On considère donc que :

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}} - [\text{Fe}^{3+}] \approx C_{\text{tra}}$$

L'expression E'_1 de E_1 s'en déduit :

$$E'_1 = E_1^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{K_{s1}}{K_e^3} \cdot \left(\frac{h}{c^\circ}\right)^3 \cdot \frac{c^\circ}{C_{\text{tra}}}$$

Pour $C_{\text{tra}} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$E'_1 = 1,066 - 0,177 \text{ pH (V)}$$

Remarque : La quantité $E_1^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{K_{s1}}{K_e^3}$ représente la valeur du couple $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ à $\text{pH} = 0$, en considérant l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ comme représentant du fer (III), et pour une concentration en Fe^{2+} égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c'est le potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$:

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}) = 1,01 \text{ V}$$

■ Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_2$, les hydroxydes de fer (III) et (II) peuvent exister.

Dans la solution saturée, les concentrations en Fe^{3+} et Fe^{2+} sont fixées par les produits de solubilité des hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s1} \cdot h^3}{K_e^3 \cdot c^{\circ 2}} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{s2} \cdot h^2}{K_e^2 \cdot c^\circ}$$

L'expression E'_1 de E_1 s'en déduit à nouveau :

$$E'_1 = E_1^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{K_{s1}}{K_{s2} \cdot K_e} \cdot \left(\frac{h}{c^\circ}\right)$$

Soit :

$$E'_1 = 0,246 - 0,059 \text{ pH (V)}$$

Remarque : La quantité $E_1^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{K_{s1}}{K_{s2} \cdot K_e}$ représente la valeur du potentiel du couple $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ à $\text{pH} = 0$ en considérant les hydroxydes comme représentants de chaque état d'oxydation ; c'est donc le potentiel du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$:

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) = 0,246 \text{ V}$$

2.3.3. Étude du couple fer (II) / fer (0)

Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_2$, l'hydroxyde de fer (II) est présent. Dans la solution saturée, la concentration en Fe^{2+} est fixée par le produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{s2} \cdot h^2}{K_e^2 \cdot c^\circ}$$

L'expression E'_2 de E_2 s'en déduit :

$$E'_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{K_{s2}}{K_e^2} \cdot \left(\frac{h}{c^\circ}\right)^2$$

Soit :

$$E'_2 = -0,060 - 0,059 \text{ pH (V)}$$

Remarque : La quantité $E_2^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{K_{s2}}{K_e^2}$ représente la valeur du potentiel du couple Fe (II)/Fe (0) à pH = 0 en considérant l'hydroxyde comme représentant du Fe (II) : $E^\circ(\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}) = -0,060 \text{ V}$.

Le document 5 rassemble tous les résultats établis.

2.4. Tracé du diagramme asymptotique

Le tracé du diagramme nécessite le raccordement des différents segments ; celui-ci ne pose pas de problème sauf pour le point correspondant à la coexistence simultanée de Fe^{2+} , Fe^{3+} et Fe(OH)_3 .

La frontière entre Fe^{3+} et Fe(OH)_3 , c'est-à-dire la valeur de pH_1 , a été établie en supposant $[\text{Fe}^{3+}] \approx C_{\text{tra}}$, approximation qui n'est vérifiée que si E est suffisamment supérieur à E_1° . Cette approximation n'est pas acceptable sur la frontière entre Fe^{2+} et Fe^{3+} qui correspond à la convention $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}}/2$.

La verticale d'abscisse pH_1 constitue donc l'asymptote, quand E croît, de la courbe-frontière entre Fe^{3+} et Fe(OH)_3 .

De même, la frontière entre Fe^{2+} et Fe(OH)_3 a été établie en supposant $[\text{Fe}^{2+}] \approx C_{\text{tra}}$, approximation qui n'est vérifiée que si E est suffisamment inférieur à E_1° . Cette approximation est inexacte sur la frontière entre Fe^{2+} et Fe^{3+} qui correspond à la convention $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}}/2$; la courbe d'équation :

$$E_1 = E_1^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{K_{s1}}{K_e^3} \cdot \left(\frac{h}{c^\circ}\right)^3 \cdot \frac{c^\circ}{C_{\text{tra}}}$$

constitue donc l'asymptote, quand E décroît, de la courbe-frontière entre Fe^{2+} et Fe(OH)_3 .

L'aspect du diagramme au voisinage de l'intersection des trois frontières entre Fe^{2+} , Fe^{3+} et Fe(OH)_3 est représenté sur le document 6.

Calculons, à titre d'exemple, l'écart entre les pH d'apparition du précipité d'hydroxyde de fer (III) :

• Sur l'asymptote, l'apparition du précipité d'hydroxyde de fer (III) a lieu pour pH_1 tel que :

$$K_{s1} = \frac{C_{\text{tra}} \cdot K_e^3 \cdot c^{\circ 2}}{h^3}, \text{ soit } \left(\frac{h}{c^\circ}\right)^3 = \frac{K_e^3}{K_{s1}} \cdot \frac{C_{\text{tra}}}{c^\circ}$$

soit : $\text{pH} = \text{pH}_1 = 1,67^\circ$

• Sur la frontière entre Fe^{2+} et Fe^{3+} , l'apparition du précipité d'hydroxyde de fer (III) a lieu pour un pH tel que :

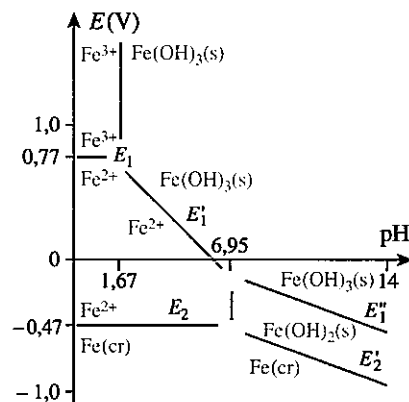
$$K_{s1} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \omega^3}{c^{\circ 4}} = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \cdot \frac{K_e^3 \cdot c^{\circ 2}}{h^3}, \text{ soit } \left(\frac{h}{c^\circ}\right)^3 = \frac{1}{2} \cdot \frac{K_e^3}{K_{s1}} \cdot \frac{C_{\text{tra}}}{c^\circ}$$

soit : $\text{pH}_1' = \text{pH}_1 + (\log 2)/3 = \text{pH}_1 + 0,1$

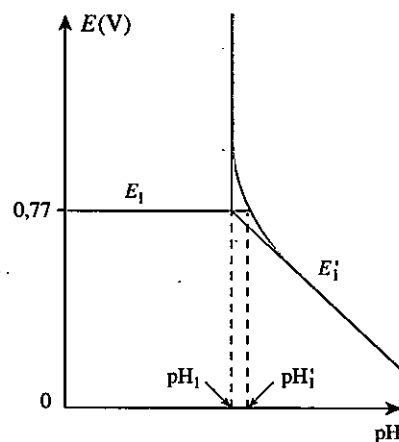
L'écart entre les deux valeurs est négligeable.

Cette observation est générale : en pratique, on se contente donc toujours du diagramme asymptotique ; c'est ce que nous ferons dorénavant sans le préciser à chaque occasion. Le diagramme complet obtenu est présenté au document 7.

Remarque : La démarche consistant à remplacer le diagramme exact par son diagramme asymptotique est courante pour les variables logarithmiques ; c'est ce qui est fait en Électrocinétique lorsqu'on remplace le diagramme de Bode $G_{\text{dB}} = f(\log \omega / \omega_0)$ par le diagramme asymptotique correspondant.



Doc. 5. Diagramme E-pH du fer à 25 °C pour $C_{\text{tra}} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Frontières entre les différentes espèces contenant l'élément fer.



Doc. 6. Diagramme E-pH au voisinage de l'intersection des trois frontières entre Fe^{2+} , Fe^{3+} et Fe(OH)_3 : les courbes en vert correspondent au diagramme réel, celles en noir au diagramme asymptotique.

2.5. Influence de la concentration de tracé

Le diagramme asymptotique, présenté au document 7, a donc été établi avec les conventions suivantes :

☐ Convention sur la concentration totale :

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}}$$

☐ Convention sur les frontières :

- entre Fe^{2+} et Fe^{3+} (segment 1) :

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}}/2 \quad \text{et} \quad E_1 = E_1^\circ$$

- entre Fe et Fe^{2+} (segment 2) :

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}} \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{C_{\text{tra}}}{c^\circ}$$

- entre Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (segment 3) :

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}} \quad \text{et} \quad \text{pH}_1 = \text{p}K_e - \frac{1}{3} \cdot \left(\text{p}K_{s1} + \log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{c^\circ} \right) \right)$$

- entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (segment 4) :

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}} \quad \text{et} \quad \text{pH}_2 = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \cdot \left(\text{p}K_{s2} + \log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{c^\circ} \right) \right)$$

- entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (segment 5) :

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}} \quad \text{et} \quad E_1 = E_1^\circ + 0,059 \cdot \frac{K_{s1}}{K_e^3} \cdot \left(\frac{h}{c^\circ} \right)^3 \cdot \frac{c^\circ}{C_{\text{tra}}}$$

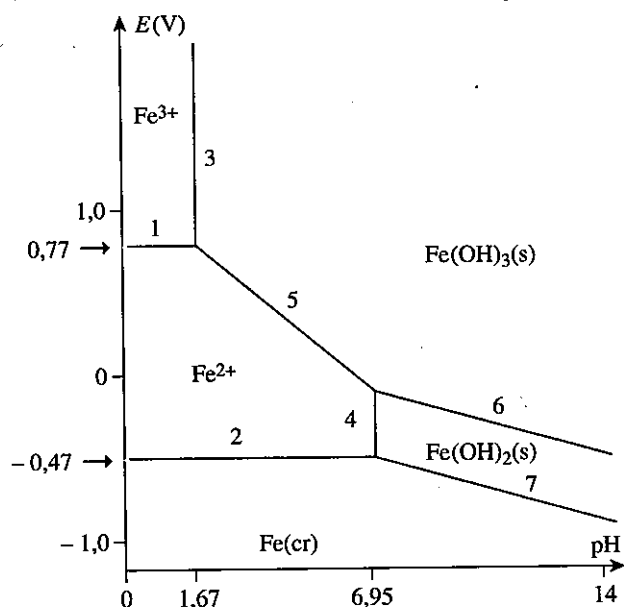
- entre $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (segment 6) :

$$E_1' = E_1^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{K_{s1}}{K_{s2} \cdot K_e} \cdot \left(\frac{h}{c^\circ} \right)$$

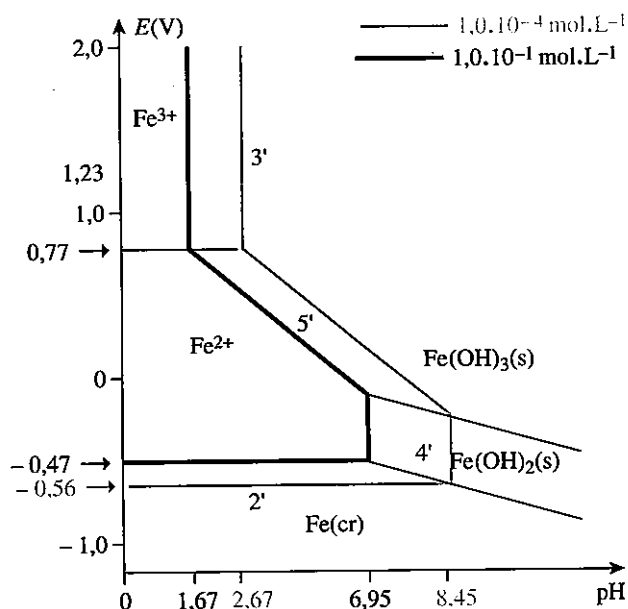
- entre Fe et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (segment 7) :

$$E_2' = E_2^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{K_{s2}}{K_e^2} \cdot \left(\frac{h}{c^\circ} \right)^2$$

Sur les sept segments que comporte le diagramme, seuls trois sont indépendants de la concentration de tracé choisie. Une modification de celle-ci modifierait les valeurs de pH_1 et pH_2 ainsi que les ordonnées à l'origine des frontières entre Fe et Fe^{2+} et entre Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (doc. 8).



Doc. 7. Diagramme E-pH du fer, à 25 °C, pour $C_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Doc. 8. Influence de la concentration totale sur l'aspect du diagramme E-pH du fer : le document présente les diagrammes pour $C_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$. Seules les frontières numérotées dépendent de C_{tra} .

2.6. Utilisation du diagramme

L'utilisation des diagrammes potentiel-pH repose sur le critère d'équilibre suivant :

Lorsqu'un système est à l'équilibre, tous les couples rédox présents ont le même potentiel. En conséquence, deux espèces appartenant à des couples rédox différents ne peuvent coexister que s'il existe des valeurs de pH pour lesquelles leur potentiel rédox a la même valeur, c'est-à-dire si leurs domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune.

Deux espèces n'ayant pas de domaine commun ne pourront pas coexister et tendront à réagir l'une sur l'autre de manière à égaler leur potentiel rédox : l'oxydant est la substance dont le domaine (de prédominance ou d'existence) est vers le haut du diagramme ; le réducteur est celle dont le domaine est vers le bas.

■ Sur le diagramme obtenu, chacune des espèces considérées possède un domaine d'existence ou de prédominance par rapport à ses voisines : aucune d'elles ne tend donc à se *dismuter*.

■ Quel que soit le pH, les degrés 0 et III n'ont aucune frontière commune : le fer métal ne peut coexister avec l'ion fer (III) ou l'hydroxyde correspondant. Si on les met en présence, ces espèces réagissent selon une réaction de *médiamutation* qui conduit au fer (II). Pour $\text{pH} < 1,67$, l'équation-bilan s'écrit :



■ Les espèces considérées se trouvent en solution aqueuse ou au contact d'une solution ; il est donc intéressant d'examiner les éventuelles réactions de ces espèces avec l'eau. Nous allons d'abord, pour ce faire, établir le diagramme E-pH de l'eau.

Rappel

■ Une **dismutation** est une réaction rédox dans laquelle l'oxydant et le réducteur qui réagissent sont constitués par une seule et même espèce.

■ Une **médiamutation** est une réaction rédox dans laquelle l'oxydant et le réducteur formés sont constitués par une seule et même espèce.

3 Diagramme potentiel-pH de l'eau

3.1. Choix des espèces et concentration totale

■ Dans la molécule d'eau, les nombres d'oxydation respectifs des éléments hydrogène et oxygène sont + I et - II. L'eau peut donc :

- soit jouer le rôle d'oxydant et subir une réaction de réduction au cours de laquelle le n.o. de l'élément hydrogène diminue (celui de l'élément oxygène ne peut plus diminuer) : on obtient, en général, l'élément hydrogène au degré 0, c'est-à-dire le corps simple dihydrogène H_2 ;
- soit jouer le rôle de réducteur et subir une réaction d'oxydation au cours de laquelle le n.o. de l'élément oxygène augmente (celui de l'élément hydrogène ne peut plus augmenter) : on obtient, en général, l'élément oxygène au degré 0, c'est-à-dire le corps simple dioxygène O_2 . L'élément oxygène peut également apparaître au degré - I, comme dans l'eau oxygénée H_2O_2 .

■ Dans ce qui suit, nous ne considérerons que les espèces : H_2O ; H_2 ; O_2 .

Parmi les trois espèces considérées, seule la première est en solution, mais elle constitue le solvant ; son activité est donc égale à l'unité. Les deux autres sont gazeuses. Pour établir le diagramme, nous considérerons que $p(\text{H}_2)$ et $p(\text{O}_2)$ sont toutes deux égales à une pression arbitraire appelée **pression de tracé**, P_{tra} . Les activités de ces deux espèces seront donc égales à P_{tra}/p° .

3.2. L'eau oxydante : couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

Le caractère oxydant de l'eau est lié à la présence de l'élément hydrogène avec un n.o. égal à +I. Or, il en est de même pour les ions H_3O^+ et OH^- qui, en solution, sont en équilibre acido-basique avec les molécules d'eau.

Le caractère oxydant de l'eau est donc traduit de la même manière par les trois couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et OH^-/H_2 . Néanmoins, il est recommandé d'utiliser de préférence le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$, pour les deux raisons suivantes :

- Les potentiels standard des différents couples rédox sont définis à $\text{pH} = 0$ et l'écriture des demi-réactions électroniques fait donc toujours intervenir des ions H_3O^+ .
- L'établissement d'un diagramme E -pH nécessite d'exprimer les potentiels en fonction du pH, ce qui est plus commode quand les couples considérés font intervenir les ions H_3O^+ plutôt que les molécules d'eau ou les ions hydroxyde OH^- .

Écrivons l'équation de la demi-réaction électronique du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ et la formule de Nernst correspondante :

$$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \text{et} \quad E = E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log \left(\frac{h^2}{c^{\circ 2}} \cdot \frac{p^\circ}{p_{\text{H}_2}} \right)$$

Rappelons que, par convention, $E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\circ$, potentiel standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$, est nul à toute température.

À 298 K, et avec la convention sur la pression $p_{\text{H}_2} = P_{\text{tra}}$:

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{P_{\text{tra}}}{p^\circ} \quad (\text{V})$$

Au-dessus de la droite d'équation $-0,059 \text{ pH}$, la pression de dihydrogène qui surmonte l'eau est inférieure à P_{tra} ; au-dessous de cette droite, elle est supérieure à P_{tra} .

3.3. L'eau réductrice : couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

Écrivons l'équation de la demi-réaction électronique du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et la formule de Nernst correspondante :

$$\text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- = 6 \text{H}_2\text{O} \quad \text{et} \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,059}{4} \cdot \log \left(\left(\frac{h}{c^\circ} \right)^4 \cdot \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)$$

À 298 K, et avec la convention sur la pression $p_{\text{O}_2} = P_{\text{tra}}$:

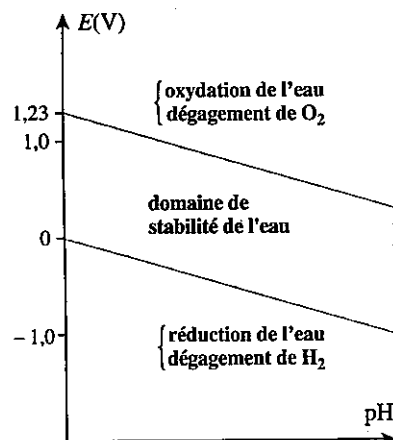
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} + \frac{0,059}{4} \cdot \log \frac{P_{\text{tra}}}{p^\circ} \quad (\text{V})$$

Au-dessus de la droite d'équation $\left(1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} + \frac{0,059}{4} \cdot \log \frac{P_{\text{tra}}}{p^\circ} \right)$, la pression de dioxygène qui surmonte l'eau est supérieure à P_{tra} ; au-dessous de cette droite, elle est inférieure à P_{tra} .

3.4. Tracé et conclusion

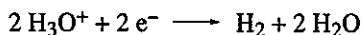
Représentons, sur le même diagramme, les deux droites précédentes : elles délimitent trois domaines (doc. 9).

- La droite d'équation $\left(-0,059 \cdot \text{pH} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{P_{\text{tra}}}{p^\circ} \right)$ est la frontière supérieure du domaine de réduction de l'eau sous une pression de dihydrogène p_{H_2} égale à P_{tra} .



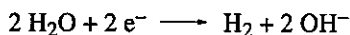
Doc. 9. Diagramme potentiel-pH de l'eau ; on a utilisé les conventions : $P_{\text{O}_2} = p^\circ$ et $p_{\text{H}_2} = p^\circ$

• En effet, **au-dessous de cette droite**, p_{H_2} tend à être supérieure à P_{tra} et le dihydrogène se dégage librement dans l'atmosphère tandis que la réduction de l'eau se poursuit, selon :



Cette réduction s'accompagne d'une augmentation du pH du milieu réactionnel puisqu'elle consomme les ions hydronium de la solution.

Notons que, si le milieu réactionnel a un pH neutre ou basique, cette réaction est mieux traduite par la demi-équation mettant en jeu les espèces majoritaires :

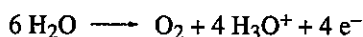


• Au contraire, si, pour un pH donné, le potentiel E imposé à la solution est supérieur à $E_{H_3O^+/H_2}$, la pression du dihydrogène H_2 tend à être inférieure à P_{tra} . Le dégagement de dihydrogène ne peut donc avoir lieu et la réduction de l'eau n'intervient pas.

■ La droite d'équation $\left(1,23 - 0,059 \cdot pH + \frac{0,059}{4} \cdot \log \frac{P_{tra}}{p^\circ}\right)$ est la frontière inférieure du domaine d'oxydation de l'eau.

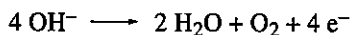
• En effet, si, pour un pH donné, le potentiel E imposé à la solution est inférieur à E_{O_2/H_2O} , la pression du dioxygène O_2 tend à être inférieure à P_{tra} . Le dégagement de dioxygène ne peut donc avoir lieu et l'oxydation de l'eau n'intervient pas.

• Au contraire, **au-dessus de cette droite**, P_{O_2} tend à être supérieure à P_{tra} et le dioxygène se dégage librement dans l'atmosphère tandis que l'oxydation de l'eau se poursuit selon :



Cette oxydation s'accompagne d'une diminution du pH du milieu réactionnel puisqu'elle fournit des ions hydronium H_3O^+ .

Notons que, si le milieu réactionnel a un pH basique, cette réaction est mieux traduite par la demi-équation mettant en jeu les espèces majoritaires :



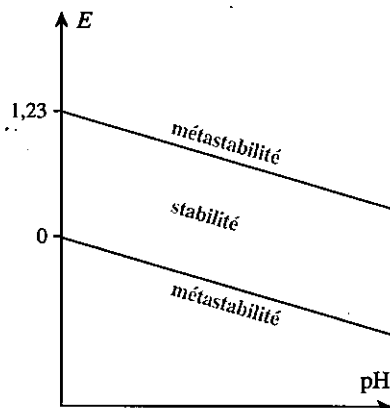
■ Entre les deux droites précédentes, l'eau ne peut être ni réduite en dihydrogène, ni oxydée en dioxygène : ce domaine du plan (pH ; E) est le **domaine de stabilité de l'eau**.

Notons que la largeur de ce domaine est indépendante du pH puisque les deux droites qui le délimitent sont parallèles.

En revanche, elle dépend des pressions de trace choisies à 25°C et pour P_{tra} égale à p° , pour chaque gaz, la largeur du domaine de stabilité de l'eau est de 1,23 V.

L'expérience montre que la largeur observée en pratique, à cette température, est supérieure, de l'ordre de 2 V. La raison est d'origine cinétique. En effet, la réaction d'oxydation de l'eau est très lente à la température ordinaire et il faut une tension nettement supérieure (jusqu'à 0,5 V) à la tension-frontière pour la rendre rapide.

De même, à la température ordinaire, la réaction de réduction de l'eau ou des ions hydronium peut être lente et il faut souvent une tension nettement inférieure (jusqu'à 0,25 V) à la tension-frontière pour la rendre rapide (doc. 10).



Doc. 10. Domaines de stabilité et de métastabilité de l'eau.

3.5. Retour sur le diagramme du fer

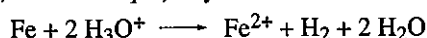
Superposons, sur un même schéma, les diagrammes potentiel-pH du fer et de l'eau et mettons en évidence les conclusions que l'on peut en tirer.

3.5.1. Comportement du métal fer en présence de solutions aqueuses

Quel que soit le pH, le domaine d'existence du fer métal et le domaine de stabilité de l'eau sont disjoints. Ainsi, le fer métal ne peut exister, de manière stable, au contact d'une solution aqueuse.

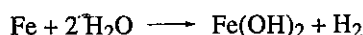
Plus précisément, les solutions aqueuses oxydent le fer à l'état de fer (II) en donnant un dégagement de dihydrogène :

• Les solutions d'acides à anion non oxydant (acide chlorhydrique, acide sulfurique dilué et froid, acide acétique) oxydent le métal selon la réaction de bilan :



Si l'acide est en excès, la réaction est totale ; le métal disparaît et l'on obtient une solution d'ions fer (II).

• L'eau oxyde le métal, mais l'écart entre les courbes étant plus faible, la réaction n'est pas quantitative ; de plus, elle fournit principalement de l'hydroxyde de fer (II) selon la réaction de bilan :



L'expérience montre que l'attaque se poursuit en général, mais elle fait alors intervenir une autre réaction. Ce phénomène sera analysé au chapitre 6, lors de l'étude de la corrosion.

3.5.2. Stabilité des solutions aqueuses de fer (II) ou (III)

Quel que soit le pH, la frontière séparant les domaines de prédominance ou d'existence du fer (II) et du fer (III) se trouve à l'intérieur du domaine de stabilité de l'eau.

De plus, le document 11 montre que cette conclusion reste vraie quelles que soient les concentrations choisies.

Les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} ou les hydroxydes correspondants ne peuvent ni réduire ni oxyder l'eau : les solutions aqueuses de fer (II) et de fer (III) sont stables.

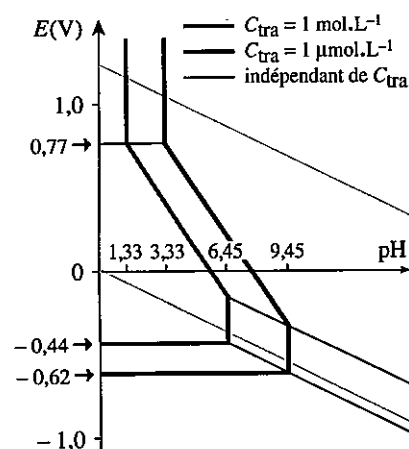
3.5.3. Rôle de l'aération

Sauf si elles ont été préparées en atmosphère inerte puis stockées dans un flacon hermétiquement bouché, les solutions utilisées restent ou ont été au contact de l'atmosphère. L'atmosphère constitue un réservoir de dioxygène puisque sa pression y est constante et voisine de $p^\circ/5$. Calculons le potentiel rédox, à 298 K, du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans ces conditions :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} + 0,015 \cdot \log \frac{p^\circ}{p} = 1,22 - 0,059 \cdot \text{pH} \text{ (V)}$$

L'influence de la pression partielle de dioxygène est faible ; nous pourrions donc utiliser les diagrammes précédents pour étudier l'influence de l'aération des solutions.

Les diagrammes du document 11 montrent que, quel que soit le pH, les domaines de prédominance ou d'existence du fer (II) et du dioxygène sont disjoints : le fer (II) ne peut exister, de manière stable, au contact de l'atmosphère.

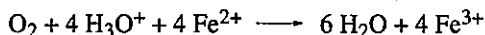


Doc. 11. Les solutions aqueuses de fer (II) ou (III) sont stables pour toutes les concentrations ; ce document présente les diagrammes E-pH du fer pour :

$C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $1 \text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$

Plus précisément, les solutions aqueuses de fer (II) sont oxydées en fer (III) par le dioxygène :

- Dans les solutions acides, se déroule la réaction de bilan :



Cette réaction est limitée par la vitesse de dissolution et de diffusion du dioxygène dans la solution de fer (II). Sa vitesse est donc nettement augmentée par barbotage du courant d'air. Si l'acide n'est pas en excès, un précipité d'hydroxyde de fer (III) peut apparaître.

- Dans les solutions basiques, se déroule la réaction de bilan :



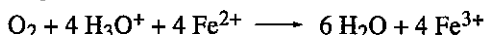
Cette réaction est rapide ; c'est elle qui est à l'origine de l'apparition de la coloration rouille que prend un précipité vert d'hydroxyde de fer (II) lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air.

Application 1

On considère une solution de sulfate de fer (II) à $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Son pH est maintenu égal à 0 grâce à un excès d'acide sulfurique. Un courant d'air barbote dans la solution.

Déterminer la composition du système à l'équilibre.

- L'équation-bilan de la réaction est :



À l'équilibre, les potentiels des couples en présence sont égaux :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

- Le potentiel rédox du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est donné, en volts, par la formule de Nernst ; à 298 K :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} + \frac{0,059}{4} \cdot \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}$$

Dans les conditions précisées par l'énoncé :

$$p_{\text{O}_2} = p^\circ / 5 = C^{\text{te}} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 0 = C^{\text{te}}$$

$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ reste donc constant et égal à 1,22 V.

La condition d'équilibre s'écrit alors :

$$0,77 + 0,059 \cdot \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{\text{éq}} = 1,22 \text{ V}$$

$$\text{soit :} \quad \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{\text{éq}} = \frac{1,22 - 0,77}{0,059} = 7,63$$

$$\text{ou encore :} \quad \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{\text{éq}} = 10^{7,63} \approx 4,2 \cdot 10^7$$

- La réaction est quantitative, donc :

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \approx [\text{Fe}^{2+}]_{\text{in}} = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}$, concentration d'équilibre en Fe^{2+} , se déduit du quotient :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

► Pour s'entraîner : ex. 13 et 14.

4 Établissement d'un diagramme potentiel-pH

Dégageons, dans ce paragraphe, les conventions utilisées pour établir un diagramme potentiel-pH, la démarche à suivre pour y parvenir rapidement et, enfin, les enseignements que l'on peut en tirer.

4.1. Conventions

Les conventions présentées seront illustrées sur les exemples des éléments chrome Cr et chlore Cl.

■ On détermine les espèces prises en compte pour l'établissement du diagramme de l'élément étudié.

Exemples : • $\text{Cr}(\text{cr})$; Cr^{3+} ; CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$
• $\text{Cl}_2(\text{g})$; Cl^- ; HClO ; ClO^-

■ On considère comme constante (en l'absence de solides) la somme des **concentrations atomiques** de l'élément considéré dans la solution. Soit C_{tra} , cette valeur appelée *concentration de tracé* (ou de travail).

Exemples : • $[\text{Cr}^{3+}] + [\text{CrO}_4^{2-}] + 2 \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \leq C_{\text{tra}}$
• $[\text{Cl}^-] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] \leq C_{\text{tra}}$

Le but du diagramme étant de visualiser les différents domaines où une seule espèce est majoritaire, il faut établir l'équation des frontières séparant ces domaines.

■ Pour une espèce dissoute et une solide, la frontière du **domaine d'existence** de l'espèce non dissoute est telle que la concentration atomique de l'élément est égale à C_{tra} .

Exemples :

- Frontière entre Cr et Cr^{3+} telle que $[\text{Cr}^{3+}] = C_{\text{tra}}$;
- Frontière entre Cr^{3+} et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ telle que $[\text{Cr}^{3+}] = C_{\text{tra}}$;
- Frontière entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ telle que $2 \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_{\text{tra}}$.

■ Pour une espèce dissoute et une gazeuse, la frontière du **domaine d'existence** de l'espèce non dissoute est telle que la concentration atomique de l'élément est égale à C_{tra} , la pression de l'espèce gazeuse étant égale à une pression fixée conventionnellement, appelée *pression de tracé* ; on choisit fréquemment 1,00 bar, c'est-à-dire la pression standard p° .

Exemple :

Frontière entre Cl^- et $\text{Cl}_2(\text{g})$ telle que $[\text{Cl}^-] = C_{\text{tra}}$ et $p(\text{Cl}_2) = P_{\text{tra}}$.

■ Pour les espèces dissoutes, les deux conventions pour la frontière des **domaines de prédominance** les plus souvent utilisées sont :

Convention n° 1 : La frontière est telle que les concentrations atomiques de l'élément considéré y sont égales.

Exemples :

- Frontière entre Cr^{3+} et CrO_4^{2-} telle que $[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = C_{\text{tra}}/2$;
- Frontière entre Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ telle que $[\text{Cr}^{3+}] = 2 \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_{\text{tra}}/2$.

Convention n° 2 : La frontière est telle que les concentrations moléculaires ou ioniques de l'élément considéré y sont égales.

Exemples :

- Frontière entre Cr^{3+} et CrO_4^{2-} telle que $[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = C_{\text{tra}}/2$;
- Frontière entre Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ telle que $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_{\text{tra}}/3$.

Ces deux conventions ne conduisent à des résultats différents que si l'atomi-
cité de l'élément considéré n'est pas la même dans les deux espèces.

Si l'énoncé ne précise pas les conventions de tracé, il faut indiquer clairement les conventions retenues.

4.2. Démarche raisonnée

■ On classe, par nombre d'oxydation croissant, les espèces prises en compte pour l'établissement du diagramme de l'élément étudié ; on en déduit les différents couples à étudier à $\text{pH} = 0$; on écrit, pour chacun d'eux, la demi-équation électronique, puis la formule de Nernst correspondante.

On détermine, pour chaque degré d'oxydation, les valeurs de pH limitant les domaines d'existence ou de prédominance. On utilise, pour ce faire, les constantes d'équilibre correspondantes : K_a pour les équilibres acido-basiques, K_s pour les équilibres de solubilité et les constantes de formation β_n pour les équilibres de complexation.

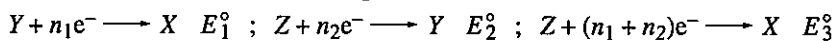
On établit ensuite, grâce à la formule de Nernst et aux conventions choisies, les variations des potentiels des différents couples en fonction du pH.

On trace les droites correspondantes pour obtenir le diagramme asymptotique au fur et à mesure de l'établissement de leur équation.

On examine ensuite si chaque degré d'oxydation possède un domaine d'existence ou de prédominance. Pour les états d'oxydation intermédiaires, il faut vérifier que chaque degré est prédominant à la fois par rapport au degré supérieur et au degré inférieur.

Soit Y , une espèce appartenant à deux couples rédox et jouant dans l'un le rôle d'oxydant (couple Y/X) et dans l'autre celui de réducteur (couple Z/Y) : Y est un **amphotère rédox**. S'il existe un intervalle de pH tel que $E_{Y/X}$ soit supérieur à $E_{Z/Y}$, les domaines d'existence ou de prédominance de Y sont disjoints, et l'espèce Y n'est jamais prédominante dans cet intervalle : Y se dismute pour donner les espèces X et Z . Il faut alors reprendre l'étude dans l'intervalle de pH correspondant en considérant le nouveau couple rédox Z/X .

Cette étude nécessite donc la connaissance du potentiel standard du nouveau couple Z/X qu'il faut calculer à partir des potentiels standard des couples Z/Y et Y/X . Considérons les trois couples :



En utilisant les enthalpies libres standard associées aux demi-réactions électroniques, on peut établir (cf. § 4.3.) que :

$$n_1 \cdot E_1^\circ + n_2 \cdot E_2^\circ = (n_1 + n_2) \cdot E_3^\circ \quad (\text{V.2})$$

On indique enfin, sur le diagramme rectifié, les espèces prédominantes des différents domaines. Il est recommandé d'indiquer en légende la valeur de C_{tra} utilisée. Il est fréquent de superposer, au diagramme établi, celui de l'eau.

► Pour s'entraîner : ex. 9 et 12.

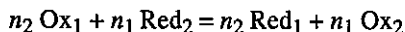
4.3. Détermination des potentiels standard

4.3.1. Potentiel rédox et enthalpie libre électrochimique

Soit deux couples rédox (1) et (2), dont les demi-équations électroniques sont :



Sans préjuger du sens d'évolution du système, on peut écrire le bilan de la réaction rédox résultant de la mise en présence de ces deux couples, en formant la combinaison $n_2 \cdot (1) - n_1 \cdot (2)$:



Le sens d'évolution *naturel* du système découle de l'ordre de E_1 et E_2 :

L'oxydant du couple de plus haut potentiel oxyde le réducteur du couple de plus bas potentiel jusqu'à égalité des potentiels des deux couples ou disparition de l'un des réactifs en phase condensée.

La réaction se déroule donc dans le sens ci-dessus tant que E_1 est supérieur à E_2 .

Soit $\Delta_r G^\circ$, l'enthalpie libre standard de cette réaction. Elle peut être écrite comme la différence des enthalpies libres standard associées aux demi-réactions électroniques, parfois appelées enthalpies libres standard électrochimiques et notées $\Delta_r \tilde{G}^\circ$; le symbole $\sim$ rappelle que le processus considéré est un processus électrochimique, c'est-à-dire faisant intervenir des électrons :

$$\Delta_r G^\circ = n_2 \cdot \Delta_r \tilde{G}_1^\circ - n_1 \cdot \Delta_r \tilde{G}_2^\circ$$

Chaque $\Delta_r \tilde{G}_i^\circ$ peut être reliée aux potentiels (électro)chimiques correspondants $\tilde{\mu}_i^\circ$. Ainsi :

$$\Delta_r \tilde{G}_i^\circ = \tilde{\mu}^\circ(\text{Red}_i) - \tilde{\mu}^\circ(\text{Ox}_i) - n_i \cdot \tilde{\mu}^\circ(e^-)$$

Il n'est pas nécessaire de préciser le potentiel électrochimique standard des électrons, puisque ceux-ci n'apparaissent plus dans le bilan. On peut démontrer le résultat suivant :

Soit un couple rédox Ox_1/Red_1 , mettant en jeu n_1 électrons au cours de la demi-réaction électronique de réduction selon :



L'enthalpie libre standard de sa demi-réaction électronique de réduction, $\Delta_r \tilde{G}_1^\circ$, est reliée à son potentiel standard par :

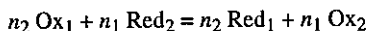
$$\Delta_r \tilde{G}_1^\circ = -n_1 \cdot F \cdot E_1^\circ \quad (\text{V.3})$$

Démonstration de la relation (V.3)

Constituons un générateur électrochimique en associant deux demi-piles, l'une correspondant au couple (1) et l'autre au couple (2). Supposons vérifiée la relation : $E_1 > E_2$.

• Le pôle positif de la pile est donc l'électrode (1) et sa f.e.m. $\mathcal{E}$ est égale à la différence $E_1 - E_2$.

• La réaction qui a lieu lorsque le système fonctionne en générateur est :



Étudions l'évolution du système à température constante et sous pression constante, et effectuons un bilan des échanges d'énergie électrocinétique de ce système avec le milieu extérieur pendant une durée dt (doc. 12) :

$$\delta W^* = u \cdot i \cdot dt = u \cdot dq$$

dq est la charge élémentaire qui circule quand l'avancement de la réaction varie de $d\xi$; la réaction mettant en jeu une quantité $n_1 \cdot n_2$ d'électrons, la charge électrique conventionnelle dq est alors :

$$dq = n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot d\xi$$

De plus, la variation élémentaire de l'enthalpie libre du système, $dG_{T,p}$, n'est due qu'à l'avancement de la réaction puisque T et p sont fixées :

$$dG_{T,p} = \Delta_r G \cdot d\xi$$

■ Réalisons un montage potentiométrique (doc. 13) permettant de faire fonctionner le système en générateur ou en récepteur, dans des conditions proches de la réversibilité thermodynamique ; alors :

$$u = -\mathcal{E} \quad \text{et} \quad dG_{T,p} = \delta W^*$$

Il en résulte une relation entre les grandeurs électriques de la pile et les grandeurs de réaction :

$$\Delta_r G = -\mathcal{E} \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot F$$

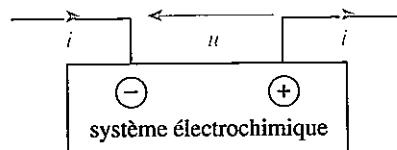
■ Supposons que les deux demi-piles réalisent les conditions standard ; alors, la relation ci-dessus se transpose aux grandeurs standard :

$$\Delta_r G^\circ = -\mathcal{E}^\circ \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot F$$

Or : $\Delta_r G^\circ = n_2 \cdot \Delta_r \tilde{G}_1^\circ - n_1 \cdot \Delta_r \tilde{G}_2^\circ$ et $\mathcal{E}^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$

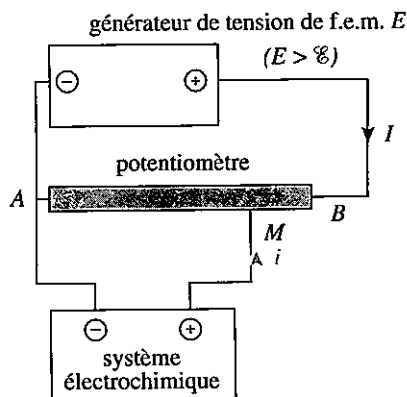
donc : $n_2 \cdot \Delta_r \tilde{G}_1^\circ - n_1 \cdot \Delta_r \tilde{G}_2^\circ = -n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot (E_1^\circ - E_2^\circ)$

Par identification : $\Delta_r \tilde{G}_1^\circ = -n_1 \cdot F \cdot E_1^\circ$ et $\Delta_r \tilde{G}_2^\circ = -n_2 \cdot F \cdot E_2^\circ$



Doc. 12. Échanges d'énergie électrocinétique ; en convention récepteur, le travail électrocinétique est :

$$\delta W^* = u \cdot i \cdot dt$$



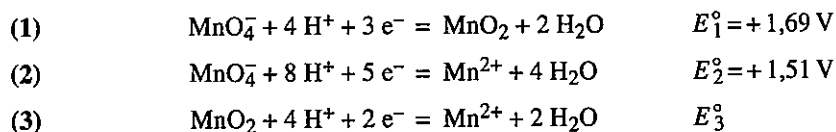
Doc. 13. Montage potentiométrique et réversibilité. Soit M_0 , la position du potentiomètre annulant le courant dans le système étudié. En déplaçant légèrement M de la gauche de M_0 à sa droite, le système électrochimique passe du rôle de générateur à celui de récepteur : au voisinage de M_0 , la transformation est pratiquement réversible.

4.3.2. Applications au calcul du potentiel standard

4.3.2.1. Calcul de E° à partir des potentiels standard d'autres couples

Connaissant les potentiels standard des couples (1), $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2(\text{s})$, et (2), $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, calculons celui du couple (3) $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{2+}$.

Écrivons les demi-équations électroniques des différents couples :



D'après les équations, on peut considérer que : (2) = (1) + (3).

Les enthalpies libres standard associées aux demi-réactions électroniques satisfont à la relation :

$$\Delta_r \tilde{G}_2^\circ = \Delta_r \tilde{G}_1^\circ + \Delta_r \tilde{G}_3^\circ$$

En utilisant la relation (V.3), on obtient, après simplification par $-F$:

$$5 \cdot E_2^\circ = 3 \cdot E_1^\circ + 2 \cdot E_3^\circ$$

$$\text{soit : } E_3^\circ = \frac{5 \cdot E_2^\circ - 3 \cdot E_1^\circ}{2} = 1,24 \text{ V}$$

Ce type de calcul intervient fréquemment lors de l'établissement d'un diagramme E -pH.

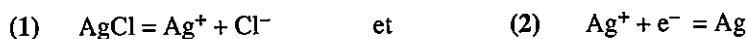
4.3.2.2. Calcul de E° à partir d'autres constantes d'équilibre

Connaissant le potentiel standard du couple Ag^+/Ag et le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent AgCl , calculons le potentiel standard du couple AgCl/Ag .

La demi-équation électronique du couple AgCl/Ag est :



Elle peut être considérée comme la combinaison des deux processus :



On en tire : (3) = (1) + (2)

Les enthalpies libres^(*) standard sont reliées par :

$$\Delta_r \tilde{G}_3^\circ = \Delta_r \tilde{G}_1^\circ + \Delta_r \tilde{G}_2^\circ$$

$$\text{soit : } -n_3 \cdot F \cdot E_3^\circ = (-R \cdot T \cdot \ln K_s) + (-n_2 \cdot F \cdot E_2^\circ)$$

$$\text{d'où : } E_3^\circ = \frac{n_2 \cdot E_2^\circ}{n_3} + \frac{2,3 R \cdot T \cdot \log K_s}{n_3 \cdot F}$$

$$\text{Soit, à 298 K : } E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,059 \cdot \text{p}K_s(\text{AgCl})$$

Remarque :

Cette méthode peut être remplacée par celle qui a été utilisée dans ce chapitre jusqu'ici et qui repose sur la continuité du potentiel ; elle permet souvent de vérifier un résultat obtenu par continuité.

► Pour s'entraîner : ex. 6 et 7.

(*) L'utilisation des $\Delta_r \tilde{G}_i^\circ$ et des $\Delta_r \tilde{G}_i^\circ$ permet aussi de calculer des constantes d'équilibres à partir de combinaisons d'équations-bilans (cf. ex. 5, 7, 8 et 10).

5 Utilisation des diagrammes potentiel-pH

5.1. Intérêt des diagrammes E-pH

La formule de Nernst peut être établie à partir des potentiels chimiques, et les potentiels rédox permettent de prévoir les réactions *naturelles*, c'est-à-dire dont le déroulement est conforme au Deuxième Principe de la Thermodynamique (réactions *thermodynamiquement possibles*).

Les diagrammes potentiel-pH visualisent les réactions *naturelles* entre espèces d'un système grâce au critère suivant :

Lorsqu'un système est à l'équilibre, tous les couples rédox présents ont le même potentiel. En conséquence, deux espèces appartenant à des couples rédox différents ne peuvent coexister que s'il existe des valeurs de pH pour lesquelles leur potentiel rédox a la même valeur, c'est-à-dire si leurs domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune.

Précisons quelques exemples d'utilisation de ces diagrammes.

5.2. Exemples d'utilisation des diagrammes E-pH

5.2.1. Utilisation du diagramme d'un seul élément

Ce diagramme permet de juger la stabilité intrinsèque des différentes espèces correspondant à cet élément :

- Si chacune des espèces étudiées possède un diagramme de prédominance ou d'existence par rapport à ses voisines, aucune d'elles n'a tendance à se dismuter.
- Deux espèces n'ayant pas de frontière commune ne pourront pas coexister et tendront à réagir l'une avec l'autre (doc. 14).

5.2.2. Superposition de plusieurs diagrammes

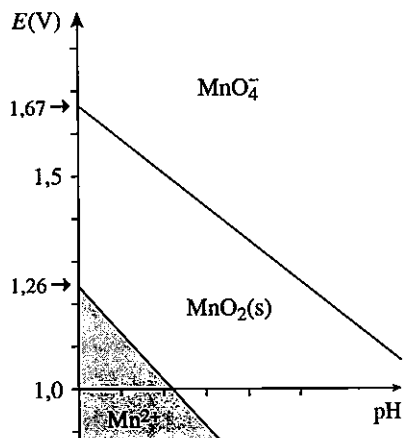
En superposant plusieurs diagrammes ou parties de diagrammes correspondant à différents éléments, il est possible de déterminer les espèces ne pouvant pas cohabiter dans la solution et donc de prévoir les réactions qui peuvent s'y dérouler ; deux espèces n'ayant pas de domaine commun ne pourront pas coexister et tendront à réagir l'une sur l'autre.

■ Stabilité de la solution aqueuse des espèces

En superposant le diagramme d'un élément à celui de l'eau, on peut déterminer si certaines des espèces considérées peuvent réagir avec l'eau, soit pour l'oxyder (généralement en dioxygène), soit pour la réduire (généralement en dihydrogène).

■ Stabilité de la solution aqueuse aérée

Si la solution est au contact de l'atmosphère, certaines espèces peuvent être oxydées par le dioxygène ; il faut alors tenir compte de la pression en dioxygène, approximativement constante et égale à $p^\circ/5$.



Doc. 14. Les domaines de prédominance des ions MnO_4^- et Mn^{2+} sont disjoints : ces deux espèces ne peuvent pas coexister et la solution est le siège d'une réaction d'amphotérisation qui fournit MnO_2 .



5.3. Limite d'utilisation des diagrammes E-pH

Il se peut que les réactions prévues à partir des diagrammes E-pH ne soient pas observées, car, dans les conditions de l'expérience, leurs vitesses sont très faibles. L'expérience montre, en effet, que le *blocage cinétique* se rencontre très fréquemment lors des phénomènes d'oxydoréduction.

Exemple :

Les solutions aqueuses de permanganate de potassium ou de peroxydisulfate de potassium ou d'ammonium sont métastables à la température ordinaire, car la réaction *naturelle* d'oxydation de l'eau en dioxygène est très lente.

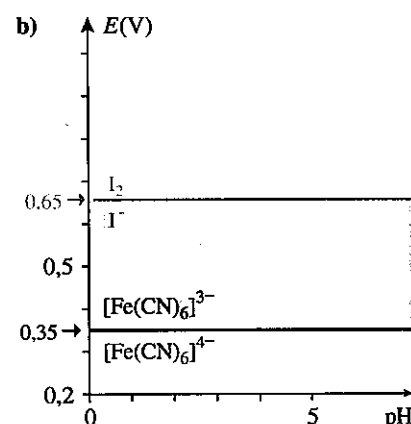
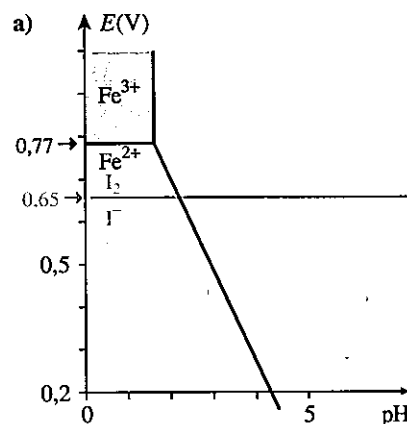
Il se peut aussi que d'autres réactions soient observées, si elles mettent en jeu des espèces qui n'ont pas été prises en compte lors de l'établissement du diagramme. C'est le cas lorsque la solution contient des substances susceptibles de former des complexes ou des précipités.

Exemple :

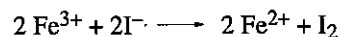
En présence d'ions cyanure CN^- , les propriétés rédox du couple fer (III)/fer (II) sont fortement modifiées par suite des réactions de complexation conduisant aux ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; ainsi, le fer (III) devient incapable d'oxyder les ions iodure, alors que la réaction est quantitative en l'absence d'ions cyanure (*doc. 15*).

Illustrons tout ceci sur les exemples du zinc et du cuivre.

► Pour s'entraîner : ex. 10, 11 et 15.



Doc. 15.a) Les domaines de prédominance des ions Fe^{3+} et I^- sont disjoints : ces deux espèces ne peuvent pas coexister et la solution est le siège de la réaction :



b) La complexation des ions du fer abaisse le potentiel du couple Fe (III)/Fe(II) ; les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et I^- ont un domaine de prédominance commun ; ils peuvent donc coexister.

6 Diagramme potentiel-pH du zinc

6.1. Position du problème

■ Précisons les espèces étudiées et leur état d'oxydation : $\text{Zn}(\text{cr})$; Zn^{2+} ; $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$; $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

D'après le document 16, il n'y a pas d'ampholyte rédox et donc pas de possibilité de dismutation.

■ Choisissons la concentration C_{tra} :

$$[\text{Zn}^{2+}] + [[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] \leq C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

■ Données à 298 K :

$$\bullet \text{ } pK_s = 17,0 \text{ pour } \text{Zn}(\text{OH})_2 ; \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- ; K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot \omega^2}{c^{\circ 3}}$$

$$\bullet \log \beta_4 = 15,5 \text{ pour } [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} ; \text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} ;$$

$$\beta_4 = \frac{[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] \cdot c^{\circ 4}}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot \omega^4}$$

$$\bullet \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : E_1^{\circ} = -0,76 \text{ V}.$$

n.o.	espèce
II	ion tétrahydroxozincate (II) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ hydroxyde de zinc (II) $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ ion zinc (II) Zn^{2+}
0	métal zinc $\text{Zn}(\text{cr})$

Doc. 16. Différentes espèces contenant l'élément zinc.

6.2. Limites de précipitation

La formation d'ions complexes avec les ions hydroxyde est à l'origine du caractère *amphotère* de l'hydroxyde de zinc. Déterminons la constante de la réaction de dissolution de l'hydroxyde en milieu basique :



avec :
$$K = \frac{[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} \cdot c^\circ}{\omega^2} = K_s \cdot \beta_4 = 10^{-1,5}$$

Exprimons, en fonction du pH, les concentrations des espèces dans une solution saturée en hydroxyde de zinc :

$$K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot \omega^2}{c^{\circ 3}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot K_e^2 \cdot c^\circ}{h^2}$$

d'où :
$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot \frac{h^2}{c^{\circ 2}} = 10^{11-2\text{pH}}$$

or :
$$K = \frac{[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} \cdot c^\circ}{\omega^2}$$

d'où :
$$\frac{[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}}{c^\circ} = K \cdot \frac{\omega^2}{c^{\circ 2}} = K \cdot K_e^2 \cdot \frac{c^{\circ 2}}{h^2} = 10^{2\text{pH}-29,5}$$

Les valeurs limites du pH compatibles avec l'existence d'un précipité d'hydroxyde de zinc satisfont aux relations :

$$[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(OH)}_4]^{2-} = C_{\text{tra}} ; \frac{[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}}{c^\circ} = 10^{2\text{pH}-29,5} ; \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} = 10^{11-2\text{pH}}$$

Soit, pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

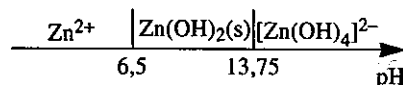
$$10^{11-2\text{pH}} + 10^{2\text{pH}-29,5} \leq 10^{-2}$$

On peut résoudre l'équation bicarrée en h , mais on peut aussi remarquer que les deux termes prennent, en général, des valeurs très différentes :

• supposons $[\text{Zn}^{2+}] \gg [\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$; l'équation devient : $10^{11-2\text{pH}} = 10^{-2}$, dont la solution est **pH₁ = 6,5**.

• supposons $[\text{Zn}^{2+}] \ll [\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$; l'équation devient : $10^{2\text{pH}-29,5} = 10^{-2}$, dont la solution est **pH₂ = 13,75**.

Le document 17 présente les résultats de l'étude.



Doc. 17. Différentes formes du zinc (II) selon le pH pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6.3. Étude du couple zinc (II) / zinc (0)

Entre pH = 0 et pH = 6,5, la forme prédominante du zinc (II) est l'ion zinc Zn^{2+} ; écrivons la demi-équation électronique du couple zinc (II) / zinc (0) à pH = 0 et la formule de Nernst correspondante :

$$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn} \quad \text{et} \quad E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ}$$

Sur la frontière entre le domaine du zinc (II) et celui du métal zinc, $[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{tra}}$; l'équation de cette frontière est alors, pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$E_1 = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{C_{\text{tra}}}{c^\circ} = -0,82 \text{ V}$$

■ Pour $\text{pH}_2 \geq \text{pH} \geq \text{pH}_1$, l'hydroxyde de zinc (II) est présent ; dans la solution saturée, la concentration en Zn^{2+} est fixée par le produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^0} = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot \frac{h^2}{c^0{}^2} = 10^{11-2\text{pH}}$$

L'expression de E_1 , soit E_1' , s'en déduit :

$$E_1' = \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{K_s}{K_e^2} \cdot \left(\frac{h}{c^0} \right)^2 \right)$$

$$E_1' = -0,43 - 0,059 \cdot \text{pH} \text{ (V)}$$

Remarque : La quantité $E_1^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{K_s}{K_e^2}$ représente la valeur du potentiel du couple $\text{Zn}(\text{II}) / \text{Zn}(0)$ à $\text{pH} = 0$ en considérant l'hydroxyde comme représentant du $\text{Zn}(\text{II})$:

$$E^0(\text{Zn}(\text{OH})_2 / \text{Zn}) = -0,43 \text{ V}$$

■ Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_2$, l'hydroxyde de zinc (II) n'est plus présent ; la forme prédominante du zinc (II) est l'ion tétrahydroxozincate $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Sur et au-dessus de la frontière entre les domaines du zinc II et du métal zinc :

$$[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] = C_{\text{tra}}$$

La relation entre les concentrations $[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]$ et $[\text{Zn}^{2+}]$ se déduit de β_4 :

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{1}{\beta_4 \cdot K_e^4} \cdot \left(\frac{h}{c^0} \right)^4 \cdot [[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] = \frac{1}{\beta_4 \cdot K_e^4} \cdot \left(\frac{h}{c^0} \right)^4 \cdot C_{\text{tra}}$$

L'expression de E_1 , soit E_1'' s'en déduit :

$$E_1'' = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{\beta_4 \cdot K_e^4} \cdot \frac{C_{\text{tra}}}{c^0} \cdot \left(\frac{h}{c^0} \right)^4$$

Pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $E_1'' = +0,38 - 0,118 \cdot \text{pH} \text{ (V)}$

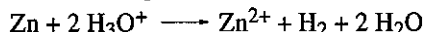
Remarque : La quantité $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{\beta_4 \cdot K_e^4}$ représente la valeur du potentiel du couple $\text{Zn}(\text{II}) / \text{Zn}(0)$ à $\text{pH} = 0$ en considérant l'ion complexe comme représentant du $\text{Zn}(\text{II})$:

$$E^0([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} / \text{Zn}) = +0,43 \text{ V}$$

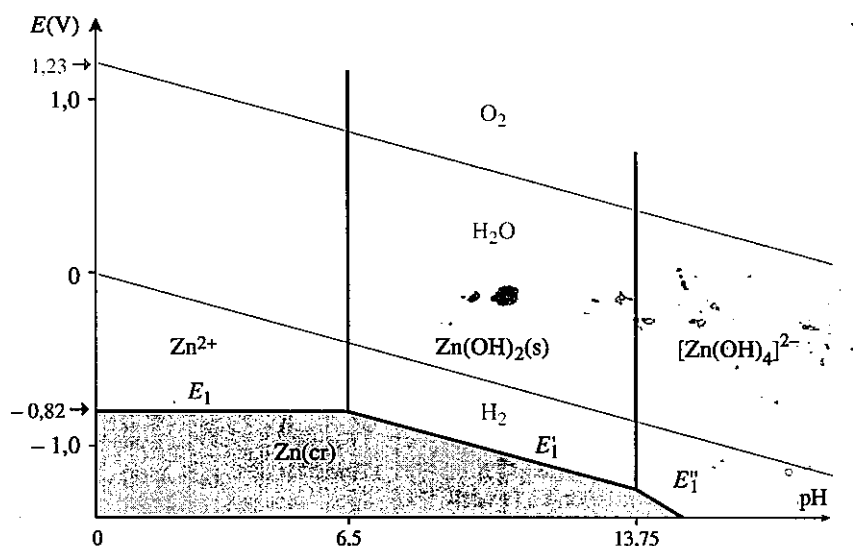
6.4. Tracé et conclusion

Le diagramme obtenu est présenté au document 18 avec le diagramme de l'eau. Quel que soit le pH, le domaine d'existence du zinc métal et le domaine de stabilité de l'eau sont disjoints (doc. 18). Le zinc métal ne peut donc exister de manière stable au contact d'une solution aqueuse ; plus précisément, les solutions aqueuses oxydent le zinc à l'état de zinc (II) en donnant un dégagement de dihydrogène :

■ Les solutions d'acides à anion non oxydant (acide chlorhydrique, acide sulfurique dilué et froid, acide acétique) oxydent le métal selon la réaction de bilan :

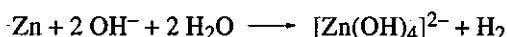


Si l'acide est en excès, la réaction est totale : le métal disparaît et l'on obtient une solution d'ions zinc (II).



◀ Doc. 18. Diagramme E-pH du zinc à 25 °C pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$; superposition du diagramme de l'eau.

■ Les solutions concentrées de bases oxydent également le métal en fournissant une solution d'ions zincate (II) selon la réaction de bilan :



L'expérience montre que la réaction est très exothermique et peut facilement s'emballer, si la température du mélange réactionnel n'est pas contrôlée.

Le diagramme $E = f(\text{pH})$ du zinc sera utilisé au *paragraphe 8* pour interpréter quelques-unes des étapes de l'hydrométallurgie du zinc.

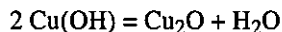
7 Diagramme potentiel-pH du cuivre

7.1. Choix des espèces et concentration totale

■ Précisons les espèces étudiées et leur état d'oxydation : $\text{Cu}(\text{cr})$; Cu^+ ; $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$; Cu^{2+} ; $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ (doc. 19).

Cu (I) est un ampholyte rédox et il y a donc possibilité de dismutation.

Remarque : L'hydroxyde de cuivre (I) $\text{Cu}(\text{OH})$ n'existe pas en solution, car il se déshydrate spontanément pour donner l'oxyde correspondant, plus stable, selon l'équation-bilan :



■ Choisissons la concentration C_{tra} :

$$[\text{Cu}^+] + [\text{Cu}^{2+}] \leq C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

■ Données à 298 K :

• $\text{p}K_{\text{S1}} = 30,0$, pour $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Cu}^+ + 2 \text{OH}^-$, avec $K_{\text{S1}} = \frac{[\text{Cu}^+]^2 \cdot \omega^2}{c^{\circ 4}}$;

• $\text{p}K_{\text{S2}} = 20,0$, pour $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$, avec $K_{\text{S2}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot \omega^2}{c^{\circ 3}}$.

• Cu^+/Cu : $E_1^\circ = +0,52 \text{ V}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$: $E_2^\circ = +0,16 \text{ V}$.

n.o.	espèce
II	hydroxyde de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ ion cuivre (II) Cu^{2+}
I	oxyde de cuivre (I) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ion cuivre (I) Cu^+
0	métal cuivre $\text{Cu}(\text{cr})$

Doc. 19. Différentes espèces contenant l'élément cuivre.

7.2. Limites de précipitation

Chaque limite de précipitation est déterminée en supposant que l'ion considéré est le seul représentant de l'élément cuivre dans la solution ; sa concentration est donc égale à $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La limite de précipitation de l'oxyde de cuivre (I) correspond à la vérification simultanée des deux relations :

$$[\text{Cu}^+] = C_{\text{tra}} \quad \text{et} \quad K_{s1} = \frac{[\text{Cu}^+]^2 \cdot \omega^2}{c^{\circ 4}}$$

La valeur limite de ω , soit ω_1 , et celle de pH_1 , pH de début de précipitation de l'oxyde de cuivre (I), s'en déduisent :

$$\frac{\omega_1}{c^{\circ}} = (K_{s1})^{1/2} \cdot \frac{c^{\circ}}{C_{\text{tra}}} \quad \text{et} \quad \text{pH}_1 = \text{p}K_e - \text{pOH}_1$$

Pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pOH}_1 = 13,0$ et $\text{pH}_1 = 1,0$.

La limite de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II) correspond à la vérification simultanée des deux relations :

$$[\text{Cu}^{2+}] = C_{\text{tra}} \quad \text{et} \quad K_{s2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot \omega^2}{c^{\circ 3}}$$

La valeur limite de ω , soit ω_2 , et celle de pH_2 , pH de début de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II), s'en déduisent :

$$\frac{\omega_2}{c^{\circ}} = \sqrt{\frac{K_{s2} \cdot c^{\circ}}{C_{\text{tra}}}}$$

Pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pOH}_2 = 9,0$ et $\text{pH}_2 = 5,0$.

Regroupons dans un tableau les résultats précédents (doc. 20).

pH n.o.	1,0	5,0	
II	Cu^{2+}	Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
I	Cu^+	Cu_2O	Cu_2O
0	Cu	Cu	Cu

Doc. 20. Nature des espèces en fonction du pH de la solution.

7.3. Étude du couple cuivre (I) / cuivre (0)

Entre $\text{pH} = 0$ et $\text{pH} = 1$, la forme prédominante du cuivre (I) est l'ion cuivre Cu^+ ; écrivons la demi-équation électronique du couple cuivre (I) / cuivre (0) à $\text{pH} = 0$ et la formule de Nernst correspondante :

$$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu} \quad \text{et} \quad E_1 = E_1^{\circ} + 0,059 \cdot \log \frac{[\text{Cu}^+]}{c^{\circ}}$$

Sur la frontière, entre le domaine du cuivre (I) et du métal cuivre, $[\text{Cu}^+] = C_{\text{tra}}$; l'équation de cette frontière est alors, pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$E_1 = +0,52 + 0,059 \cdot \log \frac{C_{\text{tot}}}{c^{\circ}} = +0,40 \text{ V}$$

Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_1$, l'oxyde de cuivre (I) est présent ; dans la solution saturée, la concentration en Cu^+ est fixée par le produit de solubilité de Cu_2O :

$$\frac{[\text{Cu}^+]}{c^{\circ}} = \frac{\sqrt{K_{s1}}}{K_e} \cdot \frac{h}{c^{\circ}} = 10^{-1-\text{pH}}$$

L'expression de E_1 , soit E_1' , s'en déduit :

$$E_1' = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} + 0,059 \cdot \log \frac{\sqrt{K_{s1}}}{K_e} \cdot \left(\frac{h}{c^{\circ}}\right)$$

Soit :

$$E_1' = +0,46 - 0,059 \cdot \text{pH} \text{ (V)}$$

7.4. Étude du couple cuivre (II) / cuivre (I)

La demi-équation électronique de ce couple et la formule de Nernst correspondante s'écrivent :

$$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+ \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^{\circ} + 0,059 \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

■ Sur la frontière séparant les domaines de prédominance des ions Cu^{2+} et Cu^+ , leurs concentrations sont égales : $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+] = C_{\text{tra}}/2$; alors :

$$E_2 = E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$$

■ Pour $\text{pH}_1 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_2$, seul l'oxyde de cuivre (I) peut exister ; dans la solution saturée, la concentration en Cu^+ est fixée par le produit de solubilité K_{s1} :

$$\frac{[\text{Cu}^+]}{c^\circ} = \frac{\sqrt{K_{s1}}}{K_e} \cdot \frac{h}{c^\circ} = 10^{-1-\text{pH}}$$

De plus, la concentration en Cu^+ décroît très rapidement quand le pH augmente à partir de pH_1 . On considère donc que : $[\text{Cu}^{2+}] = C_{\text{tra}} - [\text{Cu}^+] \approx C_{\text{tra}}$.

L'expression de E_2 , soit E_2' , s'en déduit :

$$E_2' = E_2^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{K_e}{\sqrt{K_{s1}}} \cdot \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \cdot \frac{c^\circ}{h} \approx E_2^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{K_e}{\sqrt{K_{s1}}} \cdot \frac{C_{\text{tra}}}{c^\circ} \cdot \frac{c^\circ}{h}$$

À 298 K, pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $E_2' = 0,10 + 0,059 \cdot \text{pH}$

■ Pour $\text{pH}_2 \leq \text{pH}$, l'oxyde de cuivre (I) et l'hydroxyde de cuivre (II) coexistent ; dans la solution saturée, les concentrations en Cu^+ et Cu^{2+} sont fixées par les produits de solubilité K_{s1} et K_{s2} :

$$\frac{[\text{Cu}^+]}{c^\circ} = \frac{\sqrt{K_{s1}}}{K_e} \cdot \frac{h}{c^\circ} = 10^{-1-\text{pH}} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} = \frac{K_{s2}}{K_e^2} \cdot \left(\frac{h}{c^\circ}\right)^2$$

L'expression de E_2 , soit E_2'' , s'en déduit :

$$E_2'' = E_2^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{K_{s2}}{\sqrt{K_{s1}} \cdot K_e} \cdot \left(\frac{h}{c^\circ}\right)$$

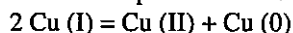
$$E_2'' = 0,69 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

7.5. Tracé et conclusion

Le diagramme obtenu est présenté au document 21.

Les courbes représentant E_1 et E_2 en fonction du pH se coupent pour $\text{pH} = 3$; leur valeur commune est alors : + 0,28 V.

Pour $\text{pH} < 3$, le domaine de prédominance du cuivre (I) par rapport au cuivre (0) et celui du cuivre (I) par rapport au cuivre (II) sont disjoints : dans cette zone de pH, il n'existe aucune valeur du potentiel permettant au cuivre (I) d'être l'espèce prédominante. Le cuivre (I), s'il est initialement présent, subit une réaction de dismutation dont le bilan peut être écrit ainsi :



Il est donc nécessaire de reprendre, dans ce domaine de pH, l'étude du système en ne considérant que le cuivre (0) et le cuivre (II).

7.6. Étude du couple cuivre (II) / cuivre (0)

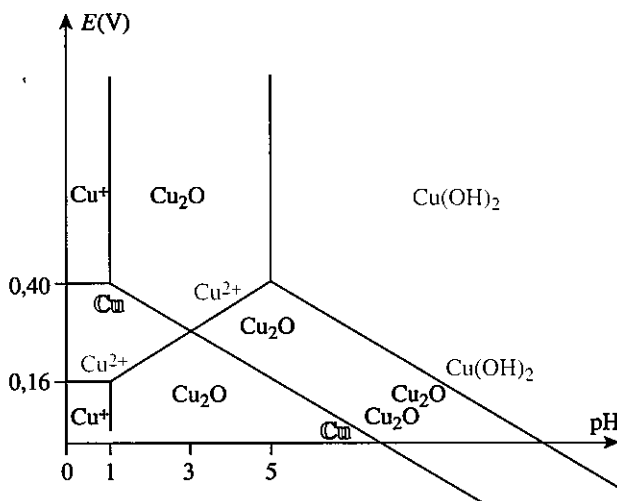
■ La demi-équation électronique de ce couple et la formule de Nernst correspondante s'écrivent ainsi :

$$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu(cr)} \quad \text{et} \quad E_3 = E_3^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ}$$

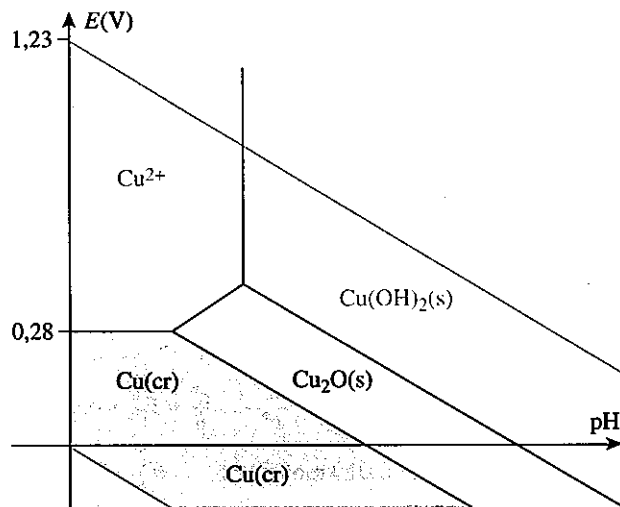
■ Il faut déterminer E_3° , potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu , connaissant ceux des couples Cu^+/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. En utilisant la formule (V.2), on obtient :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = \frac{E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ}{2}$$

À 298 K : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = E_3^\circ = 0,34 \text{ V}$



Doc. 21. Diagramme E-pH provisoire du cuivre pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Doc. 22. Diagramme E-pH du cuivre pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Seules les espèces stables ont été reportées. On note que l'ion Cu^+ ne figure pas sur le diagramme, mais le cuivre (I) est représenté par l'espèce solide Cu_2O ; superposition du diagramme de l'eau.

Entre $\text{pH} = 0$ et 3, la seule espèce correspondant au cuivre (II) est l'ion cuivre Cu^{2+} ; sur la frontière entre le domaine du cuivre (II) et du métal cuivre, $[\text{Cu}^{2+}] = C_{\text{tra}}$.

L'équation de cette frontière est donc, pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$E_3 = +0,34 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{C_{\text{tra}}}{c^\circ} = +0,28 \text{ V}$$

La rectification du diagramme conduit au document 22 sur lequel a été également indiqué le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

7.7. Interprétation

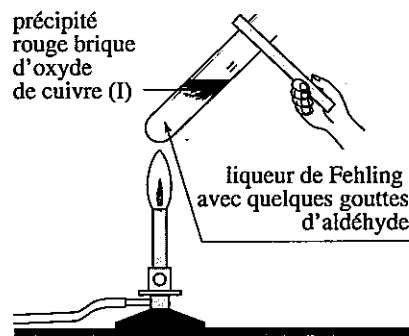
7.7.1. Stabilité intrinsèque des espèces de l'élément cuivre

Quel que soit le pH, le cuivre (0) et le cuivre (II) possèdent un domaine de prédominance ou d'existence. En revanche, le cuivre (I) n'est représenté que par « l'oxyde cuivreux » Cu_2O (doc. 23).

7.7.2. Stabilité des espèces du cuivre en solution aqueuse

Quel que soit le pH, le domaine d'existence du cuivre métal et le domaine de stabilité de l'eau ont une partie commune : le cuivre métal peut exister, de manière stable, au contact d'une solution aqueuse. Même les solutions acides (à condition que l'anion soit non oxydant – acide chlorhydrique, acide sulfurique dilué et froid, acide acétique –) sont incapables d'oxyder le métal en donnant un dégagement de dihydrogène : le cuivre est un métal noble.

Remarque : En revanche, l'acide nitrique est capable d'oxyder le métal cuivre ; l'oxydant qui intervient alors n'est pas l'ion hydronium mais l'ion nitrate ($E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$). On obtient ainsi un dégagement de monoxyde d'azote NO , qui, au contact du dioxygène de l'air, se transforme instantanément en dioxyde d'azote NO_2 (vapeurs rousses). C'est cette réaction qui est mise en œuvre dans la gravure à l'eau forte.

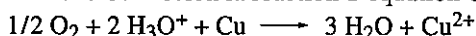


Doc. 23. La liqueur de Fehling est une solution basique contenant des ions cuivre (II) complexés par des ions tartrate qui lui confèrent une teinte bleu roi. Le chauffage d'un mélange de quelques mL de cette liqueur avec quelques gouttes d'un aldéhyde provoque l'apparition du précipité rouge brique d'oxyde de cuivre (I) Cu_2O .

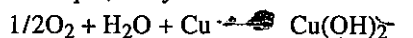
7.7.3. Stabilité des espèces du cuivre en solution aqueuse aérée

Si la solution est au contact de l'atmosphère, le cuivre métal peut être oxydé par le dioxygène de l'air :

■ En milieu acide, l'oxydation du métal provoque le bleuissement de la solution par formation d'ions Cu^{2+} selon la réaction d'équation-bilan :



■ En milieu neutre ou basique, l'oxydation du métal se déroule selon le bilan :



► Pour s'entraîner : ex. 16 et 17.

8 Application à l'hydrométallurgie

La métallurgie est d'abord l'art d'extraire les métaux de leurs minerais. Compte tenu du caractère oxydant de l'atmosphère terrestre, les minerais contiennent généralement les éléments métalliques à l'état oxydé : la plupart d'entre eux sont des oxydes, des sulfures, des chlorures ou des carbonates. Chimiquement, la préparation des métaux est donc une réduction, comme cela a été vu au chapitre 4. Les minerais étant généralement des composés complexes, l'obtention du métal nécessite en général de nombreuses étapes ; celles qui se déroulent en phase aqueuse constituent l'**hydrométallurgie**. Présentons ces opérations dans le cas du zinc, pour lequel cette méthode de préparation assure 90 % de la production mondiale de *métal de première fusion*.

Elle se déroule en quatre étapes successives :

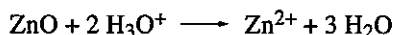
- une dissolution acide, appelée **lixiviation** ;
- une **précipitation des ions fer (III) ou fer (II)** ;
- une purification par **cémentation** ;
- une **électrolyse** qui donne un métal très pur.

8.1. Lixiviation

Définition : On appelle **lixiviation**, l'attaque d'un minerai par une solution aqueuse réactive, généralement acide ou alcaline.

Celle-ci est pratiquée sur de nombreux minerais : cuivre, zinc, uranium, aluminium. Les minerais sulfurés de zinc (blende) subissent un *grillage* qui fournit de l'oxyde de zinc ZnO , mélangé à d'autres oxydes métalliques, des métaux précieux et de la gangue. Cette *calcine* est traitée par une solution d'acide sulfurique (180 à 190 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit environ 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La dissolution est effectuée vers 55 à 65 °C, la chaleur étant apportée par la dissolution des oxydes.

L'oxyde de zinc passe en solution selon la réaction :



Les autres oxydes métalliques présents dans la calcine passent également en solution sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb très peu soluble ($\text{p}K_s = 7,8$). Les métaux précieux, argent et or, restent insolubles ainsi que, en général, la gangue. La dissolution de ZnO et des autres oxydes se traduit par une consommation d'acide et donc par une augmentation du pH.



8.2. Élimination des ions fer (III)

Lors de la lixiviation, le milieu est rendu oxydant par injection d'air ou de dioxygène ou par ajout de dioxyde de manganèse ou de permanganate de potassium. Cette opération a pour rôle principal d'oxyder les ions Fe^{2+} , éventuellement présents, en ions Fe^{3+} (cf. § 3.5.3.). Une des difficultés de l'hydrométallurgie du zinc réside, pour les minerais riches en fer, ce qui est le cas de ceux actuellement exploités, dans l'élimination des ions fer (III). En effet, par élévation de pH, l'hydroxyde de fer (III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, précipite dès que le pH devient supérieur à 2 (cf. § 2.3.). Celui-ci peut être séparé d'une solution par décantation. Mais, si on souhaite, et cela est le cas industriellement, récupérer au maximum les ions Zn^{2+} de la solution, il est nécessaire de filtrer et de laver le précipité. Or, l'hydroxyde de fer (III) est très difficile, sinon impossible industriellement, à filtrer. Pour résoudre cette difficulté, plusieurs procédés sont utilisés qui permettent tous d'obtenir des précipités plus complexes, mais facilement filtrables : la solution obtenue contient moins de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'élément fer. Le précipité filtré contient d'autres impuretés comme le sulfate de plomb. La **cémentation** et l'**électrolyse** seront étudiées dans le prochain chapitre après l'étude de l'aspect cinétique des réactions électrochimiques.

► Pour s'entraîner : ex. 16.

■ Soit le couple rédox $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$, mettant en jeu n_1 électrons au cours de la demi-réaction électronique de réduction selon :



- La formule de Nernst correspondante s'écrit :

$$E = E^\circ - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \frac{m}{n} \cdot \text{pH} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha}{(a_{\text{Red}})^\beta}$$

- L'enthalpie libre standard de la demi-réaction de réduction, $\Delta_r \tilde{G}_1^\circ$, est reliée à son potentiel standard par :

$$\Delta_r \tilde{G}_1^\circ = -n_1 \cdot F \cdot E_1^\circ$$

■ DIAGRAMMES POTENTIEL-pH

• Définition

Un diagramme potentiel-pH permet de préciser, dans le plan (pH, E) , les domaines de prédominance des différentes formes dissoutes et les domaines d'existence d'éventuelles phases condensées correspondant aux différents états d'oxydation de l'élément considéré.

• Démarche raisonnée pour l'établissement d'un diagramme

- Déterminer les espèces prises en compte pour l'établissement du diagramme de l'élément étudié.
- Classer ces espèces par nombre d'oxydation croissant ; en déduire les différents couples à étudier à $\text{pH} = 0$ et écrire, pour chacun d'eux, la demi-équation électronique puis la formule de Nernst correspondante.

- Déterminer, pour chaque degré d'oxydation, les valeurs de pH limitant les domaines d'existence ou de prédominance : utiliser, pour ce faire, les constantes d'équilibre correspondantes : K_a pour les équilibres acido-basiques ; K_s pour les équilibres de solubilité et les constantes de formation β_n pour les équilibres de complexation.

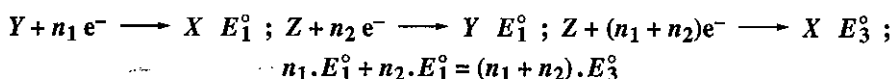
- Établir ensuite, grâce à la formule de Nernst et aux conventions choisies, les variations des potentiels des différents couples en fonction du pH.

- Tracer les droites correspondantes au fur et à mesure de l'établissement de leur équation.

- Examiner, ensuite, si chaque degré d'oxydation possède un domaine d'existence ou de prédominance. Pour les états d'oxydation intermédiaires, il faut vérifier que chaque degré est prédominant à la fois par rapport au degré supérieur et au degré inférieur.

Soit un amphotère rédox Y , une espèce appartenant à deux couples rédox et jouant dans l'un le rôle d'oxydant (couple Y/X), et dans l'autre celui de réducteur (couple Z/Y). S'il existe un intervalle de pH tel que $E_{Y/X}$ soit supérieur à $E_{Z/Y}$, les domaines d'existence ou de prédominance de Y sont disjoints : Y se dismute pour donner les espèces X et Z . Il faut alors reprendre l'étude dans l'intervalle de pH correspondant en considérant le nouveau couple rédox Z/X .

Le potentiel standard du couple Z/X peut être calculé à partir des potentiels standard des couples Z/Y et Y/X :



- Indiquer enfin, sur le diagramme rectifié, les espèces prédominantes des différents domaines. Il est fréquent de superposer, au diagramme établi, celui de l'eau ; il faut toujours indiquer en légende la valeur de C_{tra} utilisée.

• Utilisation des diagrammes E-pH

Lorsqu'un système est à l'équilibre, tous les couples rédox présents ont le même potentiel : en conséquence, deux espèces appartenant à des couples rédox différents ne peuvent donc coexister que s'il existe des valeurs de pH pour lesquelles leur potentiel rédox a la même valeur, c'est-à-dire si leurs domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune. Les diagrammes potentiel-pH visualisent les réactions *naturelles* entre espèces d'un système.

• Stabilité de la solution aqueuse des espèces

En superposant le diagramme d'un élément à celui qui correspond à l'eau, on peut déterminer si certaines des espèces considérées peuvent réagir avec l'eau, soit pour l'oxyder (généralement en dioxygène) soit pour la réduire (généralement en dihydrogène).

• Stabilité de la solution aqueuse aérée

Si la solution est au contact de l'atmosphère, certaines espèces peuvent être oxydées par le dioxygène ; il faut alors tenir compte de la pression en dioxygène, approximativement constante et égale à $p^\circ/5$.

■ DIAGRAMMES DES MÉTAUX USUELS

Ces diagrammes mettent en évidence les propriétés suivantes :

- Les solutions aqueuses oxydent le fer et le zinc à l'état de fer (II) et de zinc (II) en donnant un dégagement de dihydrogène. Le cuivre n'est pas attaqué par l'eau ou les solutions acides à anion non oxydant : le cuivre est un métal *noble*.
- En présence de dioxygène, le fer, le zinc et le cuivre peuvent être oxydés.
- L'hydroxyde de zinc est amphotère.

Exercices

Les données nécessaires à la résolution des différents exercices (masses molaires atomiques, potentiels standard) sont à rechercher dans les tables en annexe.

En général, la température est de 25 °C et on prendra : $\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ ou 0,059 V selon la précision demandée.

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS

1 Utilisation des nombres d'oxydation

1) Équilibrer les équations puis analyser, en utilisant les n.o., les réactions correspondantes : quelles sont les réactions rédox ?

- a) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \longrightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2$; b) $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \longrightarrow \text{AgI}$;
c) $2 \text{NH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$; d) $\text{CO}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{CO}$;
e) $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$; f) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

2) Déterminer, grâce aux n.o., le nombre d'électrons mis en jeu dans les demi-réactions des couples suivants, puis écrire ces demi-équations :

- a) $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$; b) $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$; c) $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$; d) $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

3) Écrire les formules de Nernst correspondant aux différents couples de la question 2).

2 Formule de Nernst

Calculer le potentiel que prend, par rapport à une électrode à hydrogène standard (E.H.S.), une électrode :

- a) d'argent, dans une solution de nitrate d'argent à 0,10 mol.L⁻¹ ;
b) de fer, dans une solution de sel de Mohr à 0,25 mol.L⁻¹ ;
c) de cuivre, dans une solution de sulfate de cuivre (II) à 1,0 mmol.L⁻¹ ;
d) de platine, dans une solution contenant 0,10 mol.L⁻¹ de sulfate de fer (II) et 0,20 mol.L⁻¹ de sulfate de fer (III) ;
e) de platine platiné, dans une solution de chlorure de potassium à 0,50 mol.L⁻¹, sous une pression de dichlore de 2,5 bar.
Le sel de Mohr a pour formule : $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

3 Calcul de constantes d'équilibre rédox à partir de E°

Calculer les constantes d'équilibre des réactions rédox suivantes ; conclure :

- a) le métal argent et l'acide nitrique ;

- b) le métal argent et l'ion cuivre (II) ;
c) le métal cuivre et l'acide chlorhydrique ;
d) l'ion cuivre (II) et l'ion fer (II) ;
e) l'ion permanganate et le métal fer.

N.B. : Écrire, dans chaque cas, l'équation ayant les coefficients stœchiométriques entiers les plus simples.

4 Dismutation à partir de E°

1) Étudier la dismutation éventuelle, à pH = 0, d'une solution de chlorure de cobalt (II) à 0,10 mol.L⁻¹. Calculer la composition à l'équilibre.

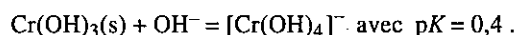
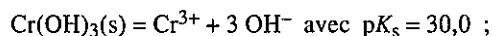
2) Étudier la dismutation éventuelle d'une solution de chlorate de sodium, $\text{Na}^+ + \text{ClO}_3^-$ à 0,10 mol.L⁻¹. Calculer la composition à l'équilibre en supposant qu'un excès d'acide sulfurique maintient le pH constant et égal à 0.

Données :

$$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,29 \text{ V} ; E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = +1,80 \text{ V} ; \\ E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = +1,19 \text{ V} ; E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}) = 1,43 \text{ V}.$$

5 Domaines de prédominance et d'existence

1) L'hydroxyde de chrome (III), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ est amphotère et peu soluble ; il participe aux deux équilibres :



Quel est le domaine d'existence de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ dans une solution de nitrate de chrome (III) à 0,10 mol.L⁻¹ ?

Quel est le domaine de prédominance de l'ion chrome (III) Cr^{3+} ? Quel est celui de l'ion tétrahydroxochromate (III) $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$?

2) Exprimer, en fonction du pH, la concentration en ions chrome (III) Cr^{3+} dans la solution précédente.

6 Calcul de E° à partir d'autres E°

- 1) Déterminer le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe .
2) Déterminer le potentiel standard du couple NO_3^-/NO .
3) Déterminer le potentiel standard du couple $\text{ClO}_4^-/\text{HClO}$.

Données :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} ; E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} ; \\ E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) = +0,98 \text{ V} ; E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = +0,94 \text{ V} ; \\ E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = +1,19 \text{ V} ; E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}) = 1,43 \text{ V}.$$

7 Calcul de E° à partir de $\Delta_r G^\circ$

Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu cyanure sachant que Fe^{3+} et Fe^{2+} forment tous deux des composés hexacyanés, dont les constantes globales de formation β_6 sont respectivement 10^{31} et 10^{24} .

- 1) en utilisant la relation entre potentiel standard et enthalpie libre ;
- 2) en utilisant la continuité du potentiel.

8 Potentiel standard apparent $E^{\circ*} = f(\text{pH})$

1) On considère le couple : $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}(\text{cr})$, (cr) indiquant qu'il s'agit d'un constituant à l'état solide.

À 298 K, $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$. Le produit de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est tel que $\text{p}K_s = 11,0$.

- a) Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{cr})$.
- b) En déduire l'expression de $E^{\circ*}$, potentiel standard apparent, du couple $\text{Mg}(\text{II})/\text{Mg}(\text{O})$ en fonction du pH. Tracer la courbe correspondante.

2) On considère le couple : $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$ dont le potentiel standard est, à 298 K, égal à 0,14 V. Les constantes d'acidité de H_2S correspondent à $\text{p}K_{a1}$ et $\text{p}K_{a2}$, respectivement égales à 7,0 et 13,8.

- a) Déterminer les intervalles de pH correspondant aux domaines de prédominance des diverses formes du soufre (-II).
- b) Écrire la formule de Nernst pour le couple $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$ et en déduire les potentiels standard des couples S/HS^- et S/S^{2-} . En déduire l'expression du potentiel standard apparent du couple $\text{S}(\text{O})/\text{S}(-\text{II})$ en fonction du pH. Tracer la courbe correspondante.

Données : Le potentiel standard apparent d'un couple est le potentiel de ce couple quand toutes les activités des participants sont égales à l'unité, à l'exception de celle de l'ion H_3O^+ .

9 Établissement du diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'élément cérium

Établir le diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'élément cérium pour une concentration de tracé égale à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données :

$E^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}) = -2,33 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ V}$;
 $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s})$: $\text{p}K_{s1} = 21$; $\text{Ce}(\text{OH})_4(\text{s})$: $\text{p}K_{s2} = 50$.

10 Lecture du diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'élément mercure

Le document ci-après représente le diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'élément mercure à 25 °C. Il est tracé avec les conventions suivantes.

- La concentration totale en atomes de mercure dissout, C_{tra} , est égale à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en l'absence de phase solide ;
- la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de mercure ;
- en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : mercure métal Hg (liquide pur), oxyde de mercure (II) HgO (solide pur), ion mercure (II) Hg^{2+} (en solution) et ion mercure (I) Hg_2^{2+} (en solution) ;
- en prenant $(RT/F) \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.

1) Identifier chacun des domaines repérés de A à D, en précisant s'il s'agit du domaine de stabilité ou de prédominance de l'espèce considérée.

Par la suite, une espèce chimique sera désignée, dans le texte, par la lettre de son domaine.

2) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standard E_1° et E_2° des couples $\text{Hg}(\text{II})/\text{Hg}(\text{I})$ et $\text{Hg}(\text{II})/\text{Hg}(\text{O})$.

3) Écrire l'équation-bilan de la réaction $A \longrightarrow D$ et déterminer le produit de solubilité correspondant.

4) Quelles sont les pentes des segments 4 et 5 ? Vérifier la concordance avec le diagramme.

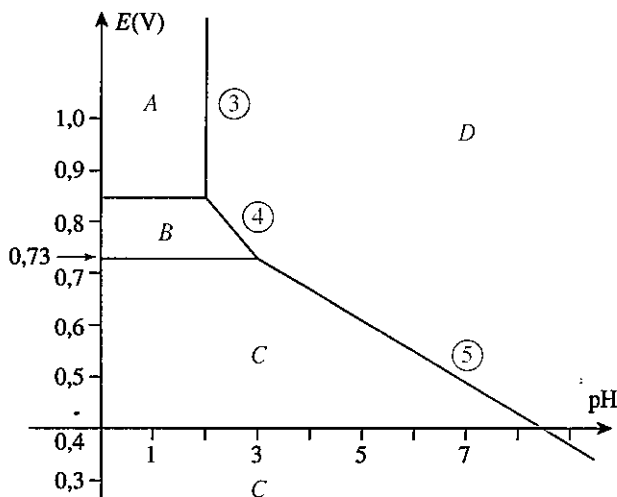
5) Équilibrer l'équation rédox : $B = C + D$. Calculer, à l'aide du diagramme, sa constante K d'équilibre.

6) Représenter les droites Δ et Δ' limitant le domaine de stabilité de l'eau avec les conventions $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = P^\circ$.

a) Le métal mercure est-il attaqué par un acide fort non-oxydant comme l'acide sulfurique dilué ?

b) Existe-t-il une espèce pouvant oxyder l'eau ?

c) Quelles sont les espèces susceptibles d'être oxydées par le dioxygène de l'air ? Écrire les réactions d'oxydation éventuelles à $\text{pH} = 5$.

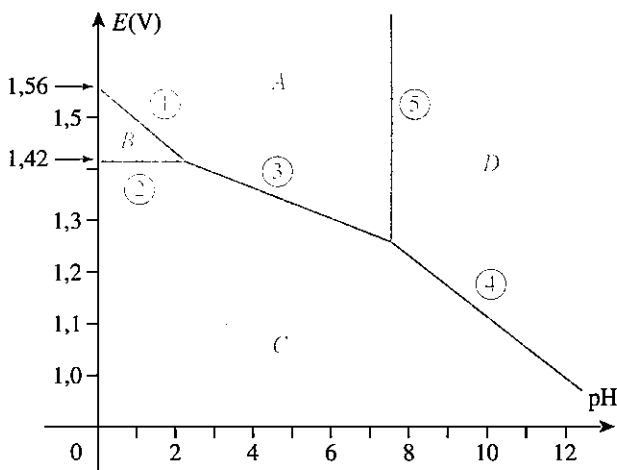


Exercices

Lecture du diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'élément chlore

Le document ci-dessous représente le diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'élément chlore à 25 °C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

- la concentration totale en atomes de chlore dans la phase aqueuse, C_{tra} , est égale à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de chlore ;
- en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : dichlore Cl_2 en solution, acide hypochloreux HClO , ion hypochlorite ClO^- et ion chlorure Cl^- ;
- en prenant $(R \cdot T / F) \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.



1) Identifier chacun des domaines repérés de A à D ; préciser le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans chacun d'eux.

Par la suite, une espèce chimique sera désignée, dans le texte, par la lettre de son domaine.

2) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standards E_1° et E_2° des couples A/B et B/C. En déduire celui du couple A/C.

3) Écrire l'équation-bilan de la réaction $A \rightleftharpoons D$ et déterminer la constante d'équilibre correspondante.

4) Quelles sont les pentes des segments 1, 3 et 4 ? Vérifier la concordance avec le diagramme.

5) Équilibrer l'équation rédox : $B = A + C$. Calculer, à l'aide des potentiels standard, sa constante d'équilibre K .

6) L'eau de Javel est un mélange – supposé équimolaire – de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

a) Quel est son pH pour $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? Quel est le potentiel rédox du système ?

b) Il est fortement déconseillé d'acidifier la solution : justifier cette remarque en décrivant ce qui se passerait lors de l'ajout d'un excès d'acide fort.

c) Quand on ajoute de l'eau de Javel dans une solution de sulfate de fer (II) fraîchement préparée, on observe l'apparition d'un précipité brun. Interpréter cette observation en superposant les diagrammes E -pH des éléments fer et chlore. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

Établissement du diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'élément iode

On s'intéresse aux propriétés réductrices de l'ion I^- en solution aqueuse, à 25 °C. On donne les valeurs des potentiels standard des couples :

$$\text{I}_2 / \text{I}^- : E_1^\circ = 0,62 \text{ V} ; \text{IO}_3^- / \text{I}_2 : E_2^\circ = 1,20 \text{ V} .$$

1.a) Écrire les réactions électroniques correspondant à ces deux couples. Exprimer le potentiel standard apparent $E^{\circ*}$ de chaque couple en fonction du pH.

Porter sur un même graphe les variations $E^{\circ*} = f(\text{pH})$ pour chaque couple.

b) Montrer que, selon la valeur du pH de la solution, l'oxydation des ions I^- peut conduire soit à I_2 , soit à IO_3^- .

Compléter le graphe $E^{\circ*} = f(\text{pH})$ dans la zone de pH où I^- s'oxyde directement en IO_3^- .

2) Application : Dans un litre d'eau, on introduit 1 mmol de I^- , 1 mmol de IO_3^- et 1 mmol de soude.

a) Calculer la valeur du potentiel d'équilibre de la solution.

b) On acidifie progressivement le mélange précédent jusqu'à obtenir un pH final égal à 2. Quelle réaction chimique d'oxydoréduction est ainsi provoquée ? Exprimer et calculer la constante d'équilibre correspondante.

Quelles sont les concentrations d'équilibre des espèces IO_3^- , I_2 et I^- ?

En déduire la valeur du potentiel d'équilibre de la solution.

Stabilité de l'eau

1) Tracer le diagramme $E = f(\text{pH})$ pour les couples rédox de l'eau dans le cas où $C_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $P_{\text{tra}} = 1,0 \text{ bar}$.

• Potentiels standard d'oxydoréduction :

$$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2 : E^\circ = 0,00 \text{ V} ; \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} : E^\circ = 1,23 \text{ V} ;$$

$$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} : E^\circ = 1,50 \text{ V} ; \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} : E^\circ = 1,78 \text{ V} .$$

• Équilibre : $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2^- + \text{H}^+$, $\text{p}K_a = 11,63$.

2) Le diagramme est divisé en diverses zones ; préciser la signification de chacune d'elles en déterminant, en particulier, le domaine de stabilité de l'eau.

Indiquer dans quelles conditions de pH ou de potentiel il est possible d'oxyder ou de réduire l'eau.

3) On donne les potentiels standard d'oxydoréduction des couples suivants :

$$\text{NiO}_2 / \text{Ni}_2\text{O}_3 : E^\circ = 1,44 \text{ V} ; \text{F}_2 / \text{F}^- : E^\circ = 2,87 \text{ V} ;$$

$$\text{Na}^+ / \text{Na} : E^\circ = -2,71 \text{ V} .$$

Décrire l'évolution de ces couples rédox en présence d'eau.

14 Stabilité des solutions aqueuses d'hypochlorite

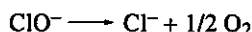
1) Le potentiel d'oxydoréduction (en V) du système oxydo-réducteur ClO^-/Cl^- est donné par l'expression :

$$E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = 1,67 - 0,06 \cdot \text{pH} + 0,06 \cdot \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-]}$$

a) Écrire l'équilibre d'oxydoréduction correspondant à ce système. Porter, sur le diagramme $E = f(\text{pH})$ des différents équilibres d'oxydoréduction de l'eau, la courbe représentative des variations $E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$.

Discuter la stabilité des anions hypochlorite ClO^- en solution aqueuse.

b) Calculer la constante d'équilibre de la réaction :



Quelle conclusion peut-on en tirer ?

2) En fait, sauf en présence de catalyseurs (MnO_2 , NiO_2 , CoO_2) ou sous l'action de la lumière, l'eau réagit très lentement sur les hypochlorites.

a) Indiquer tout d'abord, quels sont les oxydes de cobalt qui réagissent avec l'eau (pour des solutions dont le pH est tel que $7 < \text{pH} < 14$).

b) Prévoir l'évolution d'une solution d'hypochlorite mise en présence d'oxyde de cobalt CoO . Montrer le rôle catalytique joué par CoO_2 .

Données :

$$E^\circ(\text{CoO}_2/\text{Co}_2\text{O}_3) = 1,48 \text{ V} ; E^\circ(\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4) = 1,02 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}) = 0,78 \text{ V} ; E^\circ(\text{CoO}_2/\text{Co}_2\text{O}_3) = 1,48 \text{ V} .$$

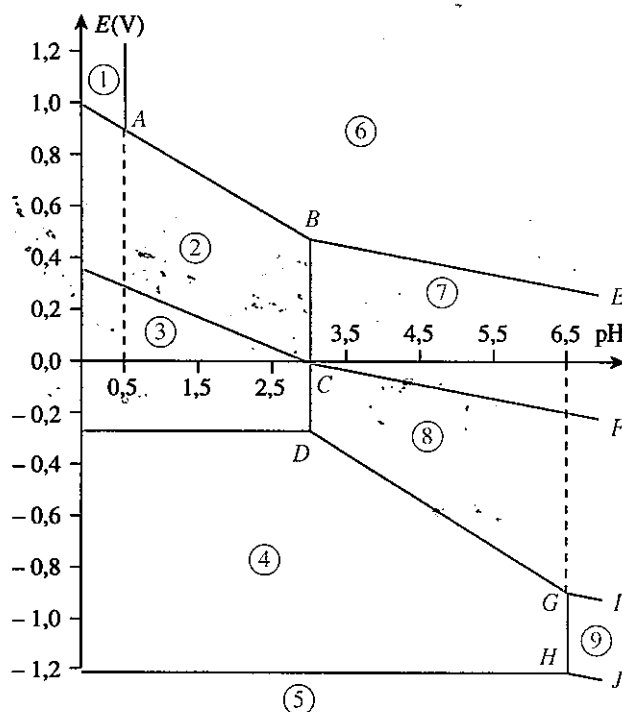
15 * Lecture des diagrammes $E = f(\text{pH})$ et utilisation

Pour étudier quelques propriétés du vanadium et de ses dérivés, on dispose du diagramme simplifié suivant, tracé en milieu acide : potentiel $E = f(\text{pH})$ du vanadium, $\text{V}(\text{s})$, associé aux espèces solubles dans l'eau : V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} et VO_2^+ (chacune à la concentration de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et à leurs hydroxydes solides, repérés respectivement par (I), (II), (III) et (IV).

couple	$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$	$\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$	$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	$\text{V}^{2+}/\text{V}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ(\text{V})$	1,00	0,36	-0,25	-1,18	+1,23

1) Donner les formules des hydroxydes (I), (II), (III) et (IV). Compléter (en justifiant) le diagramme fourni, en faisant figurer chaque espèce dans son domaine de prédominance. Calculer les ordonnées des points A, B, C et G ; vérifier sur le graphe. Montrer que les droites BE, CF, GI et HJ sont parallèles.

2) On constate que l'hydroxyde correspondant à l'ion le plus oxydé est rouge brique.



a) Calculer son produit de solubilité K_s , ainsi que celui des trois autres hydroxydes.

b) On élève progressivement, à $\text{pH} = 2,0$, le potentiel d'une solution d'ions V^{2+} . À partir de quel potentiel voit-on apparaître le précipité rouge brique ?

3) Les oxydes du vanadium (V_2O_x), correspondant aux hydroxydes (I), (II), (III) et (IV), occupent pratiquement les mêmes domaines que ceux-ci. Donner les formules (V_2O_x) des quatre oxydes : (I'), (II'), (III') et (IV'). Quel est le plus stable en présence d'eau ?

4) D'après le diagramme E - pH , le vanadium est-il un métal « noble » ? Comment expliquer la quasi absence de réaction du vanadium aussi bien vis-à-vis de l'eau que vis-à-vis d'acide chlorhydrique dilué ?

5) L'hydroxyde correspondant à l'ion V^{2+} réagit directement sur l'eau. Pourquoi ? selon quelle réaction ? Trouve-t-on cet hydroxyde dans la nature ?

(D'après Centrale M, 1995.)

UTILISATION DES ACQUIS

16 ** $E = f(\text{pH})$ de l'élément azote

On se propose, dans un premier temps, de tracer un diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en solution aqueuse, en se limitant aux trois substances : acide nitrique HNO_3 , acide

Exercices

nitreux HNO_2 et monoxyde d'azote NO , ainsi qu'aux anions NO_3^- et NO_2^- . Ce diagramme sera ensuite utilisé pour l'étude de quelques réactions chimiques. On donne les potentiels standard, à $\text{pH} = 0$, des deux couples rédox suivants :

$\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2 : E^\circ = +0,94 \text{ V}$; $\text{HNO}_2 / \text{NO} : E^\circ = +0,99 \text{ V}$.
Pour l'acide nitreux, $\text{p}K_a = 3,3$.

Le diagramme potentiel-pH du système sera d'abord tracé d'un point de vue théorique : la frontière qui sépare deux domaines de prédominance correspondra, pour les espèces en solution, à une concentration d'une mole par litre et pour les gaz à la pression de référence de 1,00 bar. Ce diagramme théorique sera tracé pour $-2 < \text{pH} < 12$.

1) On étudie d'abord le domaine où $\text{pH} < 3,3$.

a) Justifier le choix de cette coupure.

b) Écrire les demi-équations rédox des deux couples cités plus haut. En déduire les espèces prédominantes dans ce domaine.

c) Écrire les équations de Nernst associées aux deux couples considérés. Donner les équations des droites D_1 et D_2 correspondantes ainsi que les coordonnées de leur point d'intersection A.

d) Tracer le diagramme potentiel-pH en prenant en abscisse 1 cm par unité de pH et en ordonnée 1 cm pour 0,1 V.

e) Établir les domaines de prédominance des espèces. Que peut-on en déduire pour la stabilité thermodynamique de l'une d'entre elles ?

2) Reprendre une étude similaire pour le domaine où $\text{pH} > 3,3$ et compléter le diagramme.

3) À partir du diagramme théorique complet, représenter explicitement les frontières qui séparent les domaines de prédominance des espèces *thermodynamiquement stables*.

4.a) Pour des solutions rencontrées au laboratoire, quel est le domaine de pH accessible pratiquement ?

b) Sachant que le potentiel normal du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ est égal à + 0,34 V, prévoir le ou les résultats de l'action de l'acide nitrique sur le cuivre.

c) Dans une autre expérience, on prend une solution aqueuse molaire de nitrite de sodium, NaNO_2 que l'on acidifie progressivement par de l'acide sulfurique concentré. Qu'observe-t-on ?

(D'après Polytechnique M', 1990.)

17

$E = f(\text{pH})$ de l'hydrazine ; application à une pile

1) Quels sont les degrés d'oxydation de l'azote dans la molécule d'ammoniac et dans la molécule d'hydrazine N_2H_4 ? En déduire les propriétés oxydoréductrices de ces deux substances.

2) L'hydrazine est une dibase soluble dans l'eau ; on étudie les propriétés de sa solution aqueuse à 298 K.

a) À partir des données de l'énoncé, indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces en fonction du pH.

b) Écrire les réactions d'oxydation en diazote dans les différents domaines de prédominance.

c) En déduire, dans chaque domaine, l'expression du *potentiel standard apparent* $E^{\circ*}$ correspondant, en fonction du pH.

(On rappelle que les valeurs de $E^{\circ*}$ sont établies pour $P(\text{N}_2) = 1 \text{ bar}$ et une concentration de l'espèce, prédominante dans chaque domaine de pH, égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.)

d) À l'aide des résultats précédents, tracer le diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'hydrazine, en précisant les espèces majoritaires dans chaque région du diagramme.

e) Ajouter la droite $E = f(\text{pH})$ correspondant au potentiel standard apparent d'oxydation de l'eau.

3) Dans certaines piles à combustible, on utilise l'hydrazine comme combustible et le dioxygène comme comburant ; l'électrolyte est de la potasse (KOH) concentrée, les électrodes sont des électrodes inattaquables en platine.

a) Quelles sont les propriétés oxydoréductrices d'un combustible et d'un comburant ?

b) Préciser la chaîne de conducteurs de cette pile à combustible. Pourquoi utilise-t-on la potasse concentrée comme électrolyte ? On pourra s'aider du diagramme tracé dans la question précédente.

c) Écrire les réactions aux électrodes et la réaction globale de la pile. En déduire la f.e.m. standard de la pile, en se souvenant que l'on est en milieu potasse concentrée, ainsi que le $\Delta_r G^\circ$ de la réaction globale de la pile.

d) Déterminer l'efficacité de cette pile à combustible sachant que, par définition, l'efficacité ε est le rapport de l'enthalpie libre de réaction sur l'enthalpie de la réaction globale (enthalpie que l'on pourra assimiler à l'enthalpie standard).

e) On veut conférer à cette pile une autonomie de 15 kWh.

Quel volume minimum d'hydrazine liquide à 298 K doit-on utiliser pour restituer cette énergie ?

Même question pour le dioxygène sachant que ce gaz est stocké à 298 K sous une pression de 150 bar. On admettra que le dioxygène se comporte comme un gaz parfait.

Données à 298 K :

• *Masses volumiques* : $\text{H}_2\text{O}(\ell) : \rho = 1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
 $\text{N}_2\text{H}_4(\ell) : \rho = 1,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

• *Propriétés acido-basiques de l'hydrazine en solution aqueuse* :

$\text{N}_2\text{H}_6^{2+} / \text{N}_2\text{H}_5^+ : \text{p}K_{a2} = 0,3$; $\text{N}_2\text{H}_5^+ / \text{N}_2\text{H}_4 : \text{p}K_{a1} = 7,9$.

• *Potentieux standard* :

$\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_5^+ : E^\circ = -0,20 \text{ V}$ (extrapolée à $\text{pH} = 0$) ;

$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} : E^\circ = 1,23 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$.

(D'après E.S.E.M., 1993.)

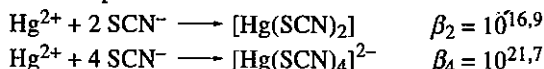
18 * Diagramme $E^{\circ} = f(pSCN)$ des systèmes du mercure

On rappelle que le mercure forme une phase liquide pure, donc non miscible à toute solution aqueuse.

On considérera dans ce problème les trois degrés d'oxydation de l'élément mercure :

- n.o. 0 : $Hg(l)$ mercure liquide non miscible à l'eau ;
- n.o. I : espèces contenant l'ion mercure (I) Hg_2^{2+} ;
- n.o. II : espèces contenant l'ion mercure (II) Hg^{2+} .

1) Les ions mercure (II) Hg^{2+} forment, avec les ions thiocyanate SCN^- , deux complexes solubles $[Hg(SCN)_2]$ et $[Hg(SCN)_4]^{2-}$. On donne les constantes β de formation globale de ces complexes SCN^- :



- a) Donner les noms de ces complexes.
b) Déterminer, sur un axe gradué en $pSCN$, les domaines de prédominance des trois espèces mentionnées ci-dessus.
c) Dans un bécher, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse de nitrate de mercure (II) à $0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, puis 50 mL d'une solution aqueuse de thiocyanate de potassium à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Ces deux sels sont solubles dans l'eau et entièrement dissociés en ions. Calculer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre dans le bécher.

2) Les ions thiocyanate SCN^- forment, avec les ions mercure (I) Hg_2^{2+} , le thiocyanate mercure (I) $Hg_2(SCN)_2$, sel peu soluble, de produit de solubilité $K_s = 10^{-19,7}$. On dispose d'une solution aqueuse molaire de nitrate de mercure (I) (sel soluble et entièrement dissocié dans l'eau) à laquelle on ajoute, sans variation de volume, du thiocyanate de potassium solide.

- a) À partir de quelle concentration en ion thiocyanate observe-t-on la précipitation du thiocyanate de mercure (I) ?
b) Déterminer, sur un axe gradué en $pSCN$, le domaine de stabilité de ce précipité.

3) On donne le diagramme $E^{\circ} = f(pSCN)$ des systèmes du mercure faisant intervenir les espèces suivantes :

Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , $[Hg(SCN)_2]$ et $[Hg(SCN)_4]^{2-}$, espèces solubles ; $Hg_2(SCN)_2$, espèce solide et Hg , en phase liquide pure.

Les équations des droites limitant les domaines de prédominance d'espèces solubles ont été calculées pour des concentrations à $1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de ces dites espèces.

- a) Donner la correspondance entre les différentes espèces mentionnées ci-dessus et les lettres A et F.

b) Donner les demi-équations rédox des couples correspondant à chacun des tracés numérotés de 1 à 7 ; en déduire les pentes de ces tracés et vérifier la concordance avec le diagramme.

4.a) Donner l'équation-bilan de la réaction de dismutation du thiocyanate de mercure (I) en présence d'un large excès d'ions thiocyanate.

b) Déterminer la constante K d'équilibre de cette réaction par simple lecture du diagramme.

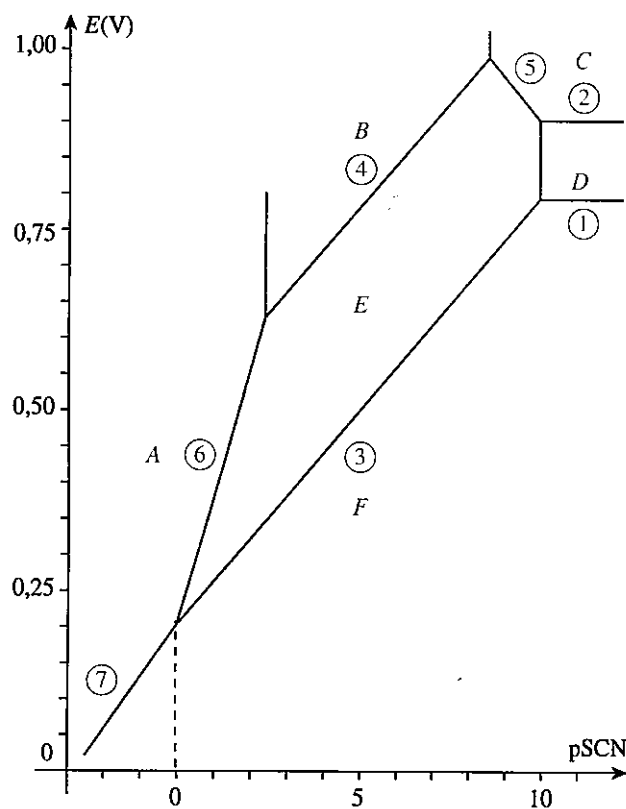
c) On introduit, à $25^\circ C$, 10 mmol de thiocyanate de mercure (I) solide $Hg_2(SCN)_2$ dans 100 mL d'eau.

α) Quelle quantité minimum de thiocyanate de potassium solide faut-il y dissoudre pour observer la dissolution totale du thiocyanate de mercure (I) ?

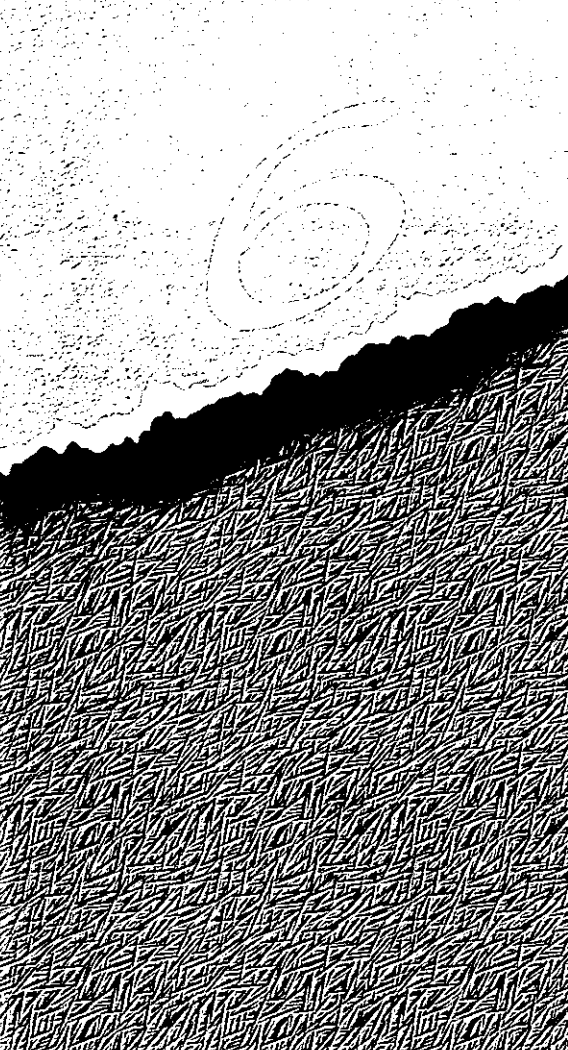
β) Quel est alors le potentiel d'une électrode de platine plongée dans la solution à l'équilibre ?

Données :

- On pose : $pSCN = -\log([SCN^-] / c^\circ)$;
- $(RT/F) \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ volt}$, à $25^\circ C$; $F = 96,50 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $Hg_2^{2+} / Hg(l)$: $E^\circ = +0,80 \text{ V}$; Hg^{2+} / Hg_2^{2+} : $E^\circ = 0,91 \text{ V}$.



(D'après E.N.S.I.E.T.A., 1994.)



COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL ET PHÉNOMÈNE DE CORROSION

Introduction

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, l'utilisation des potentiels rédox et des diagrammes E -pH et E -pL correspond à l'aspect thermodynamique (affinité Δ) des phénomènes rédox. Les prévisions qui en résultent doivent donc être soumises à une validation cinétique ; en oxydoréduction, le contrôle cinétique est très fréquent et il est indispensable de mieux connaître les facteurs déterminant la vitesse des échanges d'électrons.

Ces échanges interviennent dans toutes les réactions rédox naturelles, mais aussi dans les réactions forcées, mises en œuvre lors de l'électrolyse. Parmi les réactions naturelles, les réactions de corrosion et leurs contrôles thermodynamique et cinétique sont d'une énorme importance pratique et économique. On considère, en effet, que, chaque année, la corrosion humide provoque la destruction d'environ 150 millions de tonnes de fer ou d'acier, soit environ le cinquième de la production mondiale ! Les conséquences économiques sont désastreuses : au coût de remplacement des pièces corrodées, s'ajoute celui des arrêts de fonctionnement nécessaires à leur changement ou à leur réparation. La protection du fer et de l'acier, et plus généralement de tous les métaux corrodables, est donc un objectif prioritaire.

OBJECTIFS

- Connaître les conventions relatives aux courbes intensité-potentiel.
- Savoir utiliser ces courbes pour interpréter la préparation du zinc par électrolyse.
- Connaître le phénomène de corrosion et les méthodes de protection.

PRÉREQUIS

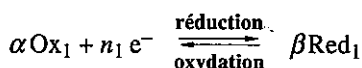
- Notion de vitesse de réaction ; facteurs cinétiques (cf. 1^{re} année).
- Relation de Nernst ; diagrammes potentiel-pH (cf. 1^{re} année et chap. 5).
- Électrolyse des solutions aqueuses (cf. 1^{re} S).

Cinétique des réactions électrochimiques

1.1. Vitesse de réaction et intensité

1.1.1. Réaction électrochimique

La demi-équation de réduction électronique caractéristique d'un couple rédox correspond, en général, à une réaction fictive puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution ; elle décrit, en revanche, un processus réel appelé *réaction électrochimique* lorsque cet échange d'électrons se déroule à la surface d'un solide conducteur qui peut accepter ou céder des électrons (doc. 1).



Soit v_{Red} , la vitesse de la réaction directe, et v_{-1} , celle de la réaction inverse ; par définition, ces vitesses sont données par :

$$v_{\text{Red}} = \left(-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{dn(\text{Ox})}{dt} \right)_{\text{Red}} = \left(+\frac{1}{\beta} \cdot \frac{dn(\text{Red})}{dt} \right)_{\text{Red}}$$

et :

$$v_{-1} = v_{\text{Ox}} = \left(+\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{dn(\text{Ox})}{dt} \right)_{\text{Ox}} = \left(-\frac{1}{\beta} \cdot \frac{dn(\text{Red})}{dt} \right)_{\text{Ox}}$$

Soit ξ , l'avancement de la réaction globale, et v , la vitesse correspondante :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = (v_{\text{Red}} - v_{\text{Ox}})$$

v est positive si la réaction globale est une réduction ; elle est négative pour une oxydation globale.

1.1.2. Algébrisation de l'intensité

Convention : L'intensité algébrique I du courant électrique traversant l'interface électrode-solution est comptée positivement dans le sens *électrode* $\rightarrow$ *solution*.

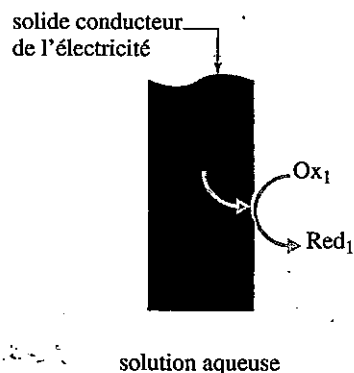
- Si l'électrode fonctionne en anode, c'est-à-dire si elle est le siège d'une oxydation, les électrons libérés par l'espèce Red_1 sont captés par l'électrode ; une charge dq négative traverse l'interface dans le sens solution $\rightarrow$ électrode et l'intensité correspondant à ce transfert est positive (doc. 2).

- Si l'électrode fonctionne en cathode, c'est-à-dire si elle est le siège d'une réduction, des électrons passent de l'électrode vers l'espèce en solution Ox_1 ; la charge dq traversant l'interface dans le sens électrode $\rightarrow$ solution est négative et l'intensité correspondant à ce transfert est négative.

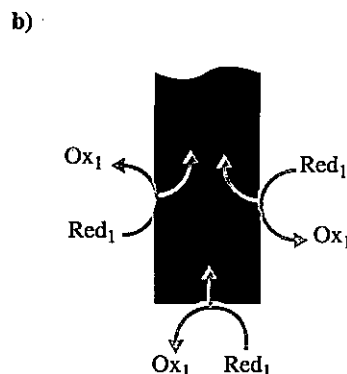
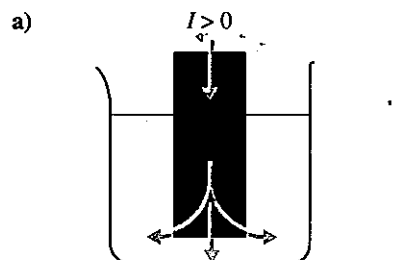
1.1.3. Intensité et vitesse de la réaction électrochimique

La quantité d'électrons mise en jeu pendant la durée dt au cours de laquelle l'avancement de la réaction électrochimique varie de $d\xi$ est $n_1 \cdot d\xi$; il lui correspond une charge algébrique : $dq = n_1 \cdot d\xi \cdot N_A \cdot (-e)$; soit, en utilisant la constante de Faraday, $F = N_A \cdot e$:

$$dq = -n_1 \cdot F \cdot d\xi$$



Doc. 1. Exemple de réaction électrochimique : la réduction de Ox_1 a lieu sur la surface du conducteur.



Doc. 2. Convention d'algébrisation de l'intensité.

- a) Niveau macroscopique ;
b) niveau atomique.

L'intensité I qui traverse l'électrode est comptée positivement quand le courant rentre dans la solution. La réaction électrochimique qui se déroule alors sur l'électrode est une oxydation ; l'électrode est une anode.

Une *anode* est le siège d'une oxydation.
Une *cathode* est le siège d'une réduction.

Cette charge algébrique traverse formellement l'interface électrode-solution dans le sens électrode-solution (puisque le bilan a été écrit pour la réaction de réduction) :

$$I = \frac{dq}{dt} = -n_1 \cdot F \cdot \frac{d\xi}{dt} = -n_1 \cdot F \cdot v = +n_1 \cdot F \cdot (v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}})$$

L'intensité traversant une électrode est proportionnelle à la vitesse des processus électrochimiques s'y déroulant. En comptant positivement l'intensité rentrant dans la solution :

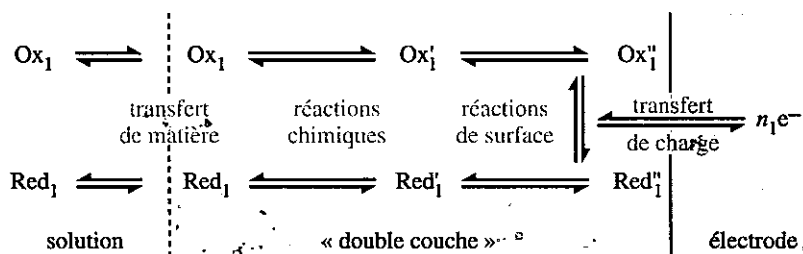
- *I* est **positive** si l'électrode est une **anode**, c'est-à-dire si elle est le siège d'une **oxydation** ;
- *I* est **négative** si l'électrode est une **cathode**, c'est-à-dire si elle est le siège d'une **réduction**.

$$I = +n_1 \cdot F \cdot (v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}}) = I_{\text{Ox}} + I_{\text{Red}} \quad (\text{VI.1})$$

1.2. Mécanisme des réactions électrochimiques

Le milieu réactionnel étant hétérogène, la réaction est localisée au voisinage de l'interface électrode-solution et met donc en jeu les processus suivants (doc. 3) :

- approche de l'électrode par les réactifs ;
- transformations localisées dans une zone appelée *double couche* et pouvant comporter plusieurs étapes : des réactions chimiques comme des transferts de protons ou de ligands, des réactions de surface (adsorption, formation de cristaux, désorption) et, bien sûr, des transferts d'électrons caractéristiques des réactions rédox ;
- éloignement des (ou de certains) produits de la réaction de l'électrode.



Doc. 3. Différentes étapes intervenant au cours d'une réaction électrochimique.

La vitesse globale de la réaction électrochimique dépend de l'ensemble de ces étapes, parallèles ou successives. Deux d'entre elles constituent des passages obligés du système réactionnel : ce sont l'approche de l'électrode par les réactifs et le transfert d'électrons. En pratique, elles constituent fréquemment les étapes cinétiquement limitantes de la réaction globale.

1.3. Facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques d'une réaction électrochimique sont les mêmes que ceux d'une réaction hétérogène ordinaire : concentrations des espèces dissoutes c_i , température T , nature de l'électrode, aire S de l'interface électrode-solution et état de cette interface.

Un facteur supplémentaire intervient pour les réactions électrochimiques : le potentiel électrique de l'électrode ou, plus exactement, la d.d.p. entre l'électrode et la solution. En modifiant ce potentiel, on peut, en effet, agir sur la vitesse des processus électrochimiques se déroulant sur l'électrode et, plus précisément, sur la vitesse du transfert d'électrons.

■ L'intensité I du courant dépend donc des facteurs cinétiques précédents. On peut, en général, mettre I sous la forme :

$$I = k(T, V, S) f(c_i) \quad (\text{VI.2})$$

Les courbes représentant les variations de I en fonction de V , à T , S et c_i bloquées, sont appelées *courbes intensité-potentiel* du couple Ox_1/Red_1 pour l'électrode considérée.

■ v_{Red} et v_{Ox} sont des grandeurs extensives. Or, il est souvent commode de définir une vitesse de réaction intensive ; pour une réaction hétérogène, on utilise la *vitesse surfacique*, obtenue en divisant la vitesse de la réaction par l'aire S de l'interface où se déroule la réaction. La division des deux membres de la relation (VI.1) par S fait apparaître la *densité de courant* j et les vitesses surfaciques v_{Red} et v_{Ox} ; avec la convention d'algébrisation précédente :

$$j = + n_1 F \cdot (v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}}) = j_{\text{Ox}} + j_{\text{Red}} \quad (\text{VI.3})$$

Remarque : Dans ce qui suit, nous utiliserons, selon les cas, les courbes $I(V)$ ou les courbes $j(V)$. Pour décrire les phénomènes sur une seule électrode, les courbes $j(V)$ sont commodes puisque l'on s'affranchit ainsi de l'aire de l'électrode ; en revanche, l'étude des dispositifs réels qui comportent toujours deux électrodes doit être faite à l'aide des courbes $I(V)$ pour traduire la conservation de la charge électrique.

1.4. Relevés des courbes intensité-potentiel

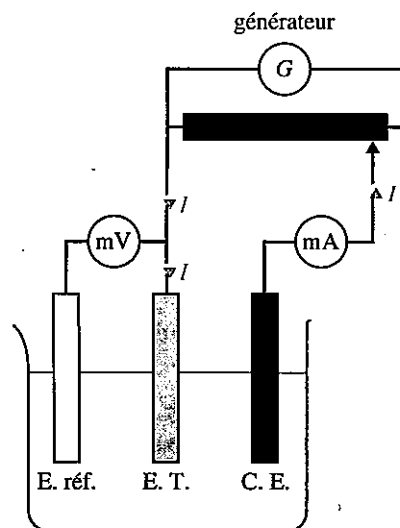
■ Montage

Remarquons tout d'abord deux faits :

- un courant ne peut traverser une électrode de manière durable que si celle-ci est incorporée dans un montage permettant l'écoulement des électrons ;
- seules les différences de potentiel entre électrodes sont accessibles à la mesure.

Il est donc nécessaire de réaliser un montage satisfaisant à ces contraintes (doc. 4) ; c'est un montage à trois électrodes :

- L'électrode étudiée, appelée alors *électrode de travail* (E.T.), peut être, suivant la tension appliquée, successivement en position de cathode ou en position d'anode.
- Une deuxième électrode, en métal inerte, est appelée *contre-électrode* (C.E.) ; son rôle est de permettre la circulation du courant électrique. On ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y déroulent.
- La troisième électrode est une *électrode de référence* (E. réf.), par exemple une électrode au calomel ; pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par un courant d'intensité négligeable.

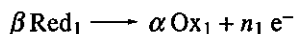


Doc. 4. Montage à trois électrodes pour relever les courbes intensité-potentiel.

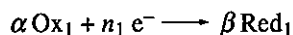


Un générateur G permet d'imposer une différence de potentiel ($V_{E.T.} - V_{C.E.}$), continue et stable, entre les électrodes C.E. et E.T. :

• Si ($V_{E.T.} - V_{C.E.}$) est positif, le courant I entre dans la solution par E.T. qui joue le rôle d'anode, et en sort par C.E. qui joue le rôle de cathode. E.T. est alors le siège de l'oxydation :



• Si ($V_{E.T.} - V_{C.E.}$) est négatif, le courant entre dans la solution par C.E. et en sort par E.T. qui joue le rôle de cathode ; elle est alors le siège de la réduction :



Le courant est débité à travers une résistance R et on mesure son intensité I au moyen d'un milliampèremètre mA. Un millivoltmètre mV permet de mesurer la tension U_{V_m} entre l'électrode de travail et l'électrode de référence :

$$U_{V_m} = (V_{E.T.} - V_{\text{réf}})$$

La solution électrolytique est maintenue homogène, par agitation mécanique et, par ailleurs, la durée de l'expérience ainsi que l'intensité du courant sont toujours assez faibles pour que la concentration de chaque espèce, dans la solution, soit considérée comme constante et égale à sa valeur initiale. Enfin, la température du système est maintenue constante.

On note, pour chaque valeur de $V_{E.T.} - V_{C.E.}$, l'intensité I et la tension U_{V_m} .

■ Exploitation

Dans tous les cas :

• $U_{V_m} = (V_{E.T.} - V_{\text{réf}})$, quelle que soit l'origine choisie pour mesurer les potentiels électriques ; dans ce qui suit, on choisit, comme origine des potentiels électriques, le potentiel de l'électrode standard à hydrogène. $V_{E.T.}$, mesuré par rapport à l'E.S.H., sera, dans ce qui suit, simplement appelé *potentiel de l'électrode* et noté V ou V_{ESH} .

• L'intensité du courant traversant l'électrode de référence, $I_{\text{réf}}$, est pratiquement nulle par suite de la très forte impédance du voltmètre ; la quasi totalité du courant passe dans E.T. Dans ces conditions, le potentiel que l'électrode de référence prend par rapport à l'E.S.H. est, *par définition*, son potentiel rédox $E_{\text{réf}}$.

$E_{\text{réf}}$ représente le potentiel d'équilibre du couple rédox utilisé dans l'électrode de référence, calculable par la relation de Nernst ; donc :

$$V = U_{V_m} + E_{\text{réf}}$$

– Si ($V_{E.T.} - V_{C.E.}$) est nulle, l'électrode est abandonnée à elle-même et prend un état d'équilibre électrique. Le courant global I qui la traverse est alors nul et le potentiel qu'elle prend par rapport à l'E.S.H. est caractéristique de son état d'équilibre. V est alors, *par définition*, le *potentiel rédox du couple* Ox_1/Red_1 :

$$(V)_{I=0} = (U_{V_m})_{I=0} + E_{\text{réf}} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}$$

$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}$ est le potentiel d'équilibre du couple Ox_1/Red_1 , donné par la formule de Nernst.

– Si ($V_{E.T.} - V_{C.E.}$) est non nulle, le courant I à travers E.T. est généralement non nul et V n'est plus égal au potentiel d'équilibre du couple Ox_1/Red_1 .

À partir du tableau de valeurs expérimentales donnant l'intensité I et la tension U_{V_m} , on peut donc tracer $I = f(V)$ avec la convention de signe définie au *paragraphe 1.1.*, c'est-à-dire la courbe intensité-potentiel du couple Ox_1/Red_1 sur l'électrode considérée, dans les conditions de température et de concentration choisies.

1.5. Systèmes rapides et systèmes lents

On appelle *système électrochimique*, l'ensemble constitué par un couple rédox et l'électrode au contact de laquelle se déroule la réaction électrochimique.

1.5.1. Différents types de systèmes électrochimiques

Selon l'allure des courbes intensité-potentiel, on peut distinguer deux types de systèmes (*couple rédox-électrode*) :

■ Systèmes rapides

Dès que $(V - E_{Ox_1/Red_1})$ est différent de zéro, l'intensité I qui traverse E.T. est importante : positive si $(V - E_{Ox_1/Red_1})$ est positif, négative dans le cas contraire (*doc. 5a*). L'électrode peut être parcourue par un courant important, même si son potentiel est proche de son potentiel d'équilibre E_{Ox_1/Red_1} . Ceci traduit la *rapidité des échanges électroniques* du couple sur l'électrode, d'où le nom donné à ces systèmes.

■ Systèmes lents

Les échanges électroniques du couple sur l'électrode sont lents. Quand $(V - E_{Ox_1/Red_1})$ cesse d'être nul, les échanges deviennent un peu plus rapides, mais le courant électrique reste indécélable ; en augmentant $|V - E_{Ox_1/Red_1}|$, on augmente la vitesse de ces échanges et l'on finit par obtenir un courant mesurable. Il existe donc une plage de $(V - E_{Ox_1/Red_1})$ pour laquelle l'intensité I qui traverse E.T. reste quasi nulle (*doc. 5b*).

Le caractère lent ou rapide est caractéristique d'un système électrochimique – couple rédox et électrode – puisqu'un même couple rédox peut avoir des comportements différents sur des électrodes différentes. Néanmoins, lorsque la réaction électrochimique s'accompagne d'importantes modifications de structure, le couple rédox est souvent lent, quelle que soit l'électrode utilisée.

Exemples :

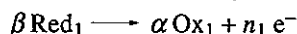
- Pour le couple H_3O^+/H_2 , les échanges électroniques sont 2 millions de fois plus rapides sur une électrode de platine que sur une électrode de mercure !
- Quelle que soit l'électrode utilisée, le couple O_2/H_2O est lent.

Remarque : Seuls les systèmes rapides ont un potentiel d'équilibre (c'est-à-dire à courant nul) bien défini ; c'est pourquoi les électrodes de référence sont toujours constituées de systèmes rapides comme le couple H_3O^+/H_2 sur une électrode de platine.

1.5.2. Surtensions

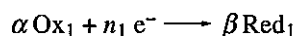
Définition : La quantité $(V - E_{Ox_1/Red_1})$ est appelée *surtension* pour le système considéré (*doc. 6*) ; elle dépend de l'intensité qui traverse l'électrode. Selon le signe de $(V - E_{Ox_1/Red_1})$, on distingue deux cas :

- si E.T. joue le rôle d'anode, elle est alors le siège de l'oxydation :

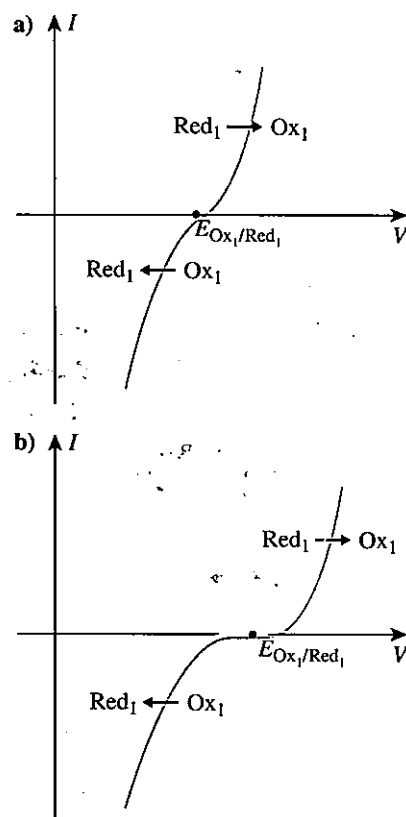


La quantité $(V - E_{Ox_1/Red_1})$, positive, est appelée *surtension anodique* η_a .

- si E.T. joue le rôle de cathode, elle est alors le siège de la réduction :

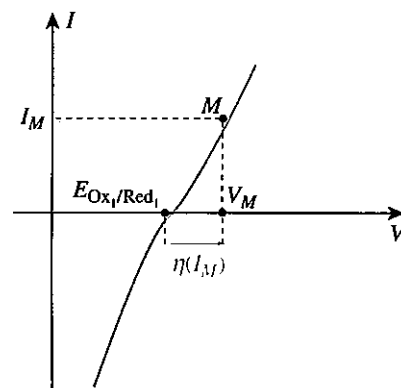


La quantité $(V - E_{Ox_1/Red_1})$, négative, est appelée *surtension cathodique* η_c .



Doc. 5. Systèmes rapides et systèmes lents :

- a) pour un système rapide, la pente de la courbe $I = f(V)$ au voisinage du point d'abscisse E_{Ox_1/Red_1} est très grande ;
- b) pour un système lent, la pente de la courbe $I = f(V)$ au voisinage du point d'abscisse E_{Ox_1/Red_1} est quasi nulle.



Doc. 6. Pour obtenir une intensité I_M , il faut porter l'électrode au potentiel V_M tel que : $V_M = E_{Ox_1/Red_1} + \eta(I_M)$. $\eta(I_M)$ est la surtension pour l'intensité I_M . Par convention, la surtension anodique η_a est positive, tandis que la surtension cathodique η_c est négative.

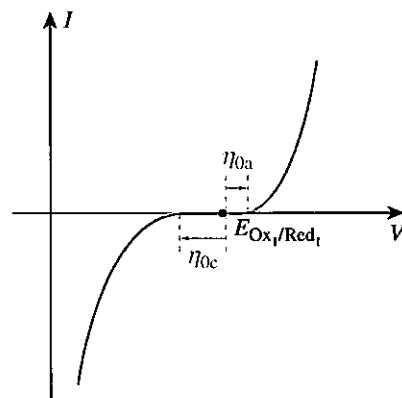
Remarque : Le comportement des surtensions, quand I tend vers zéro, permet de différencier systèmes lents et rapides. Pour un système rapide, η s'annule quand I s'annule ; en revanche, pour un système lent, η_a et η_c peuvent être non nulles même si I est nulle.

On appelle parfois *surtensions à vide* η_0 , les valeurs extrêmes de $(V - E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1})$ permettant d'obtenir une intensité mesurable (doc. 7). Les valeurs de η_0 dépendent alors de l'intensité du courant détectable, c'est-à-dire de l'appareil de mesure choisi.

1.6. Obtention d'un palier de diffusion

Si la surtension appliquée à l'électrode devient importante, le processus de transfert de charge devient rapide et cesse d'être l'étape cinétiquement déterminante. C'est alors le processus de transfert de matière^(*) qui devient, en général, cinétiquement limitant. Or, la vitesse de ce processus est pratiquement indépendante du potentiel de l'électrode ; il en est donc de même de la vitesse globale et donc de l'intensité du courant traversant l'électrode. La courbe intensité-potentiel présente alors un palier (doc. 8a) dont l'ordonnée est proportionnelle à la concentration en réactifs.

Si le réactif considéré est le solvant, la concentration est si élevée que le transfert de matière ne devient jamais le processus limitant ; la courbe intensité-potentiel ne présente pas de palier (doc. 8b). Il en est de même si le réactif est le matériau constituant l'électrode lors d'une oxydation (doc. 8c).



Doc. 7. L'existence de fortes surtensions à vide différencie les systèmes lents des systèmes rapides : la surtension anodique à vide, η_{0a} , est positive, tandis que la surtension cathodique à vide, η_{0c} , est négative.

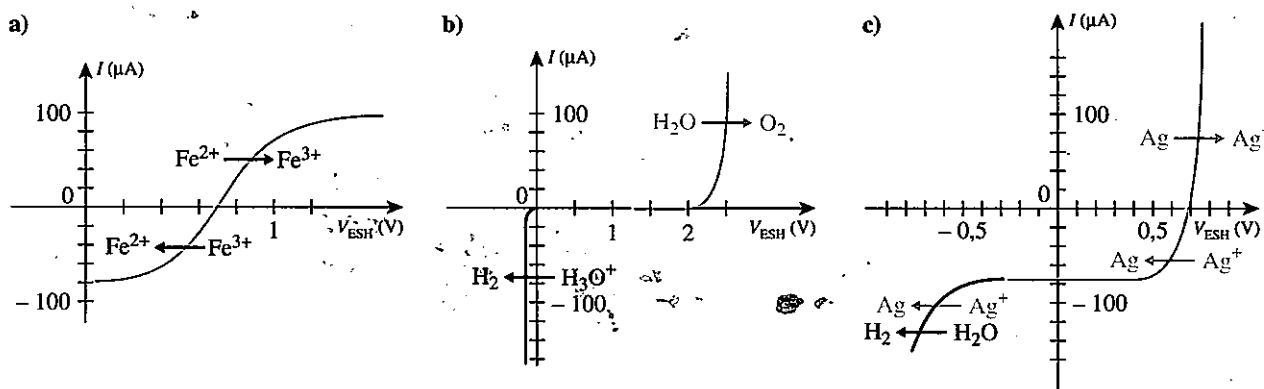
(*) Le transfert de matière est assuré par trois processus différents :

■ La migration : déplacement des ions sous l'action du champ électrique créé par le gradient de potentiel dans l'électrolyte.

■ La convection : déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'un gradient de masse volumique ou d'une agitation mécanique.

■ La diffusion : déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'un gradient de concentration (ou de potentiel chimique). La diffusion est régie par la loi de Fick.

► Pour s'entraîner : ex. 1, 2 et 4.



Doc. 8. Paliers sur les courbes intensité-potentiel :

a) Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur électrode de platine : les concentrations sont de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; la solution est acidifiée par H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) Électrode de platine et solution de H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: l'oxydation de l'eau ne fait pas apparaître de palier.

c) Couple Ag^+/Ag sur électrode d'argent : la concentration est de $2,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Un palier de diffusion apparaît pour la réduction des ions Ag^+ , mais pas pour l'oxydation du métal de l'électrode, puisque le transfert de matière n'intervient pas pour ce réactif.

2 Exemples d'utilisation des courbes intensité-potentiel

2.1. Généralités

Les courbes intensité-potentiel sont utilisables pour des réactions d'oxydoréduction mettant en jeu un métal. Elles permettent d'interpréter des situations pour lesquelles les prévisions thermodynamiques ont pu se trouver en défaut. Mais, comme toutes les réactions d'oxydoréduction mettent en jeu deux couples rédox, il faut prendre en compte les courbes intensité-potentiel de deux systèmes électrochimiques. La non-existence d'électrons libres dans la solution impose la relation :

$$I_{a2} = -I_{c1}$$

Soit deux couples rédox, l'un, noté (1), subissant une réduction, l'autre, noté (2), subissant une oxydation.

La vitesse des échanges électroniques entre ces deux couples rédox se visualise à partir des courbes $I=f(V)$ grâce à la condition traduisant le caractère conservatif de la charge :

$$I_{a2} = -I_{c1}$$

Le document 9, page suivante, présente les différents cas qui peuvent se présenter lorsqu'on met en présence un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2 .

Ces courbes décrivent la situation instantanée du système ; elles se modifient au fur et à mesure que le système évolue.

2.2. Action d'un cation métallique sur un métal : cémentation

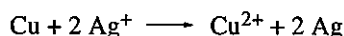
En hydrométallurgie, la réduction d'un cation métallique par un métal est appelée **cémentation**. La cémentation est un des plus anciens procédés électrochimiques mis en jeu en métallurgie. Elle est utilisée pour la récupération des métaux précieux, pour celle du cuivre, dans les solutions de lessivage des minerais pauvres, ou pour la purification de solutions avant l'électrolyse.

Exemple :

Considérons l'action d'une solution de nitrate d'argent sur le métal cuivre. À 298 K, les potentiels standard des couples concernés sont :

$$E^0(Ag^+/Ag) = +0,80 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^0(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 \text{ V}$$

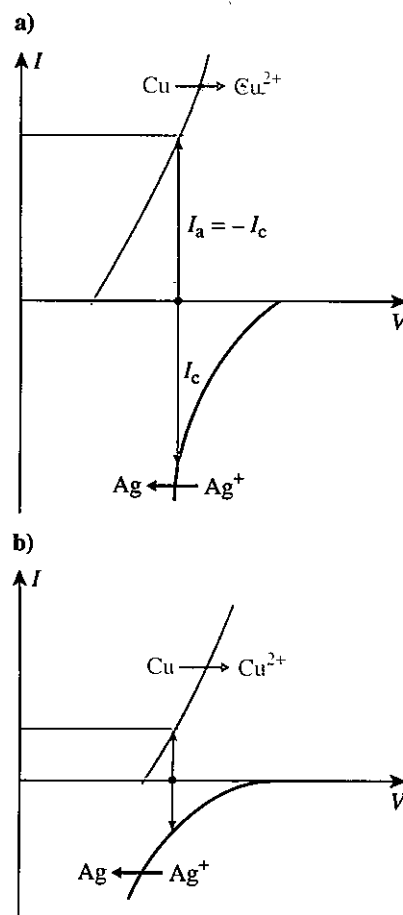
La constante d'équilibre K^0 de la réaction :



est telle que :

$$\log K^0 = \frac{2(E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0)}{0,059} = \frac{0,92}{0,059}, \text{ soit } K^0 \approx 4 \cdot 10^{15}$$

La réaction est donc quantitative ; elle est, de plus, assez rapide, comme le montrent les courbes $I=f(V)$ (doc. 10).

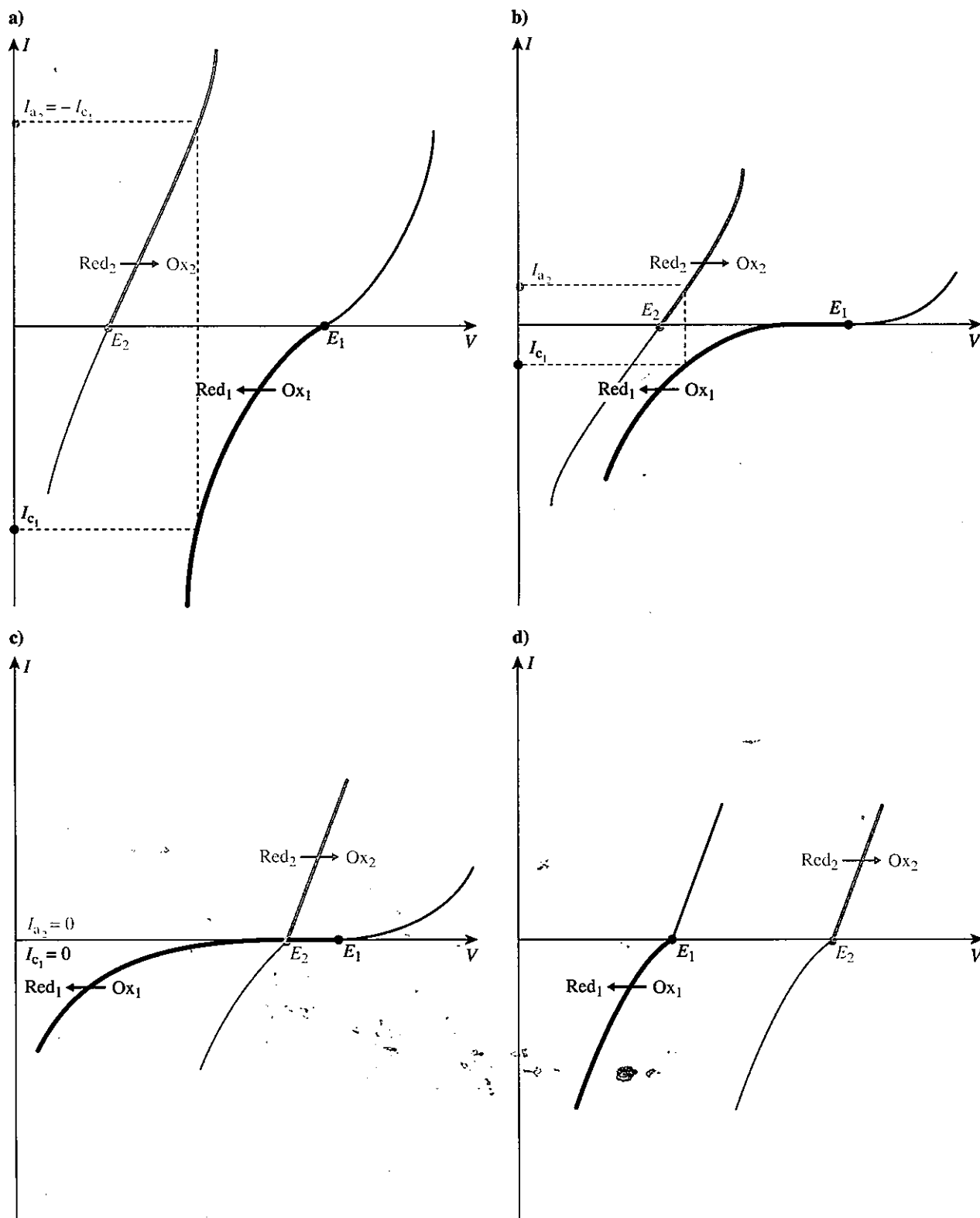


Doc. 10. La vitesse de la réaction naturelle :

$Cu + 2 Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2 Ag$
est mise en évidence par l'intensité I . Cette vitesse décroît au cours du temps car la concentration en ions argent diminue.

a) Début de la réaction ;

b) après quelques instants.



Doc. 9. E_2 et E_1 représentent les potentiels rédox des deux couples dans l'état initial du système.

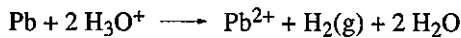
Dans les cas a), b) et c), l'ordre de E_1 et E_2 ($E_1 > E_2$) met en évidence le caractère naturel de l'oxydation du réducteur Red₂ par l'oxydant Ox₁. La valeur de I montre que la réaction est rapide pour a), lente pour b) et infiniment lente pour c). En revanche, dans le cas d), cette réaction n'est pas naturelle et I ne peut être que nulle.



2.3. Action des acides sur les métaux

■ Action de l'acide chlorhydrique sur le métal plomb

Le potentiel standard du couple plomb (II)/plomb est : $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$.
À 298 K, la constante d'équilibre K^0 de la réaction :



est telle que :

$$\log K^0 = \frac{2(E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0)}{0,059} = \frac{1,26}{0,059}, \text{ d'où } K^0 \approx 2,5 \cdot 10^4$$

En admettant que le gaz H_2 se dégage sous la pression atmosphérique, voisine de p^0 , il suffit que la concentration d'équilibre de H_3O^+ soit supérieure à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour que celle en ions plomb (II) Pb^{2+} dépasse $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est donc capable d'oxyder le métal plomb.

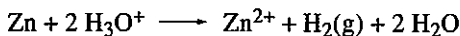
Or, l'expérience n'est pas concluante : aucun dégagement gazeux n'est visible à la surface du métal (doc. 11a) et cette situation subsiste encore après un chauffage du mélange réactionnel ; le blocage cinétique est donc très important.

Si, en revanche, on touche le morceau de plomb, immergé dans l'acide, avec un fil de platine (doc. 11b), on observe un dégagement de dihydrogène sur le platine, tandis que la surface du plomb change d'apparence.

Ces expériences montrent que le blocage cinétique de l'attaque du plomb par les ions H_3O^+ provient de la surtension cathodique du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ sur une surface de plomb (doc. 12a). Cette surtension, qui dépend du métal sur lequel s'effectue le dégagement gazeux, est négligeable sur le platine (doc. 12b), ce qui permet l'attaque du métal plomb.

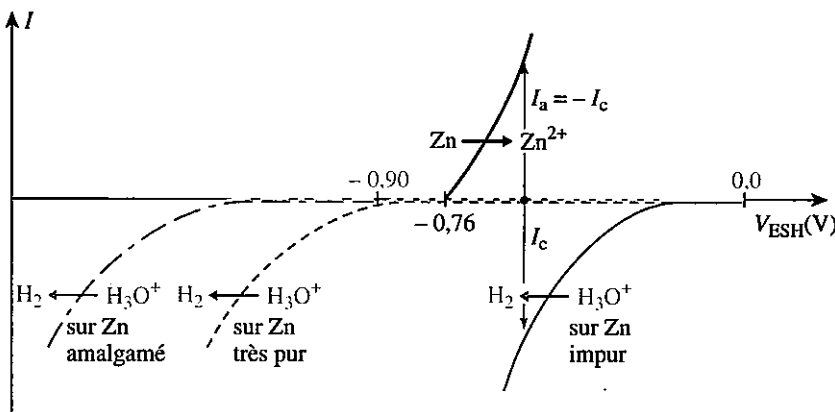
■ Action des ions H_3O^+ sur le métal zinc

Bien que la constante d'équilibre K^0 de la réaction :

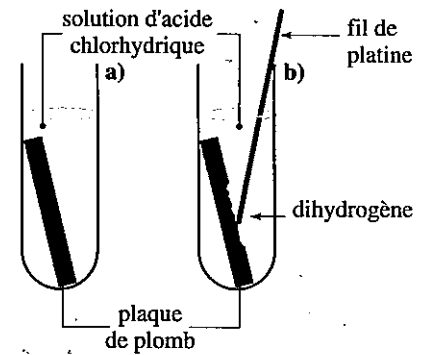


soit, à 298 K, de l'ordre de 10^{25} , le dégagement de dihydrogène observé est très variable (doc. 13) ; abondant avec un métal impur, il devient très faible avec du zinc pur et pratiquement nul avec du zinc amalgamé (alliage zinc-mercure).

► Pour s'entraîner : ex. 5 et 13.

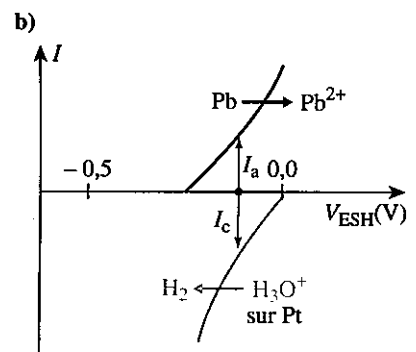
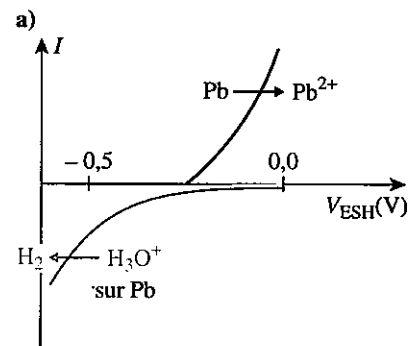


Doc. 13. La surtension cathodique du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est faible sur une surface de zinc impur, forte sur du zinc pur, très forte sur du zinc amalgamé.



Doc. 11. a) Le plomb n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, même concentré.

b) En touchant la plaque de plomb avec un fil de platine, le plomb est attaqué et on observe un dégagement de dihydrogène sur le platine.



Doc. 12. a) Le blocage cinétique de l'attaque du plomb par les ions H_3O^+ provient de la surtension cathodique du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ sur une surface de plomb.

b) Cette surtension, qui dépend du métal sur lequel s'effectue le dégagement gazeux, est négligeable sur le platine, ce qui permet l'attaque du plomb.

3 Rappel sur l'électrolyse

3.1. Généralités

■ Un électrolyseur est un système constitué par deux électrodes plongeant dans une même solution conductrice ou dans deux solutions en contact électrique grâce à une paroi poreuse ; un générateur électrique permet d'imposer le sens de passage du courant et de fixer soit la tension entre les électrodes, soit l'intensité du courant traversant le système.

L'électrode reliée au pôle positif du générateur, l'*anode*, permet l'entrée du courant dans la solution ; l'électrode de sortie du courant est la *cathode*, reliée au pôle négatif du générateur (doc. 14).

■ Le passage du courant dans le circuit est assuré par le déplacement des ions dans la solution et par celui des électrons dans les électrodes et les fils extérieurs. Aux interfaces électrode/solution, il se produit des changements de porteurs de charge. À ces changements, correspondent des échanges d'électrons entre les ions et les électrodes, c'est-à-dire des **réactions électrochimiques localisées à la surface des électrodes**.

■ Sous l'influence du générateur, qui impose le sens du courant et sert, en quelque sorte, de pompe à électrons :

- une oxydation a lieu à l'anode : l'anode collecte des électrons qu'elle arrache aux espèces qui viennent à son contact ;
- une réduction a lieu à la cathode : la cathode fournit des électrons aux espèces qui viennent à son contact.

La neutralité électrique de la solution n'est maintenue que si, à tout instant, les quantités d'électrons échangées à l'anode et à la cathode sont égales.

■ Il existe une tension de seuil U_0 au-dessous de laquelle l'électrolyse n'a pour ainsi dire pas lieu.

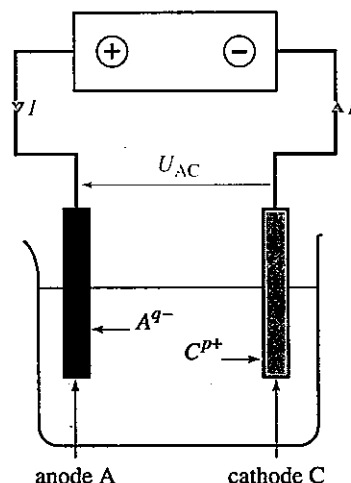
Lorsque l'électrolyse se déroule, U_{AC} est pratiquement une fonction affine de I (doc. 15), soit :

$$U_{AC} = r \cdot I + \varepsilon'$$

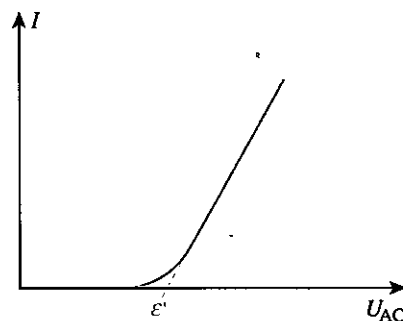
où r et ε' sont deux constantes positives caractérisant le fonctionnement de l'électrolyseur (r est la résistance interne de l'électrolyseur et ε' , sa force contre-électromotrice (f.c.é.m.)).

■ L'électrolyse est une réaction *non naturelle* car elle ne satisfait pas au critère d'évolution *naturelle* d'un système chimique : $\Delta \xi \geq 0$. En effet, l'électrolyseur constitue un système *électrochimique* complexe et l'inégalité qui régit son évolution, à T et p constantes, n'est pas $dG \leq 0$, mais $dG \leq \delta W^*$, où δW^* désigne le travail non volumique échangé par le système avec le milieu extérieur (cf. encadré ci-après) ; δW^* est ici le travail électrocinétique qu'échange le système électrochimique avec l'extérieur.

■ L'électrolyse est une transformation *endoénergétique* : elle ne se produit que grâce à l'énergie fournie par le générateur. La puissance électrocinétique consommée par l'électrolyseur se compose de deux termes : l'un, $\varepsilon' \cdot I$, correspond à la puissance que nécessite la transformation chimique ; l'autre, $r \cdot I^2$, correspond à une puissance thermique dissipée au cours de la transformation.



Doc. 14. L'électrolyseur est constitué par deux électrodes plongeant dans une solution conductrice.



Doc. 15. Caractéristique tension-intensité d'un électrolyseur.

COMPLÉMENT

Soit un système thermodynamique fermé effectuant une évolution monobare ($p_{\text{ext}} = \text{Cte}$) et monotherme ($T_{\text{ext}} = \text{Cte}$) entre deux états d'équilibre thermique et mécanique :

$$\text{état (1)} \left\{ \begin{array}{l} p_1 = p_{\text{ext}} ; T_1 = T_{\text{ext}} \\ V_1 \\ U_1 ; S_1 ; G_1 \end{array} \right. \xrightarrow{\text{évolution}} \text{état (2)} \left\{ \begin{array}{l} p_2 = p_{\text{ext}} ; T_2 = T_{\text{ext}} \\ V_2 \\ U_2 ; S_2 ; G_2 \end{array} \right.$$

Soit $W_{1 \rightarrow 2}$ et $Q_{1 \rightarrow 2}$, le travail total et la quantité de chaleur totale échangés par le système avec le milieu extérieur au cours de cette évolution. $W_{1 \rightarrow 2}$ se décompose en *travail volumique* (ou des *forces de pression*) et en $W_{1 \rightarrow 2}^*$, *travail non volumique* ; pour une transformation monobare, le travail volumique s'exprime par :

$$-p_{\text{ext}} \cdot (V_2 - V_1)$$

Appliquons les deux Principes de la Thermodynamique au système fermé considéré :

• Premier Principe :

$$U_2 - U_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2} \quad (\alpha)$$

• Deuxième Principe :

$$S_2 - S_1 \geq \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_{\text{ext}}} \quad (\beta)$$

De (β) , on tire :

$$T_{\text{ext}} \cdot (S_2 - S_1) \geq Q_{1 \rightarrow 2}$$

Avec (α) :

$$T_{\text{ext}} \cdot (S_2 - S_1) \geq U_2 - U_1 - W_{1 \rightarrow 2}$$

qui s'écrit encore :

$$W_{1 \rightarrow 2}^* \geq U_2 - U_1 + p_{\text{ext}} \cdot (V_2 - V_1) - T_{\text{ext}} \cdot (S_2 - S_1)$$

En utilisant le fait que (1) et (2) sont des états d'équilibre thermique et mécanique :

$$W_{1 \rightarrow 2}^* \geq U_2 - U_1 + (p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1) - (T_2 \cdot S_2 - T_1 \cdot S_1) ; \text{ d'où } W_{1 \rightarrow 2}^* \geq (H_2 - T_2 \cdot S_2) - (H_1 - T_1 \cdot S_1)$$

soit :

$$G_2 - G_1 \leq W_{1 \rightarrow 2}^*$$

Au cours de l'évolution monobare et monotherme d'un système fermé entre deux états d'équilibre thermique et mécanique, la variation d'enthalpie libre est inférieure, ou égale si la transformation est réversible, au travail non volumique échangé avec l'extérieur ; soit, pour une transformation élémentaire :

$$dG_{T,p} \leq \delta W^* \quad (\text{VI.5})$$

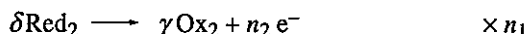
■ La loi de Faraday^(*) permet d'établir les bilans molaires, massiques ou énergétiques pour une électrolyse :

Loi de Faraday : La charge traversant un électrolyseur est proportionnelle aux quantités de matière mises en jeu aux électrodes^().**

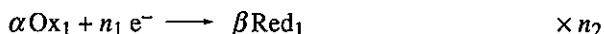
3.2. Prédiction des réactions électrochimiques

Considérons l'électrolyse de bilan :

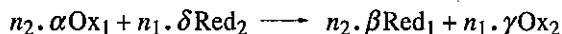
• À l'anode :



• À la cathode :



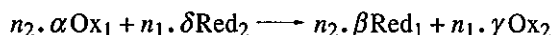
• Bilan :



À quelle condition cette réaction électrochimique peut-elle se dérouler dans l'électrolyseur ?

Appliquons, à un électrolyseur, la relation (VI.5) : $dG_{T,p} \leq \delta W^*$.

Considérons l'électrolyse de bilan :



(*) Michaël FARADAY (1791-1867), fils d'un forgeron, fut d'abord apprenti relieur avant de devenir, en 1815, l'assistant de DAVY au laboratoire de la Royal Institution de Londres. Expérimentateur de génie, il isola le benzène (1825), liquéfia le dichlore, découvrit le phénomène d'induction électromagnétique (1831) et établit les lois de l'électrolyse (1834).

(**) La loi de Faraday permet de calculer la quantité maximale de produits formés aux électrodes ; la quantité réellement obtenue est plus faible. On définit le « rendement en courant » ou **rendement faradique** ρ_F de l'électrolyseur par le rapport de l'intensité servant effectivement à l'obtention des produits, à l'intensité totale.



Soit $\mathcal{A}$, l'affinité chimique du système pour cette réaction ; alors :

$$dG_{T,p} = -\mathcal{A} \cdot d\xi = \Delta_r G \cdot d\xi$$

Faisons apparaître les enthalpies libres des réactions électrochimiques :

$$\Delta_r G = n_2 \cdot \Delta_r \tilde{G}_1 - n_1 \cdot \Delta_r \tilde{G}_2$$

D'après la relation (V.3) :

$$\Delta_r \tilde{G}_1 = -n_1 \cdot F \cdot E_1 \quad \text{et} \quad \Delta_r \tilde{G}_2 = -n_2 \cdot F \cdot E_2$$

Alors, avec $n = n_1 \cdot n_2$:

$$\Delta_r G = n_2 \cdot (-n_1 \cdot F \cdot E_1) - n_1 \cdot (-n_2 \cdot F \cdot E_2) = n \cdot F \cdot (E_2 - E_1)$$

d'où :

$$dG_{T,p} = n \cdot F \cdot (E_2 - E_1) \cdot d\xi$$

Exprimons δW^* , travail électrocinétique échangé par l'électrolyseur pendant la durée dt :

$$\delta W^* = U_{AC} \cdot I \cdot dt = U_{AC} \cdot dq$$

où dq désigne la charge qui a traversé l'électrolyseur pendant dt ; cette charge a provoqué une variation $d\xi$ de l'avancement de la réaction telle que : $dq = n \cdot F \cdot d\xi$ (doc. 16), d'où :

$$\delta W^* = U_{AC} \cdot n \cdot F \cdot d\xi$$

Le critère d'évolution du système se met donc sous la forme :

$$n \cdot F \cdot (E_2 - E_1) \cdot d\xi \leq U_{AC} \cdot n \cdot F \cdot d\xi$$

Conclusion : L'électrolyse ne peut se dérouler que si $U_{AC} \geq E_2 - E_1$.

Nous retrouvons ainsi l'existence d'une tension de seuil pour l'électrolyse (doc. 17) :

Pour qu'il y ait électrolyse, il faut que la d.d.p. U_{AC} appliquée entre les électrodes soit supérieure ou égale à une tension de seuil telle qu'une réaction électrochimique soit thermodynamiquement possible sur chacune des électrodes :

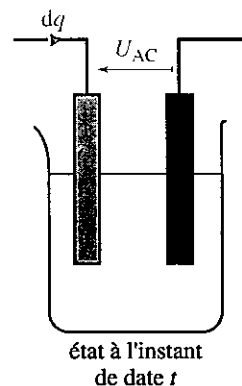
- V_A doit être supérieur au potentiel d'équilibre du couple dont le réducteur est oxydé à l'anode ;
- V_C doit être inférieur au potentiel d'équilibre du couple dont l'oxydant est réduit à la cathode.

Même dans une solution aqueuse ne contenant qu'un seul type de cation et un seul type d'anion, plusieurs réactions électrochimiques sont envisageables sur chacune des électrodes :

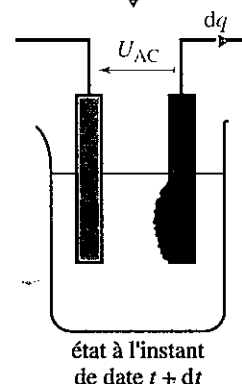
- À l'anode, trois réactions d'oxydation peuvent avoir lieu : l'oxydation des anions contenus dans la solution, l'oxydation des molécules d'eau et l'oxydation du matériau constituant l'électrode.
- À la cathode, deux réactions de réduction peuvent se dérouler : la réduction des cations contenus dans la solution et la réduction des molécules d'eau.

Quand U_{AC} croît à partir de zéro, l'électrolyse commence quand la valeur U_{AC} est suffisante pour que se produisent simultanément :

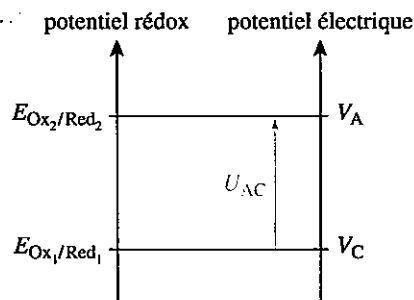
- l'oxydation la plus facile à l'anode : V_A doit être supérieur au potentiel d'équilibre du couple dont le réducteur est le plus facile à oxyder, c'est-à-dire du couple de plus bas potentiel rédox ;
- la réduction la plus facile à la cathode : V_C doit être inférieur au potentiel d'équilibre du couple dont l'oxydant est le plus facile à réduire, c'est-à-dire du couple de plus haut potentiel rédox.



$$\left\{ \begin{array}{l} \delta W^* = U_{AC} \cdot dq \\ d\xi = \frac{dq}{n \cdot F} \end{array} \right.$$



Doc. 16. La traversée, par la charge dq , de l'électrolyseur provoque :
– un transfert d'énergie $U_{AC} \cdot dq$ vers l'électrolyseur ;
– un avancement $d\xi$ de la réaction d'électrolyse.



Doc. 17. Tension de seuil U_{AC} pour l'électrolyse.

Ces prévisions, qui s'appuient uniquement sur des considérations thermodynamiques, peuvent être infirmées par l'expérience si les vitesses des réactions concurrentes sont très différentes. C'est souvent le cas lorsque des dégagements gazeux interviennent aux électrodes. On observe alors des surtensions qui augmentent la tension à appliquer aux électrodes pour observer l'électrolyse. L'existence de surtensions explique ainsi que les prévisions thermodynamiques soient parfois prises en défaut.

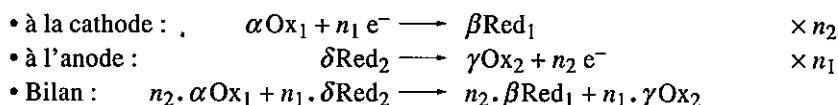
► Pour s'entraîner : ex. 16 et 17.

3.3. Utilisation des courbes intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel permettent de bien visualiser les facteurs cinétiques et thermodynamiques qui interviennent lors d'une électrolyse. Ces facteurs interviennent dans la relation entre la tension U_{AC} et l'intensité I d'une part, et dans le choix des réactions se produisant aux électrodes d'autre part.

3.3.1. Relation entre la tension U_{AC} et l'intensité I

Reprenons l'exemple du paragraphe précédent, c'est-à-dire l'électrolyse de bilan :



Supposons connues, dans les conditions initiales de l'expérience, les courbes intensité-potentiel des deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 sur les électrodes utilisées (doc. 18) :

■ On note, sur le schéma, que la tension de seuil d'électrolyse est effectivement supérieure à $E_2 - E_1$ en raison des surtensions à vide :

$$(U_{AC})_{I=0} = (E_2 + \eta_{0a}) - (E_1 + \eta_{0c})$$

η_{0a} et η_{0c} désignant les surtensions nécessaires pour que commence l'électrolyse ; elles sont d'autant plus importantes que les couples considérés sont lents.

■ Lors de l'électrolyse, quelle que soit la d.d.p. U_{AC} appliquée entre les électrodes, l'intensité traversant les deux électrodes est la même en valeur absolue, soit en valeur algébrique, avec $I_a > 0$ et $I_c < 0$:

$$I_a = -I_c$$

La relation précédente permet donc la détermination graphique de la d.d.p. U_{AC} à appliquer pour obtenir un courant d'intensité $I = I_a$.

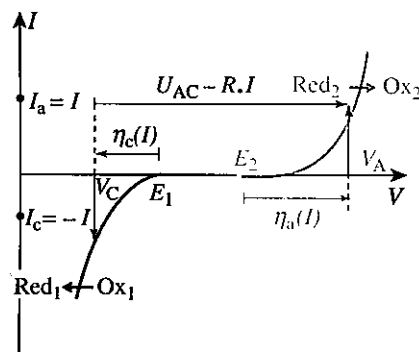
En réalité, on détermine ainsi non pas la tension d'électrolyse U_{AC} , mais la partie chimique, c'est-à-dire thermodynamique ($E_2 - E_1$) et cinétique ($\eta_a - \eta_c$) de cette tension. En effet, la colonne de solution entre les électrodes présente une résistance électrique R et, en présence du courant d'intensité I , il existe, au sein de la solution, une d.d.p. $R \cdot I$ qui s'ajoute à la valeur lue sur le diagramme. Finalement :

$$U_{AC}(I) = \underbrace{(E_2 - E_1)}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_a - \eta_c)(I)}_{\text{cinétique}} + \underbrace{R \cdot I}_{\text{ohmique}}$$

Remarque : Il s'agit bien ici de courbes intensité-potentiel et non pas de courbes densité de courant-potentiel. En effet, l'égalité des densités de courant n'équivaut à celle des intensités que si les aires des deux électrodes sont égales, ce qui n'est pas le cas général.

3.3.2. Choix des réactions électrochimiques

Montrons, sur une application, comment les courbes intensité-potentiel permettent d'interpréter les différentes situations observées expérimentalement.



Doc. 18. Courbes intensité-potentiel pour les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 . Seules sont représentées les portions des courbes intensité-potentiel qui correspondent aux réactions électrochimiques étudiées : réduction de Ox_1 et oxydation de Red_2 . Ces courbes permettent de visualiser la relation entre le courant d'électrolyse et la partie non ohmique de la tension U_{AC} .

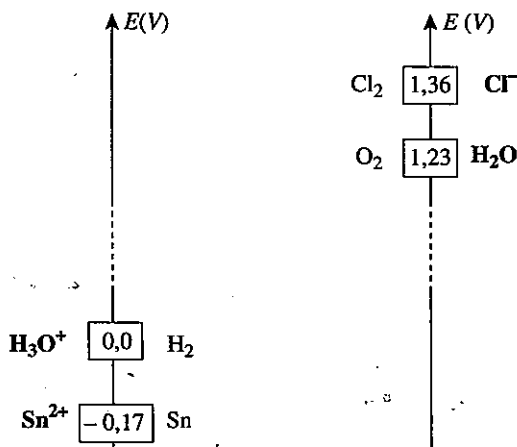
Application 1

1) À l'aide des données du document 19, prévoir les réactions qu'on devrait observer aux électrodes lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain (II) acidifiée à l'aide d'acide chlorhydrique.

2) L'expérience montre que, lorsqu'on fait croître la tension U_{AC} à partir de 0, l'électrolyse de la solution de chlorure d'étain (II) entre des électrodes de graphite donne un dégagement de dichlore à l'anode et des arborescences d'étain métallique à la cathode. Interpréter ces résultats à l'aide des graphes du document 20.

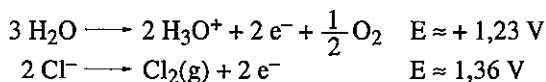
1) Prévion des réactions aux électrodes

Considérons une solution de chlorure d'étain (II) acidifiée par de l'acide chlorhydrique. Elle contient des molécules d'eau, des ions étain (II) Sn^{2+} , des ions hydronium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^- . Les quatre espèces présentes dans la solution appartiennent à quatre couples rédox dont les potentiels standard figurent sur le document 19 :



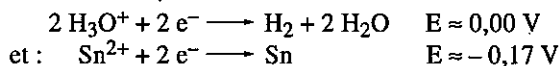
Doc. 19. Potentiels des couples pouvant intervenir lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain (II). L'ordre de grandeur des potentiels correspond à une solution dont la composition initiale est la suivante : $[\text{Sn}^{2+}] \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] \approx 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les dégagements gazeux éventuels ayant lieu dans l'atmosphère, les potentiels seront calculés pour des pressions standard. Les espèces en gras sont celles qui sont initialement présentes dans la solution.

■ Deux oxydations peuvent avoir lieu : celle des ions chlorure en dichlore Cl_2 et celle des molécules d'eau en dioxygène selon les demi-équations :



Du seul point de vue thermodynamique, l'oxydation la plus facile à réaliser est celle des molécules d'eau en dioxygène.

■ Deux réductions peuvent avoir lieu à la cathode, celle des ions hydronium en dihydrogène et celle des ions Sn^{2+} en étain métallique selon :



Du seul point de vue thermodynamique, la réduction la plus facile à réaliser est celle des ions hydronium en dihydrogène.

■ Nous pouvons donc prévoir les réactions qui devraient se produire quand l'électrolyse commence :

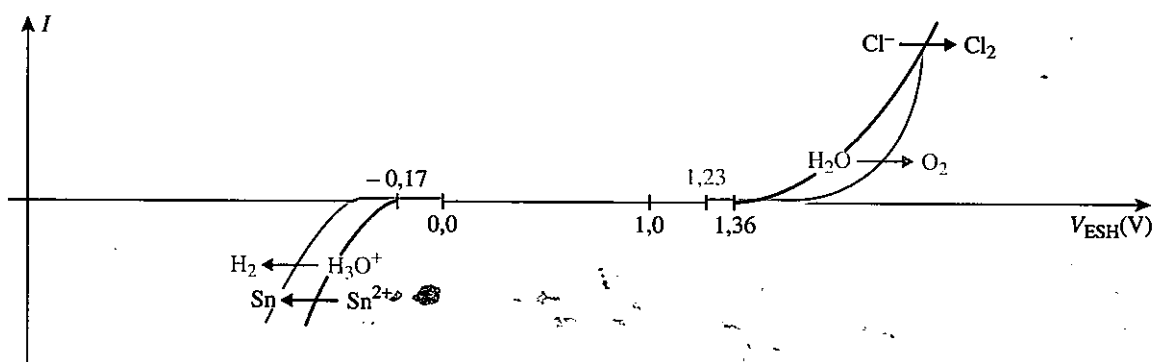
- à l'anode : $3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- à la cathode : $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- bilan : $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Leur bilan serait donc celui de l'électrolyse de l'eau. L'utilisation de critères purement thermodynamiques ne permet donc pas de rendre compte des phénomènes observés.

2) Utilisation des courbes intensité-potentiel

L'aspect des courbes intensité-potentiel des systèmes étudiés est représenté au document 20. Le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est très lent sur graphite ; sa surtension anodique suffit à compenser l'écart entre les potentiels des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et Cl_2/Cl^- . De même, la forte surtension cathodique du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ compense largement l'écart entre les potentiels des couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ et Sn^{2+}/Sn . Nous voyons, sur cet exemple, que le rôle des surtensions peut être déterminant. Non seulement les surtensions peuvent fausser les prévisions quantitatives portant sur la tension minimale nécessaire à l'obtention d'une électrolyse, mais elles peuvent même fausser les prévisions qualitatives portant sur la nature des réactions aux électrodes. **Les réactions anodique et cathodique sont sous contrôle cinétique** ; les réactions observées ne sont pas les plus faciles thermodynamiquement, mais les plus rapides.

Remarque : Si l'on augmente encore U_{AC} , on observe alors, à la cathode, la réduction simultanée des ions H_3O^+ et Sn^{2+} , et, à l'anode, l'oxydation simultanée de H_2O et Cl^- .



Doc. 20. Courbes $I(V)$ pour les systèmes mis en jeu lors de l'électrolyse d'une solution chlorhydrique de chlorure d'étain (II).

- Sur graphite, η_{0c} pour le couple H_3O^+/H_2 est de l'ordre de -300 mV, tandis que η_{0c} pour le couple Sn^{2+}/Sn est négligeable.
- Sur graphite, η_{0a} pour le couple O_2/H_2O est de l'ordre de $+600$ mV, tandis que η_{0a} pour le couple Cl_2/Cl^- est faible.

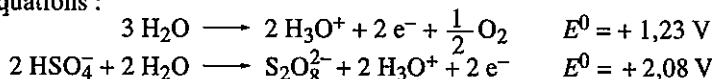
► Pour s'entraîner : ex. 6, 7 et 9.

3.4. Électrolyse d'une solution d'acide sulfurique et de sulfate de zinc

3.4.1. Prédiction des réactions aux électrodes

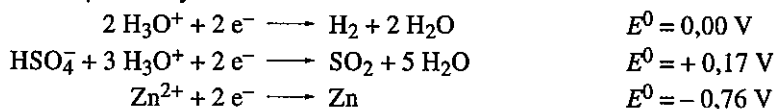
Considérons une solution de sulfate de zinc (II) à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acidifiée par de l'acide sulfurique à $1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; son pH est voisin de 0 et elle contient essentiellement des molécules d'eau et des ions hydronium H_3O^+ , hydrogènesulfate HSO_4^- et zinc (II) Zn^{2+} . Effectuons son électrolyse entre une cathode en zinc très pur et une anode inattaquable, par exemple en platine. Les quatre espèces présentes dans la solution appartiennent à cinq couples rédox dont les potentiels standard figurent sur le document 21 :

■ Deux oxydations peuvent avoir lieu à l'anode, celle des ions hydrogènesulfate HSO_4^- en ions peroxodisulfate, $S_2O_8^{2-}$, et celle des molécules d'eau selon les demi-équations :



Du seul point de vue thermodynamique, l'oxydation la plus facile à réaliser est celle de l'eau en dioxygène.

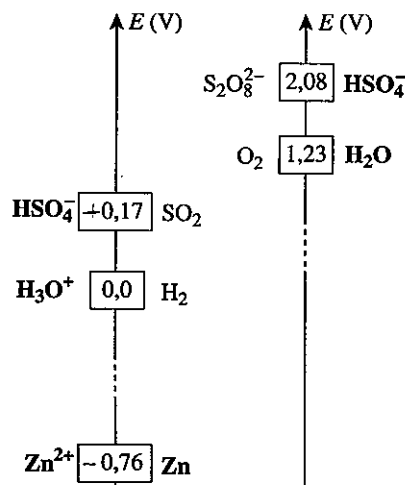
■ Trois réductions peuvent avoir lieu à la cathode, celle des ions hydronium en dihydrogène, celle des ions zinc en métal zinc et celle des ions hydrogènesulfate HSO_4^- en dioxyde de soufre selon :



Du seul point de vue thermodynamique, la réduction la plus facile à réaliser est celle des ions hydrogènesulfate HSO_4^- en dioxyde de soufre SO_2 .

■ Du seul point de vue thermodynamique, les réactions les plus faciles à réaliser sont donc :

- à l'anode : $3 H_2O \longrightarrow 2 H_3O^+ + 2 e^- + \frac{1}{2} O_2$
- à la cathode : $HSO_4^- + 3 H_3O^+ + 2 e^- \longrightarrow SO_2 + 5 H_2O$

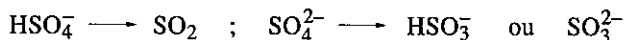


Doc. 21. Potentiels standard des couples pouvant intervenir lors de l'électrolyse d'une solution sulfurique de zinc (II).

Les espèces en gras sont celles qui sont initialement présentes dans la solution.

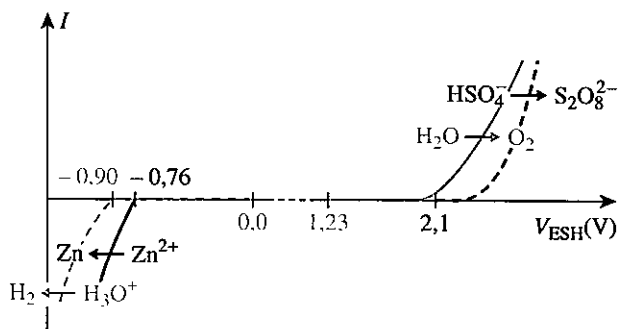
3.4.2. Utilisation des courbes intensité-potentiel

L'aspect des courbes intensité-potentiel des systèmes étudiés est représenté au document 22. On note que la courbe correspondant à la réduction de HSO_4^- en SO_2 n'y figure pas. En effet, quels que soient le pH de la solution et l'électrode utilisée, la réduction électrochimique du soufre (VI) en soufre (IV), c'est-à-dire :



n'est jamais observée ; cette réaction est ralentie par une très forte surtension (doc. 23) qui traduit l'importance des changements de structure correspondants.

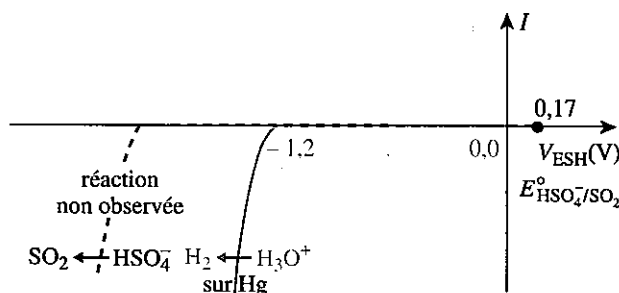
Quand on diminue V_C , la réduction du solvant (ou d'autres oxydants) intervient toujours avant celle du soufre (VI).



Doc. 22. Courbes intensité-potentiel pour les systèmes mis en jeu lors de l'électrolyse d'une solution sulfurique de zinc (II).

Sur Zn pur, η_{0c} pour le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est de l'ordre de $-0,9$ V ;

η_{0a} pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est de l'ordre de $0,62$ V, tandis que η_{0a} pour le couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$ est faible.



Doc. 23. En solution aqueuse, les ions HSO_4^- ne sont pas électroactifs pour la réduction.

Même avec une cathode de mercure sur laquelle la surtension cathodique de réduction des ions H_3O^+ est de l'ordre de $-1,2$ V, la réduction électrochimique des ions HSO_4^- n'est pas observée ; la surtension cathodique de la réduction des ions $\text{HSO}_4^- \longrightarrow \text{SO}_2$ est donc inférieure à $-1,37$ V !

□ À l'anode

Bien que le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ soit toujours lent, sa surtension anodique ne suffit pas à compenser l'écart entre les potentiels des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$.

□ À la cathode

- Aucune surtension à vide n'entrave la réduction des ions zinc (II) qui commence dès que V_C devient inférieur à $-0,76$ V.
- Le dégagement de H_2 est très lent sur une surface de zinc pur ou de plomb.

3.4.3. Conclusion

Si on se contente d'une faible densité de courant, le bilan de l'électrolyse est donc :

- à l'anode : $3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- à la cathode : $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$

À l'anode, la cinétique n'intervient que pour augmenter la tension de seuil d'oxydation, mais elle ne modifie pas la nature du réactif qui subit cette oxydation.

La réaction cathodique, en revanche, est sous contrôle cinétique : la réaction observée la première n'est pas la plus facile thermodynamiquement (c'est-à-dire celle de l'oxydant le plus fort), mais la plus rapide.

■ Si on utilise une densité de courant plus forte, il apparaît, à chaque électrode, une réaction parasite :

- à l'anode : $2 \text{HSO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$
- à la cathode : $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Application 2.

On effectue l'électrolyse d'une solution de sulfate de zinc (II) acidifiée à l'acide sulfurique.

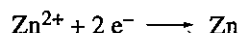
1) L'intensité est maintenue constante et égale à 3,5 A. Quelle est la masse maximale de zinc que l'on peut obtenir au bout de 50 min ?

2) Dans la pratique, la masse de zinc obtenue est inférieure à la valeur calculée au 1). Pour quelle raison ?

3) On définit le « rendement en courant » ou « rendement faradique », ρ_F , de l'électrolyseur par le rapport de l'intensité servant à l'obtention du métal, à l'intensité totale.

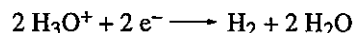
Calculer le « rendement en courant » de l'électrolyseur si la masse de zinc réellement obtenue est de 3,20 g.

1) On admet que la totalité de la charge qui traverse l'électrolyseur est, à la cathode, utilisée à la réduction des ions zinc selon :



Alors : $m_{\text{Zn}} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F} \cdot M_{\text{Zn}} = 3,55 \text{ g}$

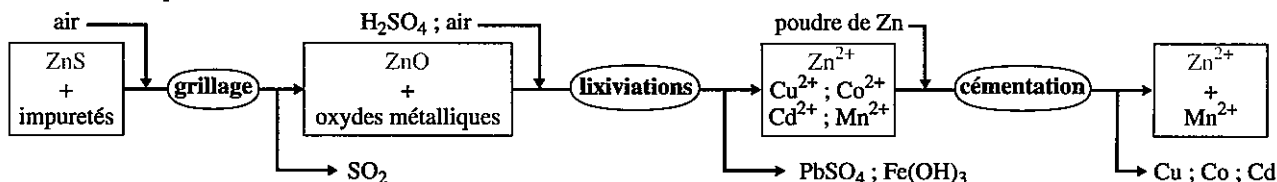
2) La masse de zinc réellement obtenue est inférieure à la valeur calculée au 1) car une part de la charge est consommée par la réaction parasite :



$$3) \rho_F = \frac{I_{\text{Zn}}}{I_{\text{tot}}} = \frac{(m_{\text{Zn}})_{\text{réelle}}}{(m_{\text{Zn}})_{\text{maximale}}} = 0,90.$$

4 Préparation industrielle du zinc

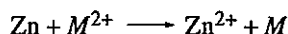
Le document 24 rappelle les premières étapes de la métallurgie du zinc présentées au chapitre 5.



Doc. 24. Principales étapes de l'hydrométallurgie du zinc : lixiviations et cémentation.

4.1. Purification par cémentation

Après les lixiviations, la solution contient, outre les ions Zn^{2+} , un certain nombre de cations métalliques. Le document 25 indique la composition moyenne de la solution. L'élimination de la plupart d'entre eux est effectuée par *cémentation*, c'est-à-dire par réduction à l'aide d'un excès important de poudre de zinc. L'emploi de zinc permet d'éviter l'introduction d'ions étrangers. Les ions Mn^{2+} et Zn^{2+} , non réduits, resteront en solution, mais les autres ions seront réduits selon la réaction :

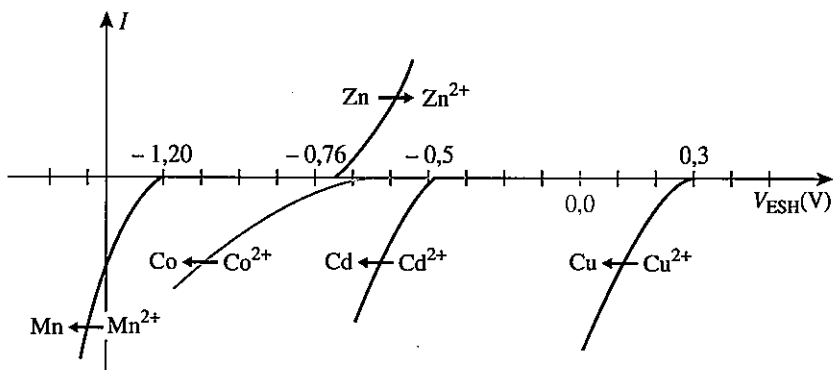


avec $\text{M} = \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Ni}$ ou Co .

métal M	$[\text{M}^{2+}]$ (mol. L ⁻¹)	$E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^0$ (V)
Mn	0,09	-1,17
Zn	2,3	-0,76
Cd	0,005	-0,40
Co	10 ⁻⁴	-0,29
Ni	10 ⁻⁴	-0,25
Cu	0,008	+0,34

Doc. 25. Composition moyenne de la solution obtenue après les lixiviations acide et neutre.

Les ions Cu^{2+} et Cd^{2+} sont très facilement réduits ; cela est plus difficile pour Ni^{2+} et Co^{2+} qui demandent la présence d'activateurs et une température de 75 à 95 °C. Le document 26 montre que l'aspect cinétique de ces phénomènes est facilement interprété grâce aux courbes intensité-potentiel des différents couples.



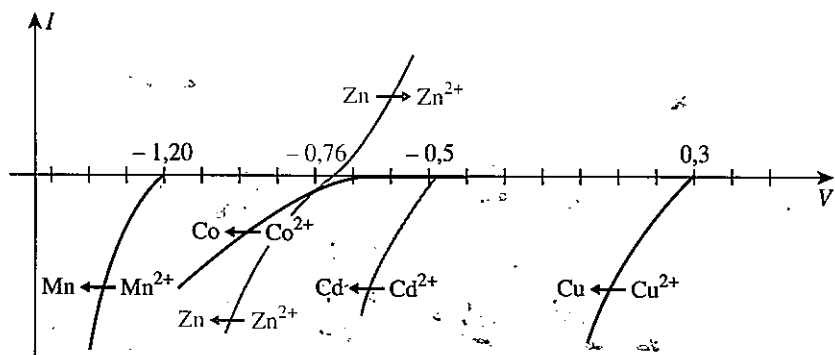
◀ **Doc. 26.** Les courbes intensité-potentiel montrent que tous les phénomènes observés sont conformes aux prévisions thermodynamiques ; elles permettent, de plus, d'interpréter les différentes vitesses de réaction observées. La courbe relative à la réduction des ions Ni^{2+} est semblable à celle relative à la réduction des ions Co^{2+} .

4.2. Conditions de l'électrolyse industrielle

4.2.1. Nécessité de la cémentation

Mettons en évidence la nécessité de la purification par cémentation présentée au paragraphe 4.1. ; supposons que la solution à électrolyser contiennent ces impuretés. D'après le document 27, la réduction cathodique de la majorité d'entre elles est plus facile que celle des ions Zn^{2+} . Le dépôt cathodique obtenu est donc du zinc impur, ce qui a un double inconvénient :

- d'une part, cela risque de rendre nécessaire une opération supplémentaire de purification du métal ;
- d'autre part, cela diminue la surtension cathodique du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$. Une part croissante du courant d'électrolyse est alors consommée par cette réaction parasite, ce qui diminue le rendement en courant de l'opération.



◀ **Doc. 27.** Courbes intensité-potentiel pour la réduction cathodique des différents ions présents avant cémentation.

4.2.2. Électrolyse industrielle

Après cémentation, la concentration de chacun des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} dans la solution est, en général, inférieure à $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution de Zn^{2+} est ainsi purifiée des ions susceptibles de se déposer, par électrolyse, en même temps que le métal Zn.

■ L'électrolyse est réalisée dans des cuves en ciment revêtues de polychlorure de vinyle, vers 30 à 40 °C. Les anodes sont en plomb, inattaquable en milieu sulfate ; les cathodes sont en aluminium. La solution contient initialement environ $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Zn^{2+} et $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique H_2SO_4 .

□ La tension U_{AC} est comprise entre 3,2 et 3,7 V pour une densité de courant de 400 à 700 A.m⁻². Les réactions suivantes ont lieu :

- à l'anode : $3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- à la cathode : $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$

Pour de telles densités du courant, cette tension se décompose en :

$$U_{AC}(I) = \underbrace{(E_2 - E_1)}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_A - \eta_C)(I)}_{\text{cinétique}} + \underbrace{R \cdot I}_{\text{ohmique}}$$

soit : $3,50 \approx (1,23 - (-0,76)) + (0,60 - (-0,15))_{\text{A}} + 0,75 \text{ (en V)}$

■ Le rendement en courant est voisin de 0,9 et la consommation d'énergie est de 3,0 à 3,5 MWh par tonne de Zn produit.

Le dépôt de métal Zn sur la cathode est décollé, en général, toutes les quarante-huit heures par *pelage* (ou *stripping*).

La production, par cellule, peut atteindre 3 t.j⁻¹ avec, par cellule, jusqu'à 86 cathodes de 1,6 m² (simple face). Le zinc obtenu très pur (99,995 %) contient moins de 50 ppm d'impuretés, la principale étant le plomb (qui provient des anodes). Il n'a pas besoin de subir un raffinage ultérieur.

La solution, après épuisement partiel (au 2/3) des ions Zn^{2+} et régénération de l'acide à l'anode, est recyclée en amont des lixiviations neutre et acide.

Remarque : Les ions Mn^{2+} qui restent dans la solution s'oxydent en MnO_2 sur l'anode en plomb.

► Pour s'entraîner : ex. 8 et 10.

5 Corrosion humide

La **corrosion** désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution.

Elle est dite **sèche** lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution ; elle est dite **humide**, dans le cas contraire.

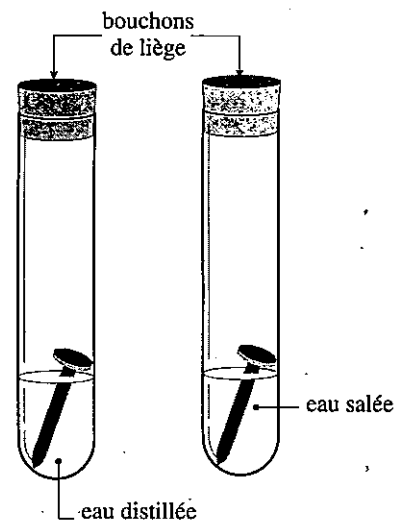
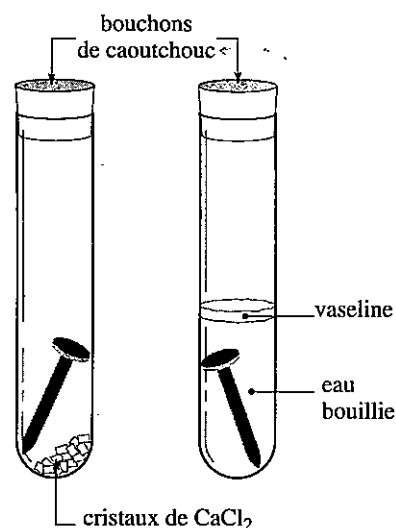
La corrosion *sèche* a déjà été présentée au chapitre 4.

5.1. Facteurs de corrosion humide

■ Mise en évidence expérimentale

Quatre clous en acier, dégraissés avec du dichlorométhane, sont placés chacun dans un tube à essais (doc. 28). On ajoute alors :

- dans le premier tube, quelques cristaux de chlorure de calcium anhydre, qui ont la propriété d'absorber la vapeur d'eau ;
- dans le deuxième, de l'eau, portée pendant quelques minutes à ébullition afin de la désaérer, et de la vaseline qui forme une couche à la surface de l'eau (en se refroidissant, cette couche constitue un bouchon qui empêche tout contact entre la solution et l'air) ;



Doc. 28. Mise en évidence des différents facteurs de corrosion humide.

- dans le troisième, de l'eau distillée, de manière à couvrir le clou à moitié ;
- dans le quatrième, de l'eau salée en quantité semblable.

On bouche soigneusement les deux premiers tubes, plus légèrement les deux autres. La corrosion étant toujours lente, on laisse reposer les tubes pendant 24 h, au moins, avant d'examiner leur contenu.

On constate que le premier clou semble inattaqué ; en revanche, des traces brunes de rouille sont visibles sur les autres. La quantité de rouille formée croît lorsque l'on passe du deuxième au troisième tube et du troisième au quatrième.

■ Conclusion

La présence simultanée de dioxygène et d'eau est un facteur favorable à la corrosion ; il en est de même de la présence d'ions, même s'ils ne participent pas au bilan des réactions.

Or, l'atmosphère terrestre contient toujours un peu de vapeur d'eau ; par condensation sur les pièces métalliques, cette vapeur forme un film d'eau chargé de diverses substances présentes dans l'atmosphère (O_2 , CO_2 , ...). Tous les facteurs de la corrosion humide sont alors réunis.

Dans ce qui suit, nous examinerons les différents types de corrosion humide, puis les conditions thermodynamiques et cinétiques permettant d'en protéger les métaux, et plus particulièrement le fer et ses alliages.

5.2. Corrosion uniforme

On parle de corrosion *uniforme* lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Selon les conditions de pH, le métal peut, soit passer en solution sous forme de cations, soit se recouvrir d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde.

La facilité thermodynamique de corrosion d'un métal donné en fonction du pH est bien visualisée par le diagramme potentiel-pH ; la corrosion étant un phénomène étalé dans le temps, les concentrations des espèces métalliques produites sont généralement faibles : les diagrammes sont donc tracés avec une concentration de travail égale à $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Par ailleurs, l'expérience montre que les solides qui se forment sont le plus souvent des oxydes et non les hydroxydes car, si ceux-ci se forment plus rapidement, ils sont généralement moins stables que les oxydes correspondants. Ainsi, dans le cas du fer, l'oxyde Fe_2O_3 apparaît à la place de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$.

En revanche, l'oxyde de fer (II) FeO n'est pas stable à la température ordinaire (cf. chap. 4) et n'est donc pas pris en compte.

Application 3

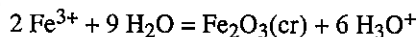
Tracer le diagramme du fer adapté à l'étude de la corrosion.

• Les espèces prises en compte pour ce diagramme sont : $Fe(\text{cr})$; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; $Fe_2O_3(\text{cr})$.

• Convention sur la concentration totale :

$$[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = C_{\text{tra}} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

• Les données nécessaires au tracé à 298 K sont les potentiels rédox standard et la constante K_1 de l'équilibre :



$$Fe^{3+}/Fe^{2+} : E_1^0 = 0,77 \text{ V} ; Fe^{2+}/Fe(\text{cr}) : E_2^0 = -0,44 \text{ V} ;$$

$$K_1 = \frac{h^6}{[Fe^{3+}]^2 \cdot c^{o4}} , \text{ avec } pK_1 = -1,44 .$$

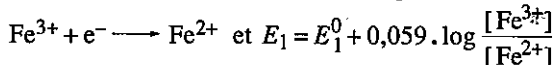
A - Étude du couple fer (III) / fer (II)

La limite de précipitation de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr})$ correspond à la vérification simultanée des deux relations :

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}} \quad \text{et} \quad K_1 = \frac{h^6}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot c^{\circ 4}}$$

Pour $C_{\text{tra}} = 1,0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}_1 = 1,76 \approx 1,8$.

• Pour $\text{pH} < \text{pH}_1$, la demi-équation électronique de ce couple et la formule de Nernst correspondante sont :



• Sur la frontière séparant les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , leurs concentrations sont égales :

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}}/2 ; \text{ alors : } E_1 = E_1^0 = 0,77 \text{ V}.$$

• Pour $\text{pH} > \text{pH}_1$, la concentration en Fe^{3+} est fixée par la constante K_1 :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{h^3}{\sqrt{K_1} \cdot c^{\circ 2}}$$

De plus, la concentration en Fe^{3+} décroît très rapidement quand le pH augmente à partir de pH_1 . On considère donc que :

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}} - [\text{Fe}^{3+}] \approx C_{\text{tra}}$$

L'expression de E_1 , soit E_1' , s'en déduit :

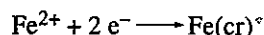
$$E_1' = E_1^0 + 0,059 \cdot \log \left(\frac{1}{\sqrt{K_1}} \cdot \left(\frac{h}{c^{\circ}} \right)^3 \cdot \frac{c^{\circ}}{C_{\text{tra}}} \right)$$

Pour $C_{\text{tra}} = 1,0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$E_1' = (1,08 - 0,177 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

B - Étude du couple fer (II)/fer (0)

La demi-équation électronique de ce couple et la formule de Nernst correspondante sont :



$$\text{et : } E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^{\circ}}$$

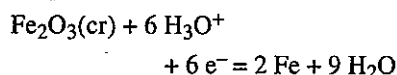
Pour $C_{\text{tra}} = 1,0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{C_{\text{tra}}}{c^{\circ}} = -0,62 \text{ V}$$

C - Étude du couple fer (III)/fer (0)

$$E_1 = E_2 \quad \text{pour} \quad \text{pH} = 9,6 = \text{pH}_2.$$

Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_2$, il faut considérer le couple :

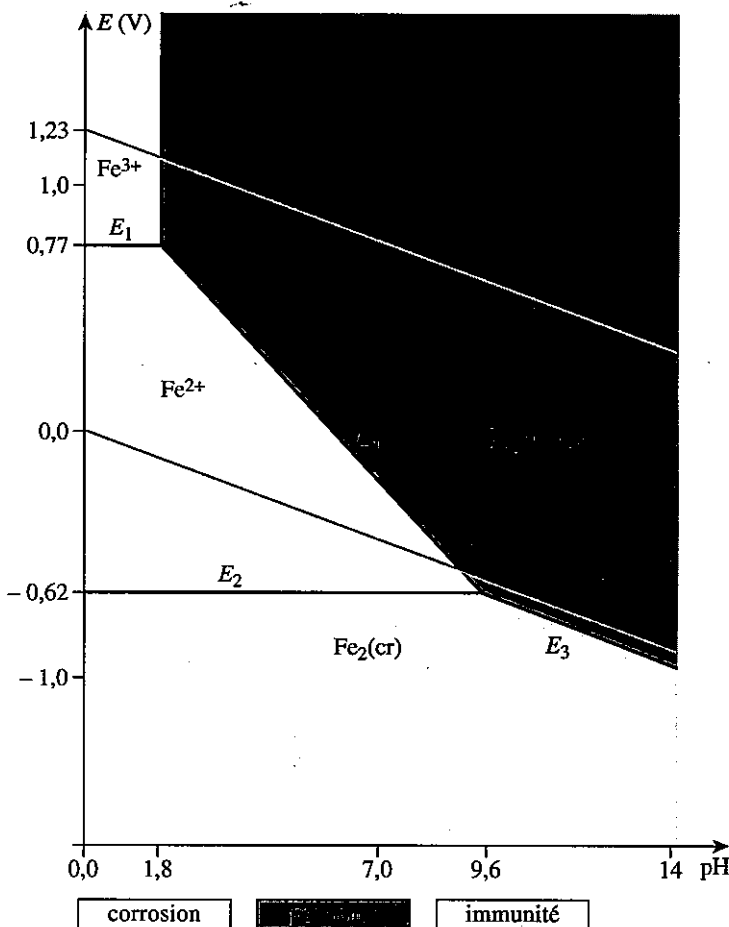


La droite correspondante peut être tracée par continuité ; sa pente est de $-0,059$.

L'équation complète de ce segment est :

$$E_3 = (-0,05 - 0,059 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

Le diagramme est tracé au document 29.



◀ **Doc. 29. Diagramme potentiel-pH pour l'étude de la corrosion du fer** ($C_{\text{tra}} = 1,0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Ce diagramme met en évidence l'existence des trois domaines : immunité ; corrosion ; passivité.

Conclusions : Sur le diagramme obtenu au document 29, chacune des espèces considérées possède un domaine d'existence ou de prédominance par rapport à ses voisines, mais les ions Fe^{2+} ont tendance à se dismuter en milieu basique. Le diagramme E -pH de l'eau indique que, même pour cette concentration de tracé, le fer métal ne peut pas coexister avec une phase aqueuse.

Mais, l'expérience montre que, dans la zone d'existence de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr})$, le métal fer semble stable. En fait, le métal a subi une *corrosion uniforme* qui l'a recouvert d'une couche quasi invisible de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr})$; cette couche, adhérente et imperméable, empêche tout contact entre le métal et la solution, ce qui interdit la poursuite de l'attaque en profondeur : on dit que le fer est *passivé* par la couche d'oxyde Fe_2O_3 .

Ce phénomène est assez général :

On peut souvent définir, sur le diagramme E -pH d'un élément métallique, trois domaines :

- le domaine d'*immunité* : où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine ;
- le domaine de *corrosion* : où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables, ce qui permet la poursuite de l'oxydation du métal ;
- le domaine de *passivité* : où une attaque du métal est thermodynamiquement possible, mais où l'oxyde formé constitue une couche imperméable qui rend une attaque ultérieure infiniment lente.

► Pour s'entraîner : ex. 11 et 14.

5.3. Corrosion différentielle

Dès que le mélange réactionnel n'est pas parfaitement homogène, apparaît une corrosion dite *différentielle* car elle s'exerce de manière différente dans les différentes zones du système.

5.3.1. Mise en évidence du caractère électrochimique de la corrosion différentielle

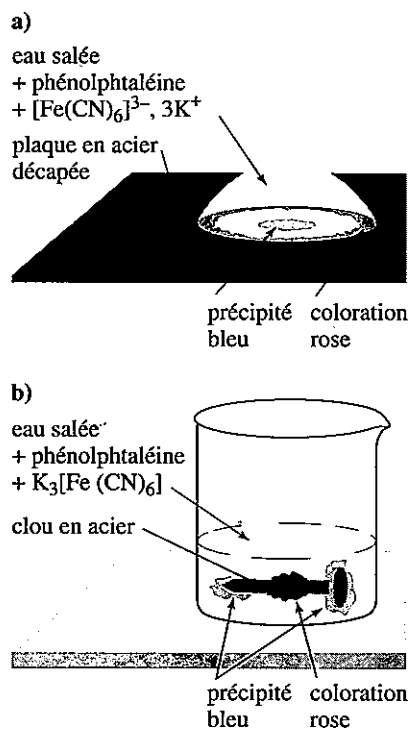
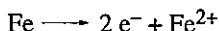
■ Expériences

Préparons une solution aqueuse contenant environ 25 g.L^{-1} de chlorure de sodium (eau de mer artificielle) et 1 g.L^{-1} d'hexacyanoferrate (III) de potassium ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3 \text{ K}^+$). Les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ peuvent mettre en évidence les ions Fe^{2+} en donnant un précipité bleu, le *bleu de Turnbull* $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Ajoutons enfin quelques mL d'une solution de phénolphthaléine et 10 g.L^{-1} d'agar-agar pour rendre le mélange moins fluide. Chauffons ce mélange.

Sur une plaque d'acier, préalablement dégraissée et décapée, posons une grosse goutte de la solution précédente. Par ailleurs, au fond d'un bécher, disposons un clou dégraissé et recouvrons-le avec la solution. Examinons le résultat une vingtaine de minutes après (doc. 30).

■ Interprétation des expériences

Les deux expériences présentées montrent que la corrosion du fer s'accompagne de la formation, en des endroits différents, d'ions Fe^{2+} et OH^- . Les ions fer (II) proviennent évidemment de l'oxydation du fer selon la demi-équation :

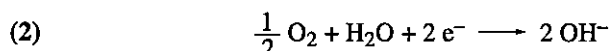
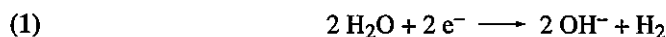


Doc. 30. Un précipité bleu indique la formation d'ions Fe^{2+} , c'est-à-dire l'oxydation du fer, tandis que la coloration rose met en évidence les ions OH^- formés.

a) L'expérience, dite de la goutte d'Evans, montre que les ions Fe^{2+} et OH^- se forment dans des régions différentes, respectivement situées au centre et à la périphérie de la goutte.

b) L'oxydation du fer se produit à la tête et à l'extrémité du clou tandis que les ions hydroxyde OH^- apparaissent dans sa partie centrale.

Les ions hydroxyde peuvent provenir soit de la réduction de l'eau selon (1), soit de celle du dioxygène dissous selon (2) :



cette deuxième réaction prédominant dès que la quantité de dioxygène est suffisante.

Les électrons mis en jeu passent de la zone d'oxydation du fer à la zone de réduction du dioxygène en se déplaçant à l'intérieur de la pièce métallique (doc. 31), tandis qu'un déplacement d'ions vient fermer le circuit des charges électriques.

La présence initiale d'ions Na^+ et Cl^- dans la solution en contact avec le métal rend cette solution plus conductrice, ce qui accélère la corrosion du métal.

Les deux expériences montrent donc que **l'oxydation du fer et la réduction du dioxygène ont lieu simultanément, mais dans des zones différentes.**

Cette situation est semblable à celle qui caractérise les générateurs électrochimiques : les réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction s'y déroulent en des lieux différents, les charges circulant sous la forme d'électrons dans les électrodes et les fils de jonction, et sous la forme d'ions dans les solutions et le pont de jonction.

Par analogie, on appelle *micropile*, le dispositif responsable de la corrosion dans un cas semblable :

La corrosion qui fait intervenir des micropiles est dite électrochimique, car, contrairement à une réaction chimique, elle se produit sans transfert direct des électrons du réducteur vers l'oxydant.

- La région correspondant au pôle positif de la micropile, la cathode, est celle où se déroule la réduction.
- La région correspondant au pôle négatif de la micropile, l'anode, est celle où se déroule l'oxydation.

5.4. Facteurs favorisant la corrosion différentielle

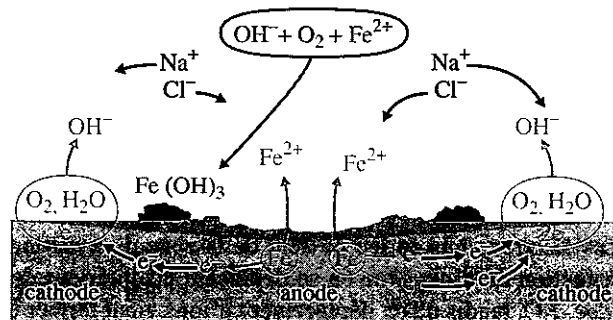
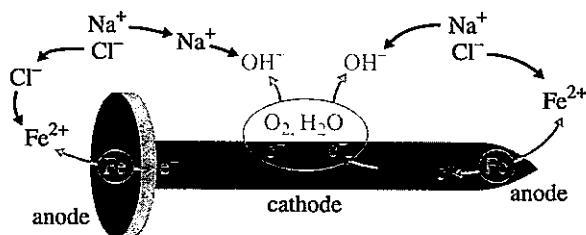
■ Interprétation des expériences

• Dans le cas du clou, les régions anodiques, où le métal est oxydé, sont la tête et la pointe du clou. Par rapport au reste du clou, ces deux zones ont été soumises à des contraintes mécaniques supplémentaires dues à l'écrouissage, ce qui les a rendues plus sensibles à la corrosion.

• Dans le cas de la goutte, l'anode est située en son centre, la cathode à sa périphérie. Or, la plaque métallique est homogène sur toute la surface de la goutte. Ce qui distingue les zones anodique et cathodique ne réside donc pas dans le métal, mais dans la solution à son contact ; la région périphérique de la goutte offre à l'atmosphère une surface de contact plus grande que sa région centrale. Le dioxygène s'y dissout donc plus facilement.

C'est le gradient de concentration en dioxygène qui détermine la nature électrochimique des différentes zones de la goutte : **la région cathodique est celle où la concentration en dioxygène dissous est la plus forte, la zone anodique celle où cette concentration est la plus faible.** La réaction qui se produit tend à faire disparaître cette différence (doc. 32).





Doc. 31. Réactions électrochimiques ($\rightarrow$) et circulation des porteurs de charge ($\rightarrow$) au cours de la corrosion du clou.

Doc. 32. Réactions électrochimiques ($\rightarrow$) et chimiques ($\rightarrow$) dans l'expérience de la goutte d'Evans.

La formation d'un anneau de rouille entre les zones anodique et cathodique s'effectue en deux étapes : les ions Fe^{2+} et OH^- , qui migrent en sens inverse, se rencontrent dans la zone intermédiaire pour donner un précipité d'hydroxyde de fer (II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Celui-ci est ensuite rapidement oxydé par le dioxygène dissous en hydroxyde de fer (III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de couleur rouille.

■ Généralisation

Toutes les causes d'hétérogénéité du système interviennent :

- contact entre deux métaux différents ou gradient de composition dans le cas d'un alliage ;
- gradient de composition de la solution, notamment teneur en dioxygène dissous ;
- gradient de température ;
- surface relative des anodes et des cathodes. Une grande cathode associée à une petite anode conduit à une densité de courant anodique très élevée et donc à une corrosion localisée, par piqûres par exemple.

6 Méthodes de protection

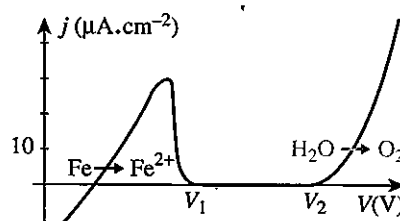
6.1. Retour sur le phénomène de passivité

Certains métaux peuvent, en présence d'un oxydant, former à leur surface un film d'oxyde fin, adhérent et continu. Ils sont pratiquement inertes même dans des milieux agressifs comme le milieu marin. C'est le cas du chrome, de l'aluminium, du titane, ... Ils sont utilisés dans la pratique, soit purs, soit sous forme d'alliages. Cette propriété est mise en œuvre pour la protection de l'acier (doc. 33).

L'acier ordinaire est un alliage de fer et de carbone contenant de 0,15 % à 0,85 % (en masse) de carbone ; la présence de carbone améliore beaucoup les propriétés mécaniques du fer sans pour autant réduire sa vulnérabilité à la corrosion.

En revanche, si l'on ajoute du chrome au fer, l'alliage obtenu résiste beaucoup mieux à la corrosion. Dès que le pourcentage massique en chrome dépasse 12 % environ, on obtient de l'**acier inoxydable**.

En général, les aciers inoxydables contiennent, en plus du chrome, des métaux comme le nickel ou le molybdène ; le chrome et le nickel coûtant cher, les aciers inoxydables sont réservés à des usages particuliers. 85 % de l'acier utilisé est donc de l'acier ordinaire qu'il est nécessaire de protéger contre la corrosion.



Doc. 33. Mise en évidence de la passivation d'un acier grâce à la courbe intensité-potentiel.

Une électrode en acier à 17 % de chrome est plongée dans l'acide sulfurique H_2SO_4 à 5 mol . L⁻¹. Le pic de la courbe correspond à la formation du film d'oxyde, puis j décroît brusquement pour devenir très faible quand le film est formé. L'alliage est passivé au-dessus du potentiel V_1 . Pour le potentiel V_2 , apparaît le dégagement de dioxygène caractéristique de l'oxydation de l'eau.

6.2. Traitements de surface

La corrosion étant provoquée par le contact du métal avec l'air ou avec une solution, on évite ce contact en revêtant la surface métallique d'une couche imperméable. Il existe plusieurs traitements protecteurs de ce type :

- L'application d'un revêtement non métallique : émail, peinture, vernis, film de matière plastique, ...
- Le dépôt d'une couche d'un autre métal, résistant mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé, soit par électrolyse (*chromage, nickelage, argenture, zingage, ...*), soit par immersion dans un bain de métal fondu (*galvanisation*).
- La formation d'une couche superficielle protectrice grâce à une réaction chimique : en plongeant une pièce d'acier dans une solution chaude contenant des ions phosphate ou de l'acide phosphorique, H_3PO_4 , on provoque l'apparition d'une couche de phosphate de fer imperméable. Cette opération, la *parkérisation*, est utilisée dans l'industrie automobile pour protéger les carrosseries.

Remarque : Dans le cas de l'aluminium, une couche superficielle d'oxyde se forme spontanément. Cependant, afin de renforcer la protection de l'aluminium, on provoque la croissance de la couche d'oxyde par anodisation, c'est-à-dire, au cours d'une électrolyse où la pièce d'aluminium joue le rôle d'anode. L'aluminium anodisé est de plus en plus utilisé dans la construction.

► Pour s'entraîner : ex. 12 et 15.

6.3. Défauts ponctuels du revêtement

Il arrive que la couche protectrice présente quelques défauts ponctuels, soit que le revêtement n'ait pu adhérer parfaitement au fer, soit qu'un choc ait provoqué une destruction locale de cette couche. Le fer se trouve donc à nouveau au contact du milieu corrosif. Pourtant, sa corrosion n'est pas certaine :

- Lorsque le revêtement est non métallique, il ne peut participer à des réactions électrochimiques. Aux endroits où celui-ci a disparu, le fer est donc attaqué, comme en l'absence de protection.
- Lorsque le revêtement est métallique, une micropile se forme dans la zone où le fer a été mis à nu. Si le métal de couverture est moins réducteur que le fer (c'est le cas du nickel, du chrome, de l'étain, ...), ce dernier joue le rôle d'anode et subit une corrosion accélérée (doc. 34a). En revanche, si le métal de couverture est plus réducteur que le fer (c'est le cas du zinc), le fer joue le rôle de cathode et reste inattaqué (doc. 34b).

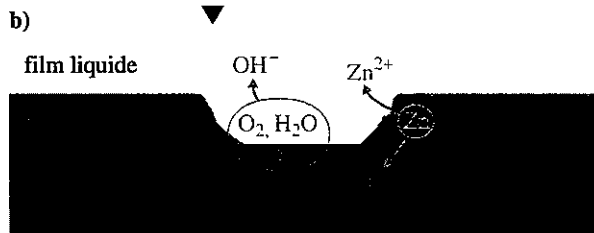
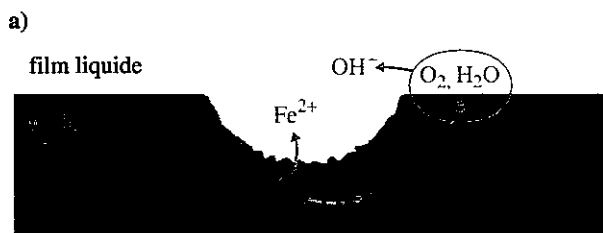
Conclusion :

Si le revêtement protecteur est constitué d'un métal plus réducteur que le fer, celui-ci est protégé, même si la couche n'est pas parfaitement imperméable. La protection est assurée tant que la couche n'est pas totalement détruite. Dans tous les autres cas, les défauts du revêtement protecteur sont autant de centres de corrosion du fer.

Doc. 34. Réactions électrochimiques autour d'un défaut de la couche métallique protectrice.

a) Lorsque le fer est moins noble (plus réducteur) que le métal protecteur, celui-ci devient, en présence d'un défaut de la couche protectrice, un auxiliaire de la corrosion.

b) Lorsque le fer est plus noble (moins réducteur) que le métal protecteur, ce dernier « se sacrifie » pour protéger le fer.



6.4. Mise en œuvre du zinc pour la protection de l'acier

Près de 40 % de la production française de zinc est utilisée pour lutter contre la corrosion.

6.4.1. Dépôt d'une couche de zinc

Bien que le zinc ($E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$) soit plus réducteur que le fer ($E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$), le zinc résiste mieux à la corrosion atmosphérique car il se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate de zinc, adhérente et imperméable, qui protège le métal d'une attaque approfondie. De plus, comme cela a été mentionné au *paragraphe* 6.3., la présence de fissures dans la couche de zinc ne fait pas disparaître la protection de l'acier, d'autant plus que les produits d'oxydation du zinc provoquent souvent le colmatage des fissures.

Le dépôt d'une couche de zinc peut être effectué de plusieurs manières dont les deux principales sont la *galvanisation* et l'*électrozingage* :

■ Galvanisation

La *galvanisation* consiste à recouvrir l'acier d'une couche de zinc en le plongeant dans un bain de zinc fondu. Cette méthode, utilisée depuis le milieu du XIX^e siècle, repose sur la différence des températures de fusion du zinc ($\theta_{\text{fus}} = 419 \text{ °C}$) et du fer ($\theta_{\text{fus}} = 1535 \text{ °C}$). Avant l'immersion, la pièce en acier a été dégraissée, décapée, préchauffée, ...

La température du bain de zinc, voisine de 450 °C , est suffisante pour que les deux métaux diffusent l'un dans l'autre en formant plusieurs couches d'alliages.

■ Electrozingage

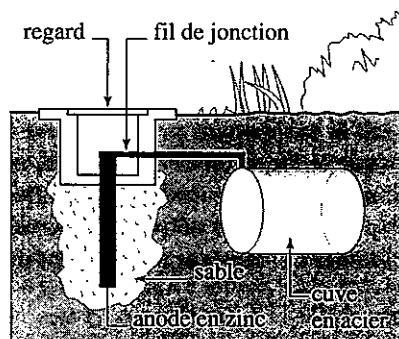
Dans cette méthode, de plus en plus employée, le dépôt de zinc est électrolytique. La pièce à zinguer joue le rôle de cathode. Le bain électrolytique est une solution concentrée de zinc (II), en général sous forme complexée, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ou $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, et l'anode est en zinc très pur. La teneur en zinc (II) du bain est maintenue constante par *dissolution* de l'anode. Afin d'obtenir un dépôt adhérent et bien cristallisé, on opère avec des densités de courant de l'ordre de quelques centaines d'ampères par m^2 . L'épaisseur du dépôt est en général comprise entre 5 et $10 \mu\text{m}$.

6.4.2. Protection par anode sacrificielle

Dans une micropile, le fer est corrodé là où il joue le rôle d'une anode fournissant les électrons nécessaires à la réduction des agents de corrosion, tels que le dioxygène. Pour le protéger, on constitue un circuit électrique dans lequel il joue désormais le rôle de cathode ; le fer reçoit alors un courant d'électrons, de sorte que le dioxygène est réduit à son contact sans que lui-même soit attaqué. Il suffit, pour cela, de le relier à un métal plus réducteur que lui qui subit l'oxydation à sa place. Ce métal constitue une anode qui se corrode peu à peu : c'est une anode *sacrificielle*.

Ainsi, les coques en acier des navires ou les conduites enterrées sont protégées par des électrodes de zinc convenablement disposées (*doc. 35*).

Remarque : Il est possible de réaliser la protection du fer en l'incluant dans un circuit où le sens du courant est imposé par un générateur électrique extérieur, le pôle $\ominus$ de ce générateur étant relié au fer. Mais cette méthode est beaucoup moins souple que l'utilisation d'anodes sacrificielles.



Doc. 35. Protection d'une cuve souterraine au moyen d'une anode sacrificielle.

L'anode en zinc doit être placée sur un lit de sable, poreux, ce qui permet l'élimination des ions Zn^{2+} .

■ L'intensité traversant une électrode est proportionnelle à la vitesse des processus électrochimiques s'y déroulant. En comptant positivement l'intensité entrant dans la solution, I est positive si l'électrode est le siège d'une oxydation ; I est négative si elle est le siège d'une réduction.

L'intensité I du courant dépend des facteurs cinétiques suivants : concentrations des espèces dissoutes c_i , température T , nature de l'électrode, aire S et état de l'interface électrode-solution et potentiel V de l'électrode. On peut, en général, mettre I sous la forme :

$$I = k(T, V, S) \cdot f(c_i)$$

Les courbes représentant les variations de I en fonction de V , à T et c_i bloquées, sont appelées *courbe intensité-potentiel* du couple Ox/Red pour l'électrode considérée.

■ Si l'électrode est abandonnée à elle-même, elle prend un état d'équilibre électrique : le courant global I qui la traverse est alors nul et le potentiel qu'elle prend par rapport à l'E.S.H. est caractéristique de son état d'équilibre.

V est alors, par définition, le potentiel rédox du couple $E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}$ calculable par la formule de Nernst :

$$(V)_{I=0} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}$$

Si le courant I est non nul, V n'est plus égal au potentiel d'équilibre du couple Ox_1/Red_1 .

Selon l'allure des courbes intensité-potentiel, on peut distinguer deux types de systèmes électrochimiques (*couple rédox et électrode*) :

- **Systèmes rapides** : Dès que V est différent de $E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}$, l'intensité I qui traverse l'électrode est importante (positive si $(V - E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1})$ est positif, négative dans le cas contraire).

- **Systèmes lents** : Il existe une plage de $(V - E_{\text{Ox}/\text{Red}})$ pour laquelle l'intensité I reste quasi nulle.

Pour obtenir une intensité I_M , il faut porter l'électrode au potentiel V_M tel que :

$$V_M = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} + \eta(I_M)$$

où $\eta(I_M)$ est la surtension pour l'intensité I_M .

Par convention, la surtension anodique η_a est positive, tandis que la surtension cathodique η_c est négative.

■ L'utilisation des courbes intensité-potentiel pour interpréter une réaction d'oxydoréduction nécessite de prendre en compte les courbes intensité-potentiel de deux systèmes, soit deux couples rédox, l'un, noté (1), subissant une réduction, l'autre, noté (2), subissant une oxydation. La vitesse des échanges électroniques entre ces deux couples rédox se visualisent à partir des courbes $I = f(V)$ grâce à la condition traduisant le caractère conservatif de la charge :

$$I_{a2} = -I_{c1}$$

■ L'ÉLECTROLYSE

- **Un électrolyseur** est un système constitué par un générateur et deux électrodes plongeant dans une solution conductrice. Sous l'influence du générateur, qui impose le sens du courant, une oxydation a lieu à l'anode et une réduction à la cathode. L'électrolyse est une réaction *non naturelle* et endoénergétique : elle ne se produit que grâce à l'énergie fournie par le générateur.

- **Loi de Faraday** : La charge traversant un électrolyseur est proportionnelle aux quantités de matière mises en jeu aux électrodes.

- Pour qu'il y ait électrolyse, il est nécessaire que la d.d.p. U_{AC} soit supérieure ou égale à une tension de seuil telle qu'une réaction électrochimique soit thermodynamiquement possible sur chacune des électrodes :

- V_A doit être supérieur au potentiel d'équilibre du couple de plus bas potentiel rédox présent à l'anode ;

- V_C doit être inférieur au potentiel d'équilibre du couple de plus haut potentiel rédox présent à la cathode.

À l'anode, trois réactions d'oxydation peuvent avoir lieu : l'oxydation d'espèces dissoutes, l'oxydation des molécules d'eau et l'oxydation du matériau constituant l'électrode. À la cathode, deux réactions de réduction peuvent se dérouler : la réduction d'espèces dissoutes et la réduction des molécules d'eau.

Les courbes intensité-potential permettent de visualiser les facteurs cinétiques et thermodynamiques qui interviennent dans la relation entre la tension U_{AC} et l'intensité I d'une part, et dans le choix des réactions se produisant aux électrodes d'autre part.

$$U_{AC}(I) = \underbrace{(E_2 - E_1)}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_A - \eta_C)(I)}_{\text{cinétique}} + \underbrace{R \cdot I}_{\text{ohmique}}$$

- Le bilan de l'électrolyse d'une solution acide de sulfate de zinc est :



La réaction cathodique est sous contrôle cinétique. À l'anode, la cinétique n'intervient que pour augmenter la tension de seuil d'oxydation, mais elle ne modifie pas la nature du réactif qui subit cette oxydation.

■ LA CORROSION

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. Elle est dite *sèche*, lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution, et *humide*, dans le cas contraire.

On peut définir, sur le diagramme E -pH d'un élément métallique, trois domaines : d'*immunité* où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible ; de *corrosion* où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible ; de *passivité* où une attaque du métal est thermodynamiquement possible, mais où une couche d'oxyde imperméable rend cette attaque infiniment lente.

La corrosion qui fait intervenir des *micropiles*, est dite *électrochimique*, car, contrairement à une réaction chimique, elle se produit *sans transfert direct* des électrons du réducteur vers l'oxydant. Toutes les causes d'hétérogénéité du système interviennent pour favoriser la corrosion : contact entre deux métaux différents ou gradient de composition dans le cas d'un alliage ; gradient de composition de la solution, notamment teneur en dioxygène dissous ; gradient de température ; surface relative des anodes et des cathodes.

■ Méthodes de protection contre la corrosion :

- **Passivation** : C'est la protection de certains métaux ou alliages par formation d'un film d'oxyde fin, adhérent et continu (cas du chrome Cr, de l'aluminium Al, du titane Ti et des aciers inoxydables).

- **Traitements de surface** : Ils évitent le contact avec le milieu corrosif en revêtant la surface métallique d'une couche imperméable (revêtement non métallique ; dépôt d'une couche d'un autre métal, résistant mieux à la corrosion). Le dépôt de zinc peut être réalisé, soit par *électrozingage*, soit par *galvanisation* (immersion dans un bain de zinc fondu).

- **Anode sacrificielle** : Le métal M à protéger est relié à un métal plus réducteur que lui et qui subit l'oxydation à sa place. Ce métal constitue une anode *sacrificielle*.

Exercices

Sauf mention expresse du contraire :

$$T = 298 \text{ K et } 2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

Les valeurs de potentiel nécessaires sont à prendre dans le tableau donné en annexe 1, lorsqu'elles ne sont pas fournies.

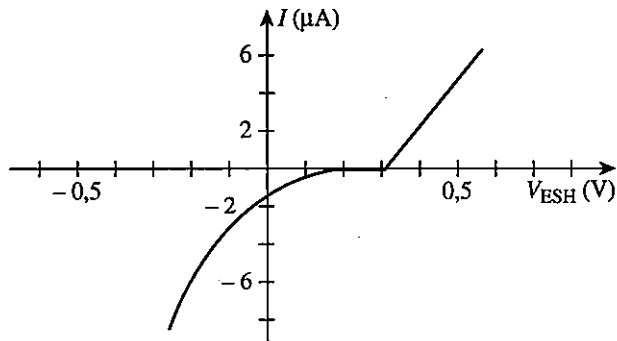
APPLICATIONS DIRECTES DU COURS

1 Courbe $I = f(V)$ pour le couple Cu^{2+}/Cu

1) Le document ci-dessous fournit la courbe $I = f(V)$ pour une électrode de cuivre au contact d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Préciser les réactions électrochimiques mises en jeu.

2) Commenter la position des courbes pour $I = 0$. Pour $I \neq 0$, la tension de chaque électrode est différente de la tension d'équilibre. Définir la surtension anodique η_a et la surtension cathodique η_c .

3) Si l'on augmente la tension, on voit apparaître un palier sur l'une des branches. Compléter qualitativement le diagramme et expliquer l'origine de ce palier.



2 Courbes $I = f(V)$ pour une électrode de zinc

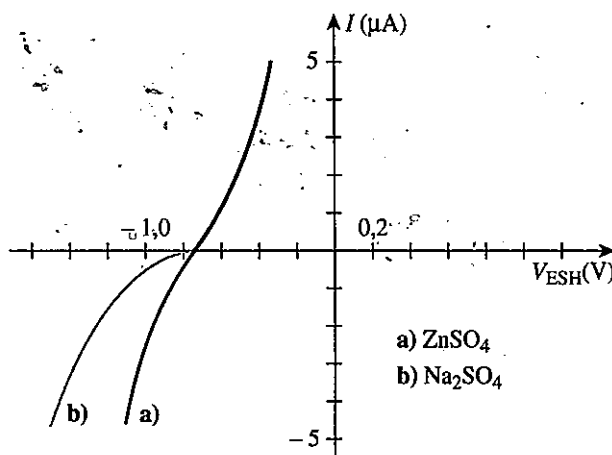
Le document ci-dessous fournit les courbes $I = f(V)$ pour une électrode de zinc au contact d'une solution de sulfate de zinc ZnSO_4 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis d'une solution de sulfate de sodium de même concentration. Leur pH est voisin de 5.

1) Écrire et classer toutes les réactions cathodiques et anodiques envisageables dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus. Pour les couples faisant intervenir des espèces de concentration inconnue, utiliser les potentiels standard apparents.

2) Préciser, en justifiant, les réactions auxquelles correspondent les différentes parties des deux courbes.

3) Si l'on augmente la tension, on voit apparaître un palier sur l'une des branches. Compléter qualitativement le diagramme et expliquer l'origine de ce palier.

Rappel : En solution aqueuse, les ions HSO_4^- et SO_4^{2-} ne sont pas électroactifs pour la réduction.



3 Courbes $I = f(V)$ pour une électrode de plomb

Le document ci-dessous représente l'allure d'une courbe intensité-potentiel enregistrée avec une électrode de plomb comme électrode de travail et, comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH} \approx 0$).

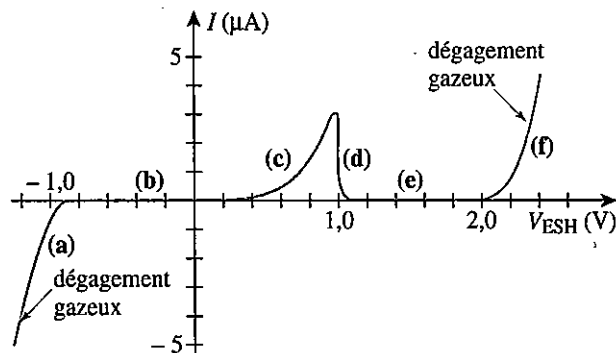
1) Écrire et classer toutes les réactions cathodiques et anodiques envisageables dans les conditions ci-dessus.

2) Préciser, en justifiant, les réactions auxquelles correspondent vraisemblablement les différentes parties de la courbe.

3) En déduire que l'emploi de l'électrode de plomb comme anode inattaquable est rendu possible grâce à une passivation du métal dont on précisera la nature.

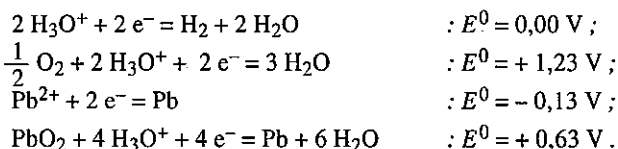
4) Donner un ordre de grandeur des surtensions du dioxygène d'une part, du dihydrogène d'autre part, sur le plomb métal. Celles-ci sont-elles constantes ?

Rappel : HSO_4^- et SO_4^{2-} ne sont pas électroactifs pour la réduction.



Exercices

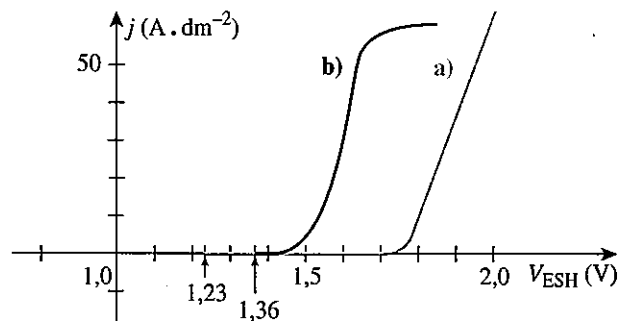
Données (potentiels standard d'oxydoréduction) :



4 Réactions concurrentes et courbes $I = f(V)$

Il arrive que plusieurs réactions électrochimiques soient en compétition au niveau d'une même électrode. Le document ci-dessous représente l'allure des courbes $j(V)$ enregistrées avec une électrode de platine comme électrode de travail et, comme électrolyte : a) une solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b) une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1) Écrire les réactions anodiques réalisées dans les conditions expérimentales ci-dessus.
- 2) Donner un ordre de grandeur des surtensions du dioxygène d'une part, du dichlore d'autre part sur le platine métal. Celles-ci sont-elles constantes ?
- 3) Compléter la courbe $j(V)$ pour la solution d'acide chlorhydrique quand V varie jusqu'à 2 V.



5 * Cémentation du cuivre par le fer

- 1) Rappeler la définition d'une réaction de cémentation. Écrire l'équation-bilan de la réaction de cémentation du cuivre par le fer. Calculer sa constante d'équilibre à 25°C .
- 2) Déterminer la consommation massique théorique de fer par kg de cuivre.
- 3) En pratique, les solutions traitées par cémentation sont des solutions diluées de sulfate de cuivre ($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'élément cuivre) de pH voisin de 3. Représenter qualitativement les courbes intensité-potentiel quand 1 % puis 99 % du cuivre ont été réduits, les systèmes étant supposés rapides.
- 4) La consommation massique réelle de fer est comprise entre 1,2 et 2,6 kg de fer par kg de cuivre. Utiliser les diagrammes potentiel-pH du fer et du cuivre en solution donnés au chapitre 8 pour mettre en évidence les réactions parasites. L'aération de la solution est-elle un facteur favorable ?

6 Électrolyse à anode soluble

On considère un électrolyseur dont les deux électrodes en cuivre plongent dans une solution de sulfate de cuivre (II) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dont le pH est voisin de 5.

- 1) Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes ?
- 2) En utilisant la courbe $I = f(V)$ pour une électrode de cuivre de l'exercice 1 et les courbes présentées dans le cours, étudier la cinétique des réactions précédentes.
- 3) Quelle est la tension minimale qu'il faut appliquer pour observer l'électrolyse ? Comment varie la concentration en ions cuivre (II) dans la solution ?

7 Passivation du métal aluminium

Au contact de l'air, le métal aluminium se couvre spontanément d'une couche d'oxyde d'aluminium (III) qui le protège d'une attaque ultérieure. Pour améliorer cette protection, on provoque la croissance de la couche d'oxyde par électrolyse.

- 1) Quelle est la formule de l'oxyde d'aluminium (III) ? En déduire l'équation de la réaction électrochimique d'obtention de l'oxyde.
- 2) Pour réaliser l'opération, on immerge, dans une solution concentrée d'acide sulfurique, la plaque d'aluminium et une électrode inattaquable, puis on applique une d.d.p. suffisante pour maintenir une densité de courant de $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Quelle est l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue après 10 min d'électrolyse ?
- 3) On lit dans un manuel : « Avec une densité de courant de $150 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, la couche d'oxyde atteint $10 \mu\text{m}$ en 30 min. » Ce résultat est-il en accord avec l'étude théorique précédente ? Sinon quelle explication peut-on proposer ?

Données : La masse volumique de l'oxyde d'aluminium (III) est de $3,16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

8 Purification du cuivre par anode soluble

Le cuivre obtenu à partir du minerai contient des impuretés : fer, plomb, antimoine, argent, nickel, or, ... dans des proportions variables selon l'origine du minerai. Afin de comprendre le principe de l'électroaffinage, on considère en tant qu'anode une plaque de cuivre contenant comme impuretés du nickel et de l'argent, et en tant que cathode une plaque de cuivre pur. Le bain est constitué par une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'acide sulfurique à $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1.a) Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes ?
- b) Tracer approximativement les courbes $I = f(V)$ pour les réactions électrochimiques du a).

2) Décrire les phénomènes observés quand on fait croître ($V_A - V_C$) à partir de 0 V. Quelle est la tension minimale qu'il faut appliquer pour observer l'électrolyse ? Comment varie la concentration en ions cuivre (II) dans la solution ?

3) Que deviennent, au cours de cette opération, les éléments nickel et argent ? Montrer que, si la ddp appliquée reste inférieure à une certaine valeur, on peut réaliser ainsi une purification du cuivre. Où recueille-t-on le cuivre purifié ?

4) Pour une densité de courant de $210 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de 0,05 V et de -0,10 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 0,10 V. Sachant que le rendement faradique est de 0,95, déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour raffiner 1 kg de cuivre.

9 Obtention de l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Les ions dichromate peuvent être obtenus par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de sulfate de chrome (III) et d'acide sulfurique entre des électrodes inattaquables.

1) Indiquer le sens de déplacement des différents porteurs de charge dans la solution.

2) À quelle électrode sont obtenus les ions dichromate au cours de l'électrolyse ? Écrire l'équation de la réaction électrochimique correspondante. Est-ce la seule réaction envisageable à cette électrode ?

3) Montrer, en utilisant les résultats des questions précédentes, que l'utilisation de solutions concentrées et l'agitation du bain sont indispensables, pour obtenir un bon rendement en ions dichromate.

4) Quelle sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler à l'autre électrode ? En pratique, on observe un dégagement gazeux : identifier la réaction correspondante.

5) Interpréter l'ensemble des opérations en représentant, de manière qualitative, les courbes $I(V)$ des différents couples mis en jeu.

Données : $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$.

10 Conditions de la production du cuivre par électrolyse

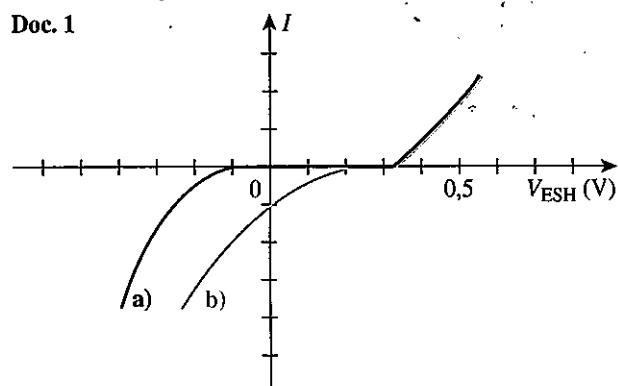
La solution de sulfate de cuivre CuSO_4 et d'acide sulfurique, obtenue par lessivage du minerai, subit, après purification, une électrolyse pour laquelle les anodes sont en plomb et les cathodes en cuivre.

1) Le document 1 ci-après représente la courbe intensité-potentiel obtenue avec une électrode de cuivre comme électrode de travail et une solution molaire d'acide sulfurique comme électrolyte (courbe a), et celle obtenue avec la même électrode et une solution molaire de sulfate de cuivre (courbe b). Identifier les réactions électrochimiques mises en jeu.

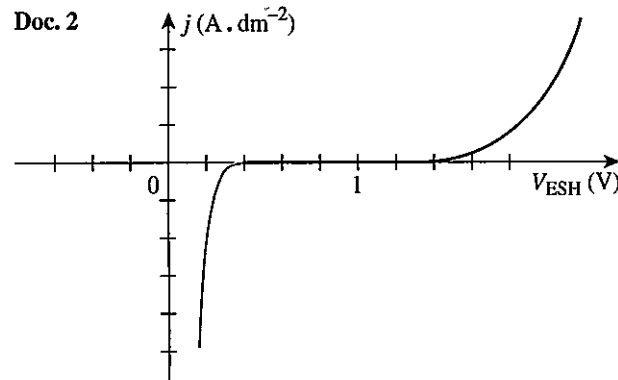
2) Le document 2 représente une courbe intensité-potentiel enregistrée au cours de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'acide sulfurique ($\text{pH} = 0$), avec une cathode en cuivre et une anode en plomb passivé. Commenter brièvement cette figure et l'utiliser pour prévoir les résultats de l'électrolyse.

3) Déterminer la valeur théorique de $(V_A - V_C)_{I=0}$. Pour une densité de courant de $130 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de 0,60 V et de -0,05 V tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 0,90 V. Sachant que le rendement faradique est voisin de 0,85, déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour déposer 1 kg de cuivre.

Doc. 1



Doc. 2



UTILISATION DES ACQUIS

11 * Diagramme E-pH de l'aluminium

On considère uniquement les espèces Al^{3+} ; AlO_2^- ; Al_2O_3 , $3 \text{ H}_2\text{O}$ (hydrargillite) et le métal Al lui-même.

1) Donner l'expression de la solubilité apparente s_{Al} de l'aluminium (III), définie comme la somme, dans une solution saturée en oxyde hydraté d'aluminium, des concentrations de toutes les espèces solubles en fonction de la concentration des ions H_3O^+ . Tracer la courbe $\log(s_{\text{Al}}/c^\circ) = f(\text{pH})$.

Exercices

2) Soit une solution acide ($\text{pH} = 1$) d'ions Al^{3+} à la concentration $C_{\text{tra}} = 1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On augmente le pH de cette solution par addition d'une solution concentrée de soude (on négligera la dilution). Dans quel intervalle de pH observera-t-on la présence de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$?

3) Écrire les équations des demi-réactions d'oxydation de l'aluminium en fonction du pH de la solution et donner les expressions correspondantes du potentiel d'équilibre.

4) En utilisant les résultats précédents, établir le diagramme potentiel-pH de l'aluminium pour des espèces dissoutes à la concentration $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (échelle = 1 cm pour 0,2 V et 1 cm pour 1 unité de pH).

5) En admettant que l'hydrargillite forme un film protecteur imperméable et adhérent, justifier le fait que l'aluminium ne peut, thermodynamiquement, être attaqué (en l'absence d'agent complexant) que par des solutions aqueuses suffisamment acides ou alcalines. Écrire les équations des réactions correspondantes. Préciser sur le diagramme les domaines de passivité, d'immunité et de corrosion.

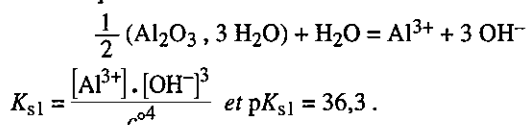
Données à 25 °C :

• Al^{3+}/Al : $E^0 = -1,67 \text{ V}$.

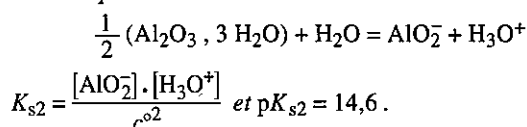
• Produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14,0$.

• Produits de solubilité :

Pour l'équilibre :



Pour l'équilibre :



(D'après Chimie Centre, 1989.)

12* Anodisation de l'aluminium

L'anodisation de l'aluminium est une opération qui, par le moyen d'un processus électrolytique, substitue à la couche d'alumine qui recouvre naturellement l'aluminium, une couche d'alumine environ 300 fois plus épaisse (donc plus résistante à l'abrasion), facile à colorer (ce qui a un grand intérêt pour le bâtiment, la décoration, etc.).

1) Principe de l'anodisation

On remplit une cuve avec de l'eau rendue conductrice par addition d'un sel indifférent puis, dans cet électrolyte, on dispose deux électrodes inattaquables que l'on relie aux pôles d'une source de courant continu. On observe un dégagement gazeux à chacune des électrodes.

a) Quels sont les produits obtenus par électrolyse à l'anode et à la cathode ?

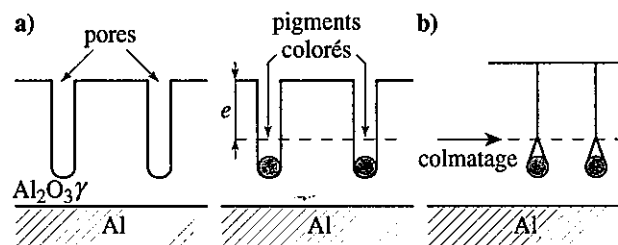
b) Si, maintenant, on remplace l'anode inattaquable par une anode en aluminium, on n'observe plus de dégagement gazeux à l'anode, mais la formation d'une couche d'alumine anhydre ($\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$). Après fermeture du circuit électrique, l'intensité du courant d'électrolyse diminue rapidement et s'annule au bout de quelques instants. Comment peut-on expliquer simplement ce phénomène ?

c) L'anodisation est effectuée le plus souvent en milieu acide sulfurique. En présence de quels phénomènes antagonistes se trouve-t-on alors ? À quels résultats peut-on parvenir suivant les conditions d'électrolyse ?

2) Structure de la couche d'alumine : coloration et colmatage

La couche d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ obtenue en milieu acide sulfurique a une structure poreuse (cf. doc. a ci-dessous).

L'existence de pores est avantageuse car elle permet la coloration de la couche d'alumine qui est, naturellement, transparente et incolore en raison de sa faible épaisseur (10 à 20 μm). Pour cela, il suffit de déposer au fond des pores des pigments colorés puis de colmater l'entrée des pores pour assurer une bonne stabilité à l'ensemble (cf. doc. b ci-dessous).



Représentation schématique de la couche d'alumine formée par anodisation (a) et principe de sa coloration (b).

a), Sachant que l'on a environ $8 \cdot 10^{14}$ pores $\cdot \text{m}^{-2}$ et que les pores peuvent être grossièrement assimilés à des cylindres ayant un diamètre de 12 nm, calculer la porosité P de la partie externe d'épaisseur e de la couche d'alumine après anodisation ($P = \text{volume occupé par les pores dans la fraction de couche} / \text{volume total de la fraction de couche}$).

b) Quel traitement simple et peu onéreux peut-on imaginer en vue de réaliser le colmatage des pores ?

Un tel traitement demandera-t-il beaucoup de temps et permettra-t-il d'obtenir un colmatage partiel ou total des pores ?

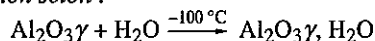
• Masses volumiques ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) :

alumine anhydre ($\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$) : $3,7 \cdot 10^3$;

böhmite ($\text{Al}_2\text{O}_3\gamma, \text{H}_2\text{O}$) : $3,01 \cdot 10^3$;

• Autres propriétés de l'alumine :

– Hydratation selon :



Dans ces conditions, la vitesse de transformation en épaisseur est de $5 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

(D'après Chimie Centre, 1989.)

13 Réaction du magnésium

1) Une lame de magnésium, décapée, est plongée dans une eau désaérée. Montrer que le système peut être le siège d'une réaction. Calculer sa constante d'équilibre en tenant compte des espèces majoritaires dans ces conditions.

2.a) En réalité, aucune réaction n'est perceptible.

b) On répète l'opération en remplaçant l'eau par une solution d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: on observe alors un faible dégagement gazeux.

c) On touche alors la lame de magnésium avec une lame de fer et l'on observe un abondant dégagement gazeux sur la lame de fer.

Interpréter cette série d'observations en représentant les courbes intensité-potentiel des différents systèmes. Préciser la circulation des porteurs de charge dans l'expérience (c).

3) Dédire de ce qui précède une application du magnésium à la lutte contre la corrosion.

14 *Diagramme E-pH simplifié du nickel

Le diagramme E-pH du nickel sera tracé pour $C_{\text{tra}} = 1,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$, en considérant les espèces suivantes :

- solides : nickel Ni ; oxydes NiO_2 , Ni_3O_4 ; hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$;
- ions solubles : Ni^{2+} , HNiO_2^- .

A - Tracé du diagramme

1.a) Déterminer l'intervalle de pH pour lequel l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est présent.

b) Déterminer le potentiel d'une électrode de nickel plongée dans une solution d'ions Ni^{2+} à $1,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

c) Calculer le potentiel standard du couple $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$. Donner l'équation de la droite séparant les domaines de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et Ni.

d) Calculer le potentiel standard du couple $\text{HNiO}_2^-/\text{Ni}$. Donner l'équation de la droite séparant les domaines HNiO_2^- et Ni.

2) En utilisant les résultats précédents, tracer le diagramme E-pH du nickel :

• On se limitera :

- au domaine de $\text{pH} > -1$ et $\text{pH} < 15$ (1 cm par unité pH) ;
- au domaine de $E > -0,9 \text{ V}$ et $E < +1,9 \text{ V}$ (1 cm pour 0,1 V).

• Il n'est pas indispensable de calculer les potentiels standard de tous les couples envisagés, mais on précisera :

a) toutes les demi-équations rédox et les pentes des droites correspondantes ;

b) les coordonnées (pH, E) de tous les points « triples ».

On ne conservera que les espèces stables et on indiquera, dans chaque domaine, l'espèce prépondérante.

3) Porter, sur ce diagramme, les droites correspondant aux couples rédox de l'eau.

B - Utilisation du diagramme

1.a) On introduit du nickel dans une solution acide ($\text{pH} = 1$). Que se passe-t-il ?

b) On introduit du nickel dans une solution basique ($\text{pH} = 13$). Que se passe-t-il ?

c) Selon Pourbaix et de Zoubov, le nickel est un métal « légèrement noble ». Que penser de cette proposition ?

2) On a observé qu'une électrode de nickel maintenue au potentiel E(V) et plongée dans une solution de pH donné :

a) était attaquée si :

$E = +0,2 \text{ V}$ et $\text{pH} = 3$;

$E = +0,4 \text{ V}$ et $\text{pH} = 6$;

b) n'était pas attaquée si :

$E = -0,6 \text{ V}$ et $\text{pH} = 6$;

$E = -0,2 \text{ V}$ et $\text{pH} = 10$;

$E = +0,4 \text{ V}$ et $\text{pH} = 12$;

$E = +1,0 \text{ V}$ et $\text{pH} = 8$.

Interpréter ces résultats. Préciser sur le diagramme les domaines de passivité, d'immunité et de corrosion.

Données et remarques à 25°C :

• Les manipulations sont effectuées sous la pression de 1,0 bar.

• Potentiels standard des couples rédox :

Ni^{2+}/Ni : $E^0 = -0,25 \text{ V}$; $\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}$: $E^0 = +1,59 \text{ V}$;

$\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{Ni}^{2+}$: $E^0 = +1,98 \text{ V}$.

• $\text{Ni}(\text{OH})_2$ solide est susceptible de se dissoudre selon :

$\text{Ni}(\text{OH})_2 = \text{Ni}^{2+} + 2 \text{OH}^-$, avec $\text{p}K_{s1} = 15,8$;

$\text{Ni}(\text{OH})_2 = \text{HNiO}_2^- + \text{H}^+$, avec $\text{p}K_{s2} = 18,2$.

(D'après E.N.S.I. Chimie, 1989.)

15 *Utilisation de l'hydrazine

1) Donner les formules de Lewis des molécules d'ammoniac (NH_3) et d'hydrazine (N_2H_4). Quels sont les degrés d'oxydation de l'azote dans ces molécules ? En déduire les propriétés oxydoréductrices de ces deux substances.

2) L'hydrazine est une dibase liquide, soluble dans l'eau.

a) Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces en fonction du pH.

b) Écrire les réactions d'oxydation en diazote dans les différents domaines de prédominance. En déduire, dans chaque domaine, l'expression du potentiel standard apparent E^* correspondant, en fonction du pH (les valeurs de E^* sont établies pour $P(\text{N}_2) = 1 \text{ bar}$ et une concentration de l'espèce prédominant dans chaque domaine de pH égale à 1 mol.L^{-1}).

Exercices

c) À l'aide des résultats précédents, tracer le diagramme $E^* = f(\text{pH})$ de l'hydrazine en précisant les espèces majoritaires dans chaque région du diagramme. Ajouter la droite $E^* = f(\text{pH})$ correspondant au potentiel apparent d'oxydation de l'eau.

3) Dans les eaux des circuits de chaudière, une des principales causes de corrosion des canalisations et des réservoirs en acier est la présence de dioxygène dissous dans l'eau. Un des remèdes utilisés consiste à ajouter un peu d'hydrazine dans l'eau du circuit de la chaudière avant de le fermer.

a) Expliquer la validité de cette méthode et la justifier.

b) La solubilité du dioxygène dans l'eau est donnée par la loi de Henry : $P(\text{O}_2) = k \cdot x(\text{O}_2)$, où $P(\text{O}_2)$ représente la pression partielle du dioxygène, $x(\text{O}_2)$ sa fraction molaire et k une constante égale à $4,34 \cdot 10^4$ bar à 298 K. Déterminer la masse de dioxygène dissous dans 100 litres d'eau à 25 °C et abandonnés, à cette température, à l'air à la pression atmosphérique.

c) Dédurre le volume d'hydrazine liquide minimum nécessaire pour traiter efficacement les 100 litres d'eau avant de les introduire dans le circuit.

Données à 298 K :

• Masses volumiques à 298 K :

$\text{H}_2\text{O}(\ell) : \rho = 1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\text{N}_2\text{H}_4(\ell) : \rho = 1,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

• Propriétés acido-basiques de l'hydrazine en solution aqueuse :

$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}/\text{N}_2\text{H}_5^+ : \text{p}K_{a2} = 0,3$; $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{N}_2\text{H}_4 : \text{p}K_{a1} = 7,9$.

• Potentiels standard :

$\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+ : E^0 = -0,20 \text{ V}$ (extrapolée à $\text{pH} = 0$).

(D'après E.S.E.M. Orléans, 1993.)

15** Préparation du difluor

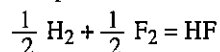
Le difluor est produit par électrolyse du fluorure d'hydrogène anhydre additionné de fluorure de potassium (la composition de cet électrolyte liquide est voisine de 2 HF. KF). La température est comprise entre 80 °C et 100 °C. Les anodes sont en carbone et les cathodes en acier spécial.

1) Écrire les demi-équations rédox à l'anode et à la cathode, puis la réaction globale de décomposition de HF. Exprimer en fonction des potentiels chimiques des espèces mises en jeu, l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction de décomposition d'une mole de HF.

2) L'atmosphère qui surmonte chaque compartiment de la cellule d'électrolyse comporte, outre le gaz dégagé (difluor ou dihydrogène suivant le compartiment), de la vapeur de HF en équilibre avec l'électrolyte.

a) Écrire la condition d'équilibre liquide-vapeur relative à HF.

b) En déduire l'expression de $\Delta_r G$ en fonction de la température T , des pressions partielles p_{H_2} , p_{F_2} , p_{HF} , des gaz présents, ainsi que de $\Delta_f G^0(\text{HF})$, enthalpie libre standard de formation de HF gazeux à partir de ses éléments selon :



3) Sachant que, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\Delta_f G^0(\text{HF}) = -270,90 - 6,49 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 300)$$

pour $300 < T < 600 \text{ K}$ et que la pression de vapeur de HF en équilibre avec l'électrolyte vaut $p_{\text{HF}} = 4,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ à 85 °C, calculer, à cette température, la tension thermodynamique de décomposition de HF, notée $E_{358}(\text{HF})$. On admettra que, dans chaque compartiment, les gaz se dégagent sous une pression totale P égale à $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

4) Pourquoi doit-on ajouter du fluorure de potassium dans l'électrolyte ?

5) Expliquer pourquoi la préparation du difluor par électrolyse d'une solution aqueuse de fluorure de potassium n'est pas possible.

Donnée : En solution aqueuse, $E^0(\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-) = +2,87 \text{ V}$.

(D'après Polytechnique M', 1989.)

17* Préparation du métal manganèse

La préparation du métal manganèse se fait par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium. Le pH est voisin de 5.

1.a) Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes ?

b) Quelles sont, du seul point de vue thermodynamique, les réactions les plus faciles ? Quelle tension minimale faut-il appliquer pour observer l'électrolyse correspondante ?

2) Interpréter, grâce aux surtensions, la possibilité d'obtention cathodique du manganèse. Déterminer la valeur théorique de $(V_a - V_c)_{I=0}$ pour cette réaction.

3) Pour une densité de courant de $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de 0,90 V et de -0,20 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 1,25 V. Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.

4.a) L'électrolyse a lieu avec une intensité de 35,0 kA. L'usine fonctionne 24 h sur 24 h. Quelle est la masse maximale de métal que l'on peut obtenir chaque jour ?

b) En réalité, la masse de métal obtenue n'est que de 530 kg. Interpréter cette observation et déterminer le rendement faradique de l'électrolyse. Représenter l'aspect des courbes $I(V)$ correspondantes.

c) Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour déposer 1 kg de manganèse.

18 * Accumulateur cadmium-nickel

On se propose d'étudier, du point de vue thermodynamique, le fonctionnement d'un accumulateur nickel-cadmium, assimilé à une pile électrochimique réversible.

1) On considère une solution à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Cd^{2+} .
a) Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$ à partir de cette solution.

b) Exprimer, en fonction du pH, le potentiel E_1 du couple $\text{Cd}(\text{II})/\text{Cd}(0)$.

c) Sur un diagramme, représenter les variations $E_1 = f(\text{pH})$ (échelle : 1 cm par unité de pH et 10 cm par volt).

2) On considère une solution à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} .

a) Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à partir de cette solution.

b) Exprimer, en fonction du pH, le potentiel E_2 correspondant aux couples $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$ ou $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$.

c) Sur le diagramme précédent, représenter les variations $E_2 = f(\text{pH})$.

Un accumulateur nickel-cadmium est constitué d'une électrode de cadmium (électrode 1), d'une solution aqueuse de potasse concentrée et d'une électrode métallique inerte, recouverte d'un dépôt de Ni_2O_3 (électrode 2).

3.a) Quelle est la borne positive de l'accumulateur ? Écrire les réactions d'électrodes et la réaction globale qui se produisent lorsque l'accumulateur débite.

b) Montrer que la f.é.m. est indépendante de la concentration en électrolyte et calculer sa valeur à 25°C .

c) Placer, sur un même diagramme intensité-potentiel, les courbes correspondant aux deux électrodes. Comparer la tension de fonctionnement et la f.é.m. Commenter.

4.a) Comment recharge-t-on un tel accumulateur ? Quelles réactions se produisent ? En utilisant les courbes $I(V)$, comparer la f.é.m. et la d.d.p. nécessaire pour obtenir une intensité I .

b) Sachant que l'accumulateur est scellé, existe-t-il une limite de tension à imposer lors de la recharge ? Pourquoi ?

Données :

• Potentiels standard des couples rédox $E^0(\text{V})$:

Ni^{2+}/Ni : $-0,25$; $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$: $+1,74$;

Cd^{2+}/Cd : $-0,40$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $+1,23$.

• Produits de solubilité :

$\text{Cd}(\text{OH})_2$: $K_{s1} = 10^{-14}$; $\text{Ni}(\text{OH})_2$: $K_{s2} = 10^{-16}$;

(D'après Chimie Nord, 1989.)

19 * Approche expérimentale de la corrosion du fer

On demande de faire le schéma des manipulations indiquées et de répondre brièvement et de façon précise aux questions.

On utilise une solution A qui est une solution à 3 % (en masse) de chlorure de sodium NaCl qui contient en outre un peu

d'hexacyanoferrate (III) de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et quelques gouttes de solution de phénolphaléine.

1) Dans un bécher contenant la solution A, on introduit deux tiges : une tige de fer 1 et une tige de cuivre 2 qui sont reliées à un voltmètre de grande résistance interne. On constate :

• l'existence d'une différence de potentiel d'environ 210 mV, la tige 2 étant le pôle positif de la pile ;

• l'apparition de petites bulles et d'une coloration rose au voisinage de la tige 2 ; l'apparition d'une coloration bleue au voisinage de la tige 1.

Déduire de ces faits les équations-bilans des réactions qui se produisent sur les tiges métalliques. Quelle serait la tige qui disparaîtrait ? Par oxydation ou réduction ? L'attaque est-elle plus rapide si les deux tiges sont reliées ou séparées ? Si la solution contient ou ne contient pas de chlorure de sodium ?

2) Deux béchers séparés, 1 et 2, contiennent tous deux la solution A. On relie les solutions par un pont salin (papier filtre imbibé d'une solution de chlorure de sodium par exemple).

Dans chaque bécher est plongée une tige de fer ; les deux tiges sont reliées à un voltmètre de grande résistance interne. Dans le bécher 1, on fait barboter du dioxygène O_2 ; on constate alors l'apparition d'une différence de potentiel (environ 1 540 mV), le pôle positif étant la tige plongée dans le bécher 1. Si on cesse de faire barboter le dioxygène, la différence de potentiel diminue et s'annule assez rapidement.

Écrire les équations-bilans des réactions se produisant sur chaque tige dans les béchers 1 et 2 ; quelles sont les colorations éventuelles qui apparaissent dans les béchers 1 et 2 ?

Énoncer la proposition, apparemment paradoxale, décrivant le phénomène se produisant sur chaque tige.

3.a) On plonge une plaque de fer dans la solution conductrice A. On fait barboter dans la solution, au voisinage d'une extrémité de la plaque, un courant de dioxygène O_2 . Quelle(s) coloration(s) observe-t-on ? Quelle partie de la plaque sera oxydée ?

b) On place, sur une plaque de fer parfaitement polie, une grosse goutte (diamètre 2 cm) de la solution.

On observe, au bout de quelques minutes, des colorations. Décrire la goutte en justifiant les colorations.

4) Une plaque de fer (par exemple la coque d'un navire) est partiellement immergée dans l'eau de la mer.

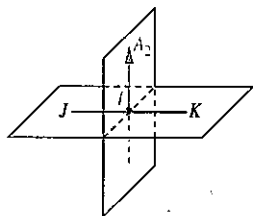
En quel endroit de la coque l'attaque du métal se produira-t-elle ?

Certaines parties métalliques en laiton (que l'on assimilera à du cuivre) sont fixées sur la coque.

Quelle influence ces plaques peuvent-elles avoir sur la corrosion de la coque ? Que se passerait-il si on soudait, sur la coque, des masses de zinc ?

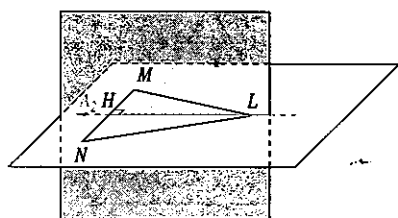
(D'après E.N.I.T.R.T.S. Strasbourg, 1989.)

1.1.



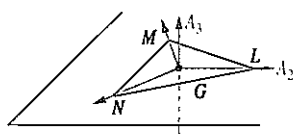
Segment JK

- 1 axe A_2 (médiatrice de JK) ;
- 1 plan de symétrie (médiateur de JK) ;
- 1 centre de symétrie I.



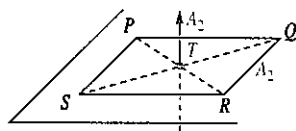
Triangle LMN isocèle en L

- 1 axe A_2 (hauteur LH) ;
- 1 miroir horizontal (plan LMN) ;
- 1 miroir vertical (plan médiateur de MN).



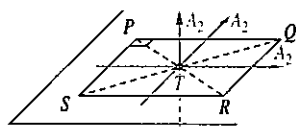
Triangle équilatéral LMN de centre G

- 1 axe A_3 vertical perpendiculaire au plan en G ;
- 3 axes A_2 passant par G et un sommet ;
- 3 plans verticaux (A_3 + l'un des A_2) ;
- 1 plan horizontal LMN.



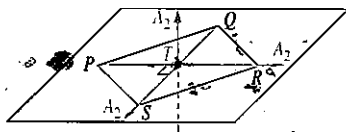
Parallélogramme PQRS

- 1 axe A_2 vertical passant par T (intersection diag.)
- 1 miroir perpendiculaire.



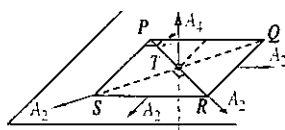
Rectangle PQRS

- 3 axes A_2 (normale en T au plan et les médiatrices des côtés) ;
- 3 plans (PQRS horizontal + 2 verticaux formés par normale et 1 médiatrice) ;
- 1 centre de symétrie T.



Losange PQRS

- 3 axes A_2 (normale en T au plan + les diagonales) ;
- 3 plans (PQRS horizontal + 2 verticaux formés par normale et 1 diagonale) ;
- 1 centre de symétrie T.

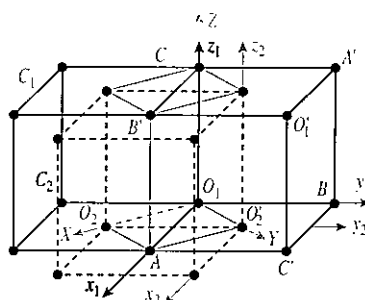


Carré PQRS

- ensemble des axes A_2 horizontaux et des plans de symétrie contenus dans losange et rectangle ;
- la normale est 1 axe A_4 et non A_2 .

1.2. 1) Dans le plan x_1Oy_1 , la plus courte distance entre O_1 et deux autres atomes non colinéaires est :

$$d_{\min} = O_1O_2 = O_1O_3 = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$



Référentiel de la maille simple :

- OX porté par O_1O_2 ;
- OY porté par O_1O_3 ;
- OZ porté par O_1C (les plus proches voisins).

2) Trièdre OXYZ trirectangle :

$$a_R = b_R = a_c \frac{\sqrt{2}}{2} ; c_R = a_c ;$$

$\Rightarrow R \equiv$ réseau quadratique P.

3) L'association de Q_1 et Q_2 ne modifie pas la répartition dans le plan xOy .

$\Rightarrow R' \equiv$ réseau quadratique P ; $a_{R'} = b_{R'} = a_q \frac{\sqrt{2}}{2} ; c_{R'} = c_q$.

$$1.3. \rho = \frac{M \cdot Z}{a \cdot b \cdot c \cdot N_A} \Rightarrow M = 301 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(valeur masse molaire réelle de $C_{17}H_{33}COONa$: $M = 304 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$1.4. \rho = \frac{M \cdot Z}{a^3 N_A} \Rightarrow Z = 7,91 ; Z = 8 \text{ motifs } O_2$$

$$1.5. \rho = \frac{M \cdot Z}{a^3 \cdot c \cdot N_A} \Rightarrow Z = 1,99 ; Z = 2 \Rightarrow \text{modes S ou I.}$$

1.6.

composé	$E_K = -\frac{K_K}{d^6}$ (kJ.mol ⁻¹)	$E_D = -\frac{K_D}{d^6}$ (kJ.mol ⁻¹)
Cl ₂	0	0
CH ₄	0	0
Ar	0	0
CO	-	-0,02
HI	-0,08	-0,45
HBr	-1,56	-1,15
HCl	-4,67	-1,68
NH ₃	-20,7	-2,13
H ₂ O	-46,7	-2,50

composé	$E_L = -\frac{K_L}{d^6}$ (kJ.mol ⁻¹)	E_{tot} (kJ.mol ⁻¹)	θ_{fus} (°C)
Cl ₂	-82,7	-82,7	-100
CH ₄	-28,8	-28,8	-183
Ar	-12,6	-12,6	-189
CO	-16,5	-16,5	-199
HI	-111	-112	-51
HBr	-50,0	-52,7	-88
HCl	-28,1	-34,5	-115
NH ₃	-16,3	-39,1	-78
H ₂ O	-8,15	-57,4	0

Corrélation très nette entre E_{tot} et θ_{fus} , sauf pour H₂O et (à un degré moindre) NH₃ $\Rightarrow$ liaison hydrogène.

1.7. 1) $Z = 4$.

$$2) \bullet \text{ Pour CO}_2 : \rho = \frac{M \cdot Z}{a^3 \cdot N_A} = 1,69 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} ;$$

$$\bullet \text{ pour N}_2\text{O} : \rho = \frac{M \cdot Z}{a^3 \cdot N_A} = 1,62 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} .$$

$$3. a) \text{ Pour CO}_2 : C = \frac{Z \cdot \left[\frac{4}{3} \pi \cdot R_c^3 + 2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R_o^3 \right]}{a^3} = 0,120 ;$$

$$\text{pour N}_2\text{O} : C = \frac{Z \cdot \left[2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R_N^3 + \frac{4}{3} \pi \cdot R_o^3 \right]}{a^3} = 0,115 .$$

b) Interactions intermoléculaires moins importantes dans N₂O, vu sa compacité plus faible.

$$1.8. 1) E_K = -\frac{2}{3} \cdot \frac{p^4}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{k_B \cdot T} \cdot \frac{1}{d^6} \cdot N_A$$

$$= -28,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$E_D = -2 \cdot \frac{\alpha \cdot p^2}{(4\pi \epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{d^6} \cdot N_A = -1,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$E_L = -\frac{3}{4} \cdot \frac{E_1 \cdot \alpha^2}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{d^6} \cdot N_A = -4,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

2) Il y a 2 liaisons hydrogène par molécule d'eau.

$$\Delta_{\text{sub}} H = -E_K - E_D - E_L - 2 E_H = 84,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

1.9. 1) Axe A_4 passant par 2 sommets opposés, axe A_3 par les centres de 2 faces opposées, axe A_2 par les milieux de 2 arêtes opposées.

Miroir m_4 formé par 4 sommets, miroir m_2 formé par 1 A_4 et 1 A_2 perpendiculaires.

2) $3A_4$; $4A_3$; $6A_2$; $3m_4$; $6m_2$; $1C$ = éléments de symétrie du cube.

1.10. 1) • Dans le triangle rectangle OAB :

$$OA \cdot OB = AB \cdot OH \Rightarrow OH = a \frac{\sqrt{2}}{2}$$

• dans le triangle rectangle OHC :

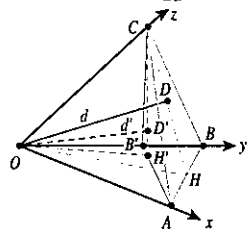
$$OH \cdot OC = HC \cdot OD \Rightarrow OD = d = \frac{a}{\sqrt{6}} = 165,3 \text{ pm}$$

$$OA = \frac{a}{h} \Rightarrow h = 1; OB = \frac{b}{k} \Rightarrow k = 1; OC = \frac{c}{l} \Rightarrow l = 2.$$

Il s'agit du plan de Miller (1 1 2).

$$2) \bullet \text{D'après (1.6)} : d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{6}} = 165,3 \text{ pm}.$$

$$3) \text{ Loi de Bragg } \Rightarrow \theta = \text{Arc sin } \frac{\lambda}{2d} = 12,39^\circ.$$



4) a) De même dans les triangles rectangles OAB' et OHC'

$$OA \cdot OB' = AB' \cdot OH' \Rightarrow OH' = \frac{2a}{\sqrt{29}}$$

$$OH' \cdot OC = H'C \cdot OD' \Rightarrow OD' = d' = \frac{2a}{\sqrt{45}} = 120,7 \text{ pm}$$

$OA \Rightarrow h' = 1; OB' \Rightarrow k' = \frac{5}{2}; OC' \Rightarrow l' = 2$. Les indices de Miller étant entiers, il s'agit du plan (2 5 4).

$$b) \text{ D'après (1.6)} : d' = m \frac{a}{\sqrt{h'^2 + k'^2 + l'^2}} = m \frac{a}{\sqrt{45}}.$$

D'où $m = 2$; ce qui correspond à une diffraction du second ordre pour la loi de Bragg.

$$1.11. 1) \text{ Ni}^{2+} : (8, 1/8) + (1, 1) = 2 \quad \Sigma_+ = 8$$

$$\text{K}^+ : (8, 1/4) + (2, 1) = 4$$

$$\text{F}^- : (16, 1/4) + (4, 1/2) + (2, 1) = 8 \Rightarrow \Sigma_- = 8.$$

2) 2 motifs : K_2NiF_4 .

$$3) a) d_{\text{K-Ni}} = R(\text{Ni}^{2+}) + R(\text{K}^+) + 2R(\text{F}^-) = 474 \text{ pm};$$

$$d_{\text{F-F}} = 2R(\text{F}^-) + 2R(\text{Ni}^{2+}) = 410 \text{ pm}.$$

$$b) c = 2d_{\text{K-Ni}} + d_{\text{F-F}} = 1358 \text{ pm}.$$

$$4) a) a = b = 2R(\text{Ni}^{2+}) + 2R(\text{F}^-) = 410 \text{ pm}.$$

b) Système quadratique; mode centré I.

$$5) \rho = \frac{M \cdot Z}{a^3 \cdot c \cdot N_A} = 3,10 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

1.12. 1) Centrer la face xOy d'un réseau revient à considérer la figure de l'exercice 2.

• Le mode *quadratique* S conduit à une maille *quadratique* P; il n'existe pas.

• Le mode *orthorhombique* S conduit à une maille P de symétrie *monoclinique* (diagonales d'un rectangle non perpendiculaires). Ce mode S existe.

2) • Centrer 1 paire de faces latérales d'une maille quadratique est impossible, car l'axe A_4 oblige à centrer l'autre paire.

• Le mode S est donc interdit pour le système quadratique.

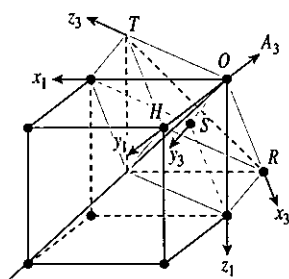
1.13. • Référentiel constitué par les axes issus de O et passant par les centres R, S et T de trois mailles voisines (doc. ci-dessous).

$$\bullet a_3 = b_3 = c_3 = a_1 \sqrt{3}/3.$$

• Triangle ORT isocèle $\Rightarrow \beta_3$ tel que :

$$\cos(\beta_3/2) = \frac{OH}{OT} = \frac{a/2}{a\sqrt{3}/2} = \sqrt{3}/3.$$

$$\Rightarrow \beta_3 (\gamma_3 = \alpha_3) = 2 \text{ arc cos } \sqrt{3}/3 = 109,47^\circ$$



$$2.1. 1) \rho = \frac{M \cdot Z}{a^3 \cdot N_A} \Rightarrow a_f = 405 \text{ pm}.$$

$$2) a_f = 2R \sqrt{2} \Rightarrow R = 143 \text{ pm}.$$

$$2.2. 1) a_h = 2R = 250 \text{ pm}; c_h = a \sqrt{\frac{8}{3}} = 408 \text{ pm}.$$

$$2) \rho_{\text{th}} = \frac{M \cdot Z}{a_h^3 \cdot c_h \cdot \sin \frac{2\pi}{3} \cdot N_A} = 8,86 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3},$$

accord à 0,5 % près.

$$2.3. 1) a_c \sqrt{3} = 4R \Rightarrow R = 178 \text{ pm}.$$

$$2) \rho = \frac{M \cdot Z}{a_c^3 \cdot N_A} = 11,1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3};$$

$$2.4. a_f = 2R \sqrt{2} = 385 \text{ pm};$$

$$M = \frac{\rho \cdot a_f^3 \cdot N_A}{Z} = 192 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ Il s'agit de l'iridium Ir.}$$

$$2.5. 1) \bullet \text{ Avec } \frac{c_h}{a_h} = \sqrt{\frac{8}{3}} \Rightarrow V = a_h^3 \sqrt{2};$$

$$\bullet \rho = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A} \Rightarrow a_h = 360 \text{ pm} \Rightarrow c_h = 588 \text{ pm}.$$

$$2) \text{ Voir cours } \S 2.1.3. : C = 0,74; \text{ Gd/Gd} = [12].$$

$$2.6. 1) \text{ Comparer } Z_{\text{th}} \text{ d'un mode de réseau à } Z_{\text{calc}} :$$

• mode simple P : $Z_{\text{th}} = 1; Z_{\text{calc}} = 1,33$: désaccord;

• mode centré I : $Z_{\text{th}} = 2; Z_{\text{calc}} = 2,04$: accord;

• mode faces centrées F : $Z_{\text{th}} = 4; Z_{\text{calc}} = 3,75$: désaccord.

$$2) \text{ Voir cours } \S 2.2.1. : C = 0,68; V/V = [8].$$

$$2.7. 1) \text{ Voir cours } \S 2.2.3. : \text{Ge/Ge} = [4]; Z = 8.$$

$$2) a_d \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} = 2R \Rightarrow R = 123 \text{ pm}.$$

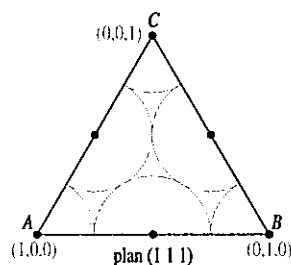
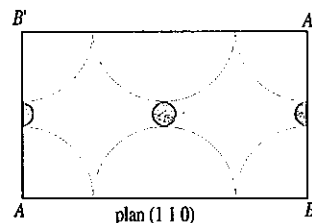
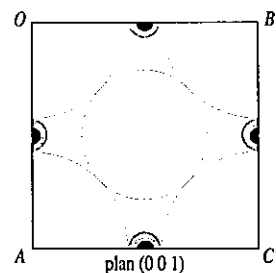
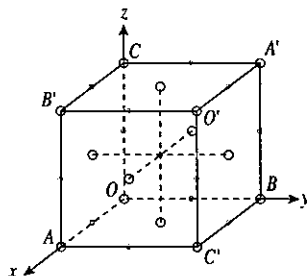
$$3) C = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a_d^3} = 0,34.$$

$$4) \rho = \frac{M \cdot Z}{a_d^3 \cdot N_A} = 5,32 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

$$2.8. 1) N_A = \frac{M \cdot Z}{a^3 \rho} = 6,06 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ (à 0,6 \% près)}.$$

$$2) \text{ Cf. équation VI. 7. } R = 134 \text{ pm}; r = 55,6 \text{ pm}.$$

$$3) C = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 + Z' \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a_f^3} = 0,787.$$



$$2.9. 1) \text{ Voir cours } \S 2.3.3. : 2R = a_d \frac{\sqrt{3}}{4} \Rightarrow R = 77,3 \text{ pm}.$$

$$2) \text{ Voir cours } \S 2.3.4.$$

$$a) 2R = a_g \frac{\sqrt{3}}{3} \Rightarrow a_g = 268 \text{ pm} \Rightarrow c_g = 728 \text{ pm}.$$

$$b) 2R' = a' \frac{\sqrt{3}}{3} \Rightarrow R' = 71,0 \text{ pm}.$$

$$c) Z = 4 \Rightarrow C' = 0,171.$$

$$2.10. 1) \text{ Voir cours } \S 3.2.1.;$$

$$\rho = \frac{M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot Z}{a^3 \cdot N_A} = 1,53 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

$$2) r = R(\text{NH}_4^+) = a \frac{\sqrt{3}}{2} - R = 148 \text{ pm}.$$

$$3) C = \frac{\frac{4}{3} \pi (R^3 + r^3)}{a^3} = 0,708.$$

$$2.11. 1) \text{ Voir cours } \S 3.2.2. \Rightarrow 4 \text{ motifs MO}.$$

$$2) R(\text{O}^{2-}) = \frac{1}{2} a_1 - R(\text{Mg}^{2+}) = 140 \text{ pm}.$$

Réseau des ions oxydes compact si :

$$a_1' = 2R(\text{O}^{2-}) \sqrt{2} = 396 \text{ pm}$$

$\Rightarrow a_1' < a_1$: réseau non compact.

$$3) a_2 = 2[R(\text{Co}^{2+}) + R(\text{O}^{2-})] = 436 \text{ pm}.$$

$$2.12. 1) \text{ Voir cours } \S 3.2.4. \Rightarrow 4 \text{ motifs MF}_2.$$

$$2) M = \frac{\rho a^3 N_A}{Z} = 175 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \text{le composé est BaF}_2.$$

$$3) a \frac{\sqrt{3}}{4} = R(\text{Ba}^{2+}) + R(\text{F}^-) \Rightarrow R(\text{Ba}^{2+}) = 132 \text{ pm}.$$

$$2.13. 1) \text{ Voir cours } \S 3.2.2. : a_\beta = 2[R(\text{NH}_4^+) + R(\text{Br}^-)]$$

$$\Rightarrow R(\text{Br}^-) = 195 \text{ pm}.$$

$$2) a_\alpha \sqrt{3} = 2[R(\text{NH}_4^+) + R(\text{Br}^-)] \Rightarrow a_\alpha = 398 \text{ pm}.$$

$$3) \rho = \frac{M \cdot Z}{a_\alpha^3 \cdot N_A} \Rightarrow a_\alpha' = 406 \text{ pm}.$$

2.14. Voir cours § 3.2.3.

1) $C/C = Si/Si = [12]$; $Si/C = C/Si = [4]$.

2) $a \frac{\sqrt{3}}{4} = R(Si) + R(C) \Rightarrow R(Si) = 111 \text{ pm}$.

Remarque : Comme $R(Si) > R(C)$, réseau à décrire en partant des atomes de Si.

3) $C = \frac{Z \left[\frac{4}{3} \pi R(Si)^3 + \frac{4}{3} \pi R(C)^3 \right]}{a^3} = 0,375$.

4) $\rho = \frac{MZ}{a^3 N_A} = 3,26 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

2.15. 1) $\frac{r}{R} = 0,741 \Rightarrow$ sites C occupés :

à 100 % $\Rightarrow$ type CsCl

à 50 % $\Rightarrow$ type CaF₂.

2) • Pour type CsCl : $a_1 \frac{\sqrt{3}}{2} = R + r \Rightarrow a_1 = 271 \text{ pm}$;

• pour type CaF₂ : $a_2 \frac{\sqrt{3}}{4} = R + r \Rightarrow a_2 = 543 \text{ pm}$.

3) CsCl : $Z_{th} = 1 \Rightarrow Z_{calc} = 0,50$: désaccord.

• CaF₂ : $Z_{th} = 4 \Rightarrow Z_{calc} = 4,00$: accord.

4) $M = 172 \Rightarrow C^{4+} = Ce^{4+} \Rightarrow$ oxyde CeO₂.

2.16. 1 • a) $\frac{c}{a} = 1,59 < 1,633 \Rightarrow$ ellipsoïdes aplatis selon Oz.

b) Cf. doc. 12 b : $d_1 = Of = a = 323 \text{ pm}$;

$d_2 = IQ = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} = 318 \text{ pm}$.

Coordinance [6 + 6] et non [12].

c) Si réseau compact : $C = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{V} = 0,74 \Rightarrow R' = 160 \text{ pm}$.

2 • a) Pour α : $R_\alpha = \frac{a}{2} = 148 \text{ pm}$;

• pour β : $R_\beta = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 139 \text{ pm}$.

b) Voir cours § 2.1.3.

Pour α : $Ti/Ti = [12]$; $C = 0,74$; $R_\alpha = 148 \text{ pm}$.

$\rho = 4,38 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Voir cours § 2.2.1.

Pour β : $Ti/Ti = [8]$; $C = 0,68$; $R_\beta = 135 \text{ pm}$.

$\rho = 4,77 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Diminution de R avec la coordiance et la compacité.

2.17. 1 • a) Pour Cu : $Z = 4,00 \Rightarrow$ mode F

$\Rightarrow R(Cu) = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 128 \text{ pm}$.

b) Pour Eu : $Z = 2,00 \Rightarrow$ mode I

$\Rightarrow R(Eu) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 198 \text{ pm}$.

2) Pour CuEu : $Z = 1,01 \Rightarrow$ mode P : composé AB à 1 motif par maille : type CsCl.

3) a) $d(Cu - Eu) = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 301 \text{ pm}$.

b) $R(Cu) + R(Eu) = 326 \text{ pm} > d(Cu - Eu)$: caractère covalent.

2.18. 1) Voir cours § 2.2.1 : $C = 0,68$; $Fe/Fe = [8]$.

2) $a_c \sqrt{3} = 4R \Rightarrow a_c = 289 \text{ pm}$;

$\rho_c = 7,71 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3) • Pour site C ou D :

4 liaisons longues $CA_2 = DB_1 = a \frac{\sqrt{2}}{2}$ } site octaédrique O'
2 liaisons courtes $CB_1 = DA_2 = \frac{a}{2}$

• Nombre de sites O' = 6 (3 de type C, 3 de type D).

• Pour site E : 4 distances égales $EA_1 = \frac{a\sqrt{5}}{4}$, côtés du tétraèdre non égaux : site tétraédrique T'.

Nombre de sites T' = 12 (4 positions par face).

4 • a) $X = FeC_3$ (avec $Z = 2$).

b) $r = R(\sqrt{2} - 1) = 51,8 \text{ pm}$.

c) $C =$ compacité théorique de $X = \frac{8\pi}{3a^3} [R^3 + 3r^3]$;

$C' = \frac{8\pi}{3a^3} (R^3 + x r^3)$. $C' =$ compacité de FeC_x ;

$Si C' = C \Rightarrow x \cdot r^3 = 3r^3 \Rightarrow x = 0,913 \Rightarrow Y = FeC_{0,913}$.

2.19. 1 a) Site O : $R + r_0 \leq 2R \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow r_0 \leq 66,2 \text{ pm}$;

Site T : $R + r_1 \leq 2R \frac{\sqrt{2}}{4} \Rightarrow r_1 \leq 36 \text{ pm}$.

b) Occupation attendue des sites O.

c) Occupation réelle des sites T $\Rightarrow$ 4 motifs ZrH_2 : structure type CaF₂.

2 • a) Structure ionique type CsCl.

b) Site octaédrique O' $\Rightarrow$ nombre de sites = 3. 1 motif $FeTiH_3$.

3 • a) Pour hydruure MH_x à Z motifs par maille :

$C_{va} = \frac{n_H}{V} = \frac{n_H}{V} \cdot \frac{M_H}{N_A} = \frac{Z \cdot x}{V} \cdot \frac{M_H}{N_A}$

b) • Pour ZrH_2 :

$C_{va} = \frac{4 \times 2}{(160 \sqrt{8} \cdot 10^{-12})^3} \times \frac{1,008 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 145 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

• Pour $FeTiH_3$: $C'_{va} = \frac{1 \times 3}{(298 \cdot 10^{-12})^3} \times \frac{1,008 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 190 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

c) Meilleur matériau : $FeTiH_3 \Rightarrow$ volume nécessaire : $V = 3,68 \text{ m}^3$

Avec 3 g d'hydrogène par mole ($M = 104,8 \text{ mol}^{-1}$), la masse correspondante serait : $m = 2,45 \cdot 10^4 \text{ kg}$.

2.20. 1) Voir cours § 3.1. 2)

composé	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
r/R	0,35	0,50	0,68	0,75	0,87
site M^+ prévisible	T	O	O	C	C
site réel	O	O	O	C	C

Pas d'explication rationnelle pour LiBr.

3 • a)

composé	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
r/M	0,69	0,47	0,36	0,30
site M^{n+} prévisible	O	O	T	T
site réel	T	O	O	T

Pas d'explication rationnelle pour Al₂O₃.

b) Pour Na₂O, l'électronutralité du réseau impose l'occupation de 2 fois plus de sites cationiques que d'anions. Seuls les sites T répondent à cette exigence.

2.21. 1) Voir cours § 3.2.4.

$\Rightarrow M^+/O^{2-} = F^+/Ca^{2+} = [4]$ et $O^{2-}/M^+ = Ca^{2+}/F^- = [8]$.

2) • Cf. doc. 23b $\Rightarrow$ sites O²⁻ à la place des ions Ca^{2+} . Les ions M^+ occupent tous les sites T.

3) Non. Il faut connaître le rayon de l'ion O²⁻ : $\Rightarrow a' = 2R(O^{2-})\sqrt{2}$

4) $a \frac{\sqrt{3}}{4} = R(M^+) + R(O^{2-}) \Rightarrow R(O^{2-}) = a \frac{\sqrt{3}}{4} - R(M^+)$.

5) Réseau compact si $a = a'$, non compact si $a' < a$.

composé	$R(O^{2-})$ (question 4)	a' (question 5)	réseau compact
Li ₂ O	132 pm	375 pm	non
Na ₂ O	144 pm	407 pm	non
K ₂ O	146 pm	414 pm	non
Rb ₂ O	146 pm	412 pm	non

3.1. 1) D'après la relation de Planck (cf. application 1) :

$$\lambda_B \text{ (en nm)} \approx \frac{1243}{E_{g,B}} \text{ (en eV)}$$

• matériaux totalement photoconducteurs :

InSb, Te, InAs, Ge, Si, GaAs, CdTe

• matériaux partiellement photoconducteurs :

matériau	CdSe	Se	GaP	CdS	ZnSe
λ_{max}	719	654	548	489	457

• matériaux non photoconducteurs : BN, C_{diamant}

2) Il faut comparer le nombre moyen d'électrons de valence de la matrice (4 pour tous) au nombre d'électrons de valence de l'élément dopant. D'où :

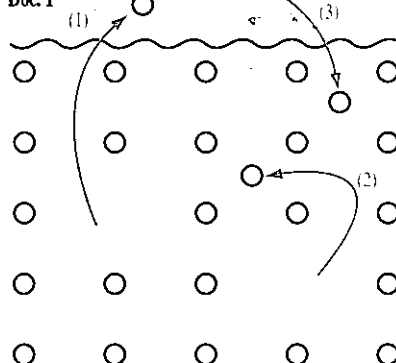
semi-conducteur intrinsèque pour b) et e) ; semi-conducteur extrinsèque de type n pour a) et f), de type p pour c) et d).

3) • C et Si éléments du haut de la colonne 14 ont des rayons atomiques faibles : coordiance réduite pour SiC.

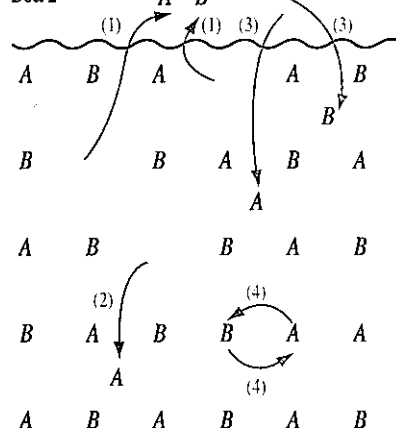
• Pb élément du bas de la colonne 14 a un rayon atomique important : coordiance élevée.

3.2. 1) a) Dans les alliages (doc. 1), existence de défauts de Schottky (1), de Frenkel (2) et d'anti-Schottky (3).

Doc. 1



Doc. 2



Dans les composés ioniques, de type AB (doc. 2) par exemple, existence de défauts de Schottky (1) et d'anti-Schottky (3) symétriques, de Frenkel (2) et d'échange (4).

b) • Dans les alliages : probabilité de présence décroissante dans le sens Schottky > Frenkel > anti-Schottky, à cause de la gêne stérique que provoque un atome, a fortiori issu de l'extérieur du réseau, se plaçant en position interstitielle.

• Dans les composés ioniques : probabilité décroissante, en général, dans le sens Schottky > Frenkel > anti-Schottky > échange, les répulsions coulombiennes entre ions de même signe se superposant à la gêne stérique précédente.

2) a) Vrai cf. § 2.2.3. : conservation de la masse et de la charge globale : $Ag_{Ag}^+ = Ag_1^+ + V_{Ag}^+$ (1)

b) $K_1 = \frac{a(Ag_1^+) \cdot a(V_{Ag}^+)}{a(Ag_{Ag}^+)} = [Ag_1^+]^2$

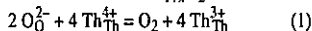
3.3. 1) a) Maille cubique à $Z=4$ motifs ; réseau cubique simple d'ions O^{2-} ($a_s = \frac{1}{2} \cdot a$) et occupation à 50 % des sites cubiques par les ions Th^{4+} (réseau c.f.c. avec $a_f = a$).

b) $a = \sqrt{\frac{M \cdot Z}{\rho \cdot N_A}} = 562,4 \text{ pm}$

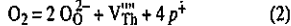
c) $a = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot (R_{Th^{4+}} + R_{O^{2-}}) = 558,9 \text{ pm}$

Avec $\frac{\Delta a}{a} < 1\%$, le modèle ionique est satisfait.

2) a) Excès de métal : formule $Th_{1+x}O_2$



• Défaut de non-métal : formule ThO_{2-y}

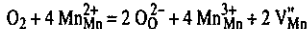


La formation de défauts de valence Th^{3+} est impossible, l'ion Th^{4+} étant isoélectronique de Rn.

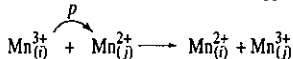
b) $a_{exp} < a_{Th}$, d'où formation de lacunes d'ions O^{2-} , ce qui provoque une contraction de la maille.

3.4. 1) Même comportement que NaCl (cf. § 3.3.1.), la coloration rouge résultant d'une absorption d'une radiation de $\lambda \approx 540 \text{ nm}$ (verte).

2) Création de lacunes de manganèse (cf. § 3.3.2.2.), puis de défauts de valence Mn^{3+} .



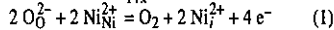
La conduction résulte du saut des trous (hopping) :



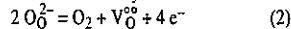
3) Les ions $Fe^{3+}(3d^5)$ créés par défauts de valence peuvent migrer en sites tétraédriques ($ESCC_T = ESCC_O = 0$). Dans le cas de Mn^{3+} , ceci est impossible ($ESCC_O < ESCC_T$).

3.5. 1) • Oxyde sous-stœchiométrique : $\frac{O}{Ni} < 1$

– par excès de nickel : $Ni_{1+x}O$



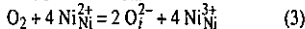
– par défauts d'oxygène : NiO_{1-y}



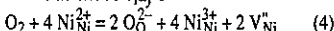
Les ions $Ni^{2+}(3d^8)$ ne peuvent induire des défauts de valence Ni_{Ni}^{3+} (3d⁹ ou 3d⁸4s¹).

• Oxyde sur-stœchiométrique : $\frac{O}{Ni} > 1$

– par excès d'oxygène : NiO_{1+y}



– par défaut de nickel : $Ni_{1-y}O$



2) a) NiO sous-stœchiométrique serait semi-conducteur de type n : impossible.

b) Mesure de la masse volumique, mais faible domaine.

c) Formule électronique : $[Ni_{2x}^{2+} Ni_{1-3x}^{3+} (V_{Ni})_x] O$

3.6. 1) $a = \sqrt{\frac{M \cdot Z}{\rho \cdot N_A}} = 540,4 \text{ pm}$

D'où :

$$d = R_1 + R_O = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 234 \text{ pm},$$

soit : $R_1 = R(Th^{4+}) = 94 \text{ pm}$.

2) a) • Solution solide d'insertion (S.S.I.) : UO_{2+y} avec $\frac{U}{O} = \frac{x}{2} = \frac{1}{2+y}$, soit $y = \frac{2-x}{x}$.

• Solution solide lacunaire (S.S.L.) : $U_{1-z}O_2$ avec

$$\frac{U}{O} = \frac{x}{2} = \frac{1-z}{2}, \text{ soit } z = 1-x.$$

b) • Pour S.S.I. : $\rho_1 = \frac{Z}{V \cdot N_A} \cdot [M_U + (2+y) \cdot M_O]$

soit : $\rho_1 = \frac{Z}{V \cdot N_A} \cdot [M_{UO_2} + y \cdot M_O]$

d'où : $\rho_1 = \rho_1 + k_1 \cdot \frac{2-2 \cdot x}{x}$ (avec $\rho_1 = \rho_{UO_2}$).

• Pour S.S.L. : $\rho_L = \frac{Z}{V \cdot N_A} \cdot [(1-z) \cdot M_U + 2 \cdot M_O]$

soit : $\rho_L = \frac{Z}{V \cdot N_A} \cdot [M_{UO_2} - z \cdot M_U]$

d'où : $\rho_L = \rho_1 - k_2 \cdot (1-x)$.

c) Quand x décroît à partir de 1, ρ_1 croît et ρ_L décroît à partir de ρ_1 . Comme $\rho_{0,9} > \rho_1$: S.S.I.

4) a) Avec un nombre d'oxydation moyen de $\frac{4}{x} \geq 4$ pour U, les défauts de valence sont des ions U^{6+} .

• Formule électronique du type : $U_a^{4+} U_b^{6+} O_2$ avec $a+b=x$; $4a+6b=4$, soit $U_{3x-2}^{4+} U_{2-2x}^{6+} O_2$.

b) $\bar{R} = \frac{a \cdot R_1 + b \cdot R_2}{a+b}$
 $= \frac{x \cdot (3 \cdot R_1 - 2 \cdot R_2) + 2 \cdot (R_2 - R_1)}{x}$ (1)

Avec $x=0,95$, la formule cristallographique est $UO_{2,105}$.

D'où : $a_{0,95} = \frac{\sqrt[3]{M(UO_{2,105}) \cdot Z}}{\rho_{0,95} \cdot N_A} = 537 \text{ pm}$

ce qui donne :

$$\bar{R} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_O = 92,5 \text{ pm} \quad (2)$$

Par comparaison de (1) et (2) :

$$R_2 = R(Th^{6+}) = 80 \text{ pm}$$

3.7. D'après la relation de Planck :

$$\lambda_{abs} = \frac{1243}{\Delta_{abs} E}$$

La couleur observée est la couleur complémentaire.

cristal	LiF	LiCl	LiBr	NaF	NaCl	NaBr
λ_{abs}	250	400	460	345	460	540
couleur vue	incolore	jaune-vert	jaune	jaune-vert	jaune	pourpre

cristal	KF	KCl	KBr	RbCl	RbBr	CsCl
λ_{abs}	460	565	620	620	690	620
couleur vue	jaune	violet	vert bleu	vert bleu	bleu vert	vert bleu

3.8. 1) Formule du motif :

• pour une S.S.I. : FeO_{1+i} avec $\frac{O}{Fe} = x = 1+i$

d'où : $i = x-1$ ($i \in [0,056 ; 0,195]$)

• pour une S.S.L. : $Fe_{1-x}O$ avec $\frac{O}{Fe} = x = \frac{1}{1-\ell}$

d'où : $\ell = \frac{x-1}{x}$ ($\ell \in [0,053 ; 0,163]$)

• pour une S.S.S. : $Fe_{1-x}O_{1+s}$ avec $\frac{O}{Fe} = x = \frac{1+s}{1-s}$

d'où : $s = \frac{x-1}{x+1}$ ($s \in [0,027 ; 0,089]$)

2) a) $a_f(FeO) = 2 \cdot [R(Fe^{2+}) + R(O^{2-})] = 428 \text{ pm}$;

pour S.S.I. : $\rho_i = \frac{Z}{a^3 \cdot N_A} \cdot [M(FeO_{1+i})] = 6089 + 1356 i$
 $= 4733 + 1356 \cdot x \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$

pour S.S.L. : $\rho_\ell = \frac{Z}{a^3 \cdot N_A} \cdot [M(Fe_{1-\ell}O)] = 6089 - 4733 \ell$
 $= 6089 - 4733 \cdot \frac{x-1}{x} \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$

pour S.S.S. : $\rho_s = \frac{Z}{a^3 \cdot N_A} \cdot [n(Fe_{1-s}O_{1+s})] = 6089 - 3377 s$
 $= 6089 - 3377 \cdot \frac{x-1}{x+1} \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$

b) Pour $x=1,15$, $\rho_i = 6292 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\rho_\ell = 5472 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\rho_s = 5853 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

c) $\rho_{exp} = \rho_i \Rightarrow$ S.S.I. résultat incorrect.

3) a) $a_i = 2 \cdot [R(Fe^{2+}) + (1+i) \cdot R(O^{2-})]$
 $= 428 + 280 \cdot i = 148 + 280 \cdot x \text{ (pm)}$

$$a_\ell = 2 \cdot [(1-\ell) \cdot R(Fe^{2+}) + R(O^{2-})]$$

$$= 428 - 148\ell = 428 - 148 \cdot \frac{x-1}{x} \text{ (pm)}$$

$$a_s = 2 \cdot [(1-s) \cdot R(Fe^{2+}) + (1+s) \cdot R(O^{2-})]$$

$$= 428 - 132s = 428 - 132 \cdot \frac{x-1}{x+1} \text{ (pm)}$$

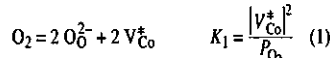
b) $a_i = 470 \text{ pm}$, d'où $\rho_i = 4752 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

$a_\ell = 409 \text{ pm}$, d'où $\rho_\ell = 6270 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

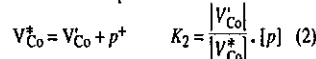
$a_s = 415 \text{ pm}$, d'où $\rho_s = 6239 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

c) FeO_x = solution solide lacunaire en fer : résultat correct.

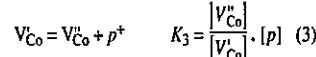
3.9. 1) • Formation de lacunes neutres :



• formation de lacunes simplement ionisées :



• formation de lacunes doublement ionisées :



2) Électronéutralité : $[p] = [V_{Co}^{2+}] + 2 \cdot [V_{Co}^{+}]$ (4)

Le report de (1), (2) et (3) dans (4) donne :

$$[p]^3 = K_1^{1/2} \cdot K_2 \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot ([p] + 2 \cdot K_3) \quad (5)$$

3) D'après la relation (III.5), $\sigma = k \cdot [p]$ où $[p]$ est la concentration en trous tirée de (5).

• Si $[p] \gg K_3$, soit d'après (3) si $[V_{Co}^{2+}] \gg [V_{Co}^{+}]$, d'où : $\sigma = k_1 \cdot P_{O_2}^{1/4}$ (6) pour lacunes simplement ionisées.

• Si $p \ll K_3$, $[V_{Co}^{2+}] \gg [V_{Co}^{+}]$, d'où : $\sigma = k_2 \cdot P_{O_2}^{1/6}$ (7) pour lacunes doublement ionisées.

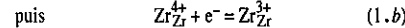
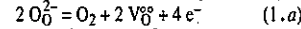
4) Dans (6) et (7), la conductivité est de la forme :

$$\ln \sigma = A + B \ln P_{O_2}$$

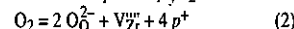
Pour CoO : $B = \frac{\ln \sigma_1 - \ln \sigma_2}{\ln P_{O_2,1} - \ln P_{O_2,2}} = 0,251$

D'où lacunes simplement ionisées V_{Co}^{2+} .

3.10. 1) a) • Zircon sous-stœchiométrique : ZrO_{2-x}



• Zircon sur-stœchiométrique : $Zr_{1-y}O_2$



(impossibilité de former Zr_{Zr}^{3+} par fixation d'un trou).

• $K_1 = [e]^4 \cdot [V_{Zr}^{4+}]^2 \cdot P_{O_2} = \frac{1}{4} \cdot [e]^6 \cdot P_{O_2}$. D'où : $[e] = k_1 \cdot (P_{O_2})^{-1/6}$ (3)

• $K_2 = \frac{[V_{Zr}^{4+}] \cdot [p]^4}{P_{O_2}} = \frac{1}{4} \cdot [p]^5 \cdot (P_{O_2})^{-1}$. D'où : $[p] = k_2 \cdot (P_{O_2})^{1/5}$ (4)

b) Pour ZrO_{2-x} , conduction due aux électrons, d'où type n.

Pour $Zr_{1-y}O_2$, conduction par trous, type p.

c) $\sigma = \mu_- [e] + \mu_+ [p] = a \cdot (P_{O_2})^{-1/6} + b \cdot (P_{O_2})^{1/5}$

2) a) Si $[e] \gg [p]$, $\sigma = a \cdot (P_{O_2})^{-1/6} \Rightarrow \ln \sigma = A - \frac{1}{6} \ln P_{O_2}$;
 si $[p] \gg [e]$, $\sigma = b \cdot (P_{O_2})^{1/5} \Rightarrow \ln \sigma = B + \frac{1}{5} \ln P_{O_2}$.
 D'où conduction de type n quand lorsque $\ln P_{O_2}$ croît,
 $\ln \sigma$ décroît, et de type p dans le cas contraire.

b) Lorsque la stœchiométrie existe : $[e] = [p]$.
 Elle correspond au minimum de la courbe $\ln \sigma = f(\ln P_{O_2})$,
 soit pour $P_{O_2} = 10^{-16}$ bar.

3.11. 1) Avec deux sites octaédriques par maille hexagonale compacte, le nombre de motifs FeS par maille élémentaire est $Z = 2$. D'où :

$$\rho_{FeS} = \frac{M \cdot Z}{a^2 \cdot c \cdot \sin \frac{2\pi}{3} \cdot N_A} = 4,97 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2) Avec $\frac{S}{Fe} = \frac{1}{u} \geq 1$, les pyrrhotites sont des sulfures sur-stœchiométriques, d'où insertion de soufre ou défaut de fer.

a) S.S.I. : FeS_{1+x} avec $u = \frac{1}{1+x}$, d'où $x = \frac{1-u}{u}$

$$\rho_L = \rho_{FeS} + k_1 \cdot \frac{1-u}{u} \quad (1)$$

b) S.S.L. : $Fe_{1-y}S$ avec $u = 1-y$, d'où $y = 1-u$

$$\rho_L = \rho_{FeS} - k_2 \cdot (1-u) \quad (2)$$

3) Si u décroît, ρ_L croît et ρ_L décroît.

Comme $\rho_{0,875} < \rho_{FeS}$, solution solide lacunaire de type $[Fe_{2x}^{3+} Fe_{1-3x}^{2+} (V_{Fe})_x] S$.

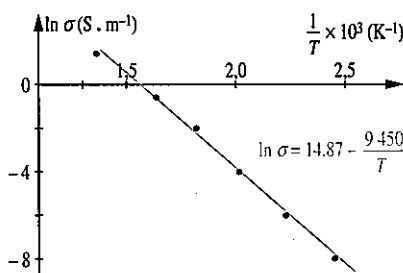
3.12. 1) a) $Ag_{Ag}^+ = Ag_{Ag}^+ + V_{Ag}^+$, avec $K = x \cdot y = x^2 = y^2$.

b) $\Delta_f G_F^\circ = -R \cdot T \ln x^2 \Rightarrow x = \exp \left(3,578 - \frac{6285}{T} \right)$.

c) Pour $T = 300 \text{ K}$: $x = y = 2,8 \cdot 10^{-8}$;

pour $T = 600 \text{ K}$: $x = y = 1,0 \cdot 10^{-3}$.

2) Il faut tracer $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$.



D'où $\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T} \right)$, avec : $\Delta E = 9450 \cdot k_B$

$$\Delta E = \frac{9450 \times 1,38 \cdot 10^{-23}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,815 \text{ eV (ou } 78,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

3) Défauts présents : V_{Ag}^+ (charge : -1), Ag_{Ag}^+ et Cd_{Ag}^{2+} (charge : +1).

• Constante de l'équilibre de Frenkel :

$$x \cdot y = K \quad (1)$$

• Électroneutralité de réseau : $[V_{Ag}^+] = [Ag_{Ag}^+] + [Cd_{Ag}^{2+}]$,
 d'où : $y = x + z$ (2)

De (1) et (2), il vient :

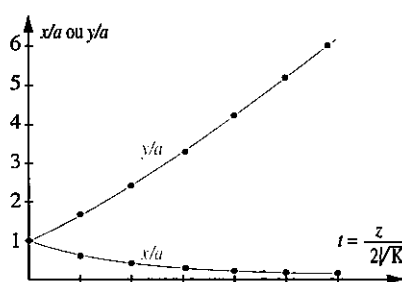
$$x \cdot (x+z) = K, \text{ d'où } x = -\frac{1}{2} \cdot z + \frac{1}{2} \sqrt{z^2 + 4 \cdot K} \quad (3.a)$$

$$y \cdot (y-z) = K, \text{ d'où } y = \frac{1}{2} \cdot z + \frac{1}{2} \sqrt{z^2 + 4 \cdot K} \quad (3.b)$$

À T fixé, K est constant, d'où la réécriture de (3) :

$$x = \left[-\frac{z}{2\sqrt{K}} + \sqrt{1 + \left(\frac{z}{2\sqrt{K}} \right)^2} \right] \cdot \sqrt{K} = a \cdot (-t + \sqrt{1+t^2}) \quad (4.a)$$

$$y = \left[+\frac{z}{2\sqrt{K}} + \sqrt{1 + \left(\frac{z}{2\sqrt{K}} \right)^2} \right] \cdot \sqrt{K} = a \cdot (t + \sqrt{1+t^2}) \quad (4.b)$$



Quand z croît, accroissement rapide du nombre de lacunes.

$$b) \sigma = \mu_+ \cdot x + \mu_- \cdot y = \mu \cdot (x+y) = \mu \cdot \sqrt{z^2 + 4 \cdot K} \quad (5)$$

$$c) R = \frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{\sqrt{z^2 + 4 \cdot K}}{\sqrt{4 \cdot K}} = \sqrt{1 + \frac{z^2}{4 \cdot y_0^2}}, \text{ d'où } y_0 = \frac{z}{2\sqrt{R^2 - 1}}$$

d)

T	300	400	500	600	700
y ₀	5,2 · 10 ⁻⁸	8,0 · 10 ⁻⁶	1,8 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ⁻³	6,0 · 10 ⁻³

Ces valeurs de y , reportées dans $\Delta_f G_F^\circ = -2 \cdot R \cdot T \ln y_0$
 conduisent à $\Delta_f G_F^\circ = -102,1 + 0,0610 \cdot T$ compatible
 avec la valeur donnée dans l'énoncé.

3.13. 1) $H_F^\circ = H_P^\circ + n \cdot \Delta H_S^\circ$.

$$2) a) S_F^\circ = S_P^\circ + k_B \cdot \ln \frac{N!}{(N-n)! n!} = S_P^\circ + k_B \cdot [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n]$$

$$b) G_F^\circ = G_P^\circ + n \cdot \Delta H_S^\circ - T \cdot \Delta S_F^\circ$$

3) À l'équilibre :

$$0 = \frac{\partial}{\partial n} (G_F^\circ)_{T,P}$$

ce qui conduit après développement à :

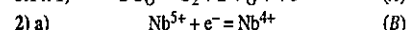
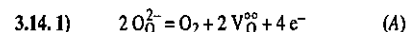
$$0 = \Delta_f H_F^\circ - k_B \cdot T \cdot [\ln(N-n) - \ln n] = \Delta_f H_F^\circ + k_B \cdot T \cdot \ln \frac{n}{N-n}$$

Comme $n \ll N$, il vient :

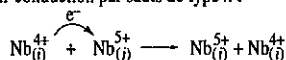
$$n = N \exp \left(-\frac{\Delta H_S^\circ}{k_B \cdot T} \right)$$

$$\text{À } T = 1000 \text{ K} : \frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{1 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \times 10^3} \right) = 9,2 \cdot 10^{-6}$$

Il y a donc approximativement 1 lacune pour 10^5 atomes.



b) Semi-conduction par sauts de type n :



3) Dans (A) : $K = [V_{O_2}^\circ]^2 \cdot [e^-]^4 \cdot P_{O_2} = \frac{1}{4} \cdot [e^-]^6 \cdot P_{O_2}$

D'où : $[e^-] = k \cdot (P_{O_2})^{-1/6}$

4) À partir de $p_x = f(T)$, il vient :

$$p_x = -4,13 + \frac{8020}{T}$$

d'où : $x = x_0 \exp(-\Delta_f H^\circ / k_B \cdot T)$

avec :

$$\Delta_f H^\circ = \frac{8020 \times 1,38 \cdot 10^{-23}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,69 \text{ eV (ou } 66,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

3.15. 1) Sites octaédriques d'un réseau c.f.c. distants de $d_{M-M} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$.

MO	TiO	VO	MnO	FeO	CoO	NiO
$d_{M-N} \text{ (pm)}$	295	289	315	304	301	296

2) a) Par définition : orbitales 3d, 4s et 4p.

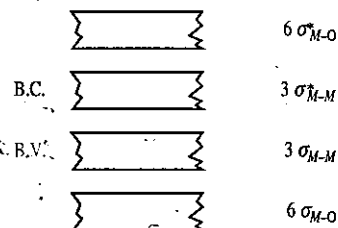
b) Orbitales portées par les axes du référentiel : s , $p(x, y, z)$ et $d(x^2 - y^2, z^2)$.

c) Orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} : ensemble t_{2g} (cf. 1^{re} année Chimie II, chap. 7).

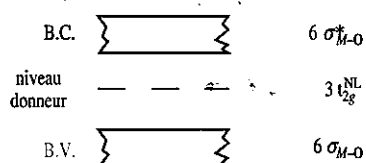
3) a) Dans tous les cas, formation de bandes σ_{M-O} et σ_{M-O}^* .

Si $d < d_c$, formation des bandes σ_{M-M} et σ_{M-M}^* (doc. 1) ;
 si $d > d_c$, les niveaux t_{2g} sont isolés (niveaux donneurs) (doc. 2).

Doc. 1 ($d < d_c$)



Doc. 2 ($d > d_c$)



b) Dans le document 1, σ_{M-M} constitue la bande de valence B.V., incomplètement remplie, et σ_{M-M}^* , la bande de conduction B.C. D'où un comportement métallique. Dans le document 2, les bandes B.V. et B.C. correspondant respectivement aux bandes σ_{M-O} et σ_{M-O}^* , le niveau non-liant t_{2g}^{NL} est un niveau dû aux impuretés. D'où le caractère d'un semi-conducteur de type n .

4) a) et b)

MO	TiO	NO	MnO	FeO	CoO	NiO
S	1	1,5	2,5	2	1,5	1
$d_c \text{ (pm)}$	302	292	266	274	280	284
conduction	métal	métal	isolant	isolant	isolant	isolant

3.16. 1)

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v_F^2 \Rightarrow v_F = \sqrt{\frac{2 \cdot E_F}{m_e}} = 1,29 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$2) m = \rho \cdot v = n \cdot \frac{M}{N_A} \Rightarrow n = \frac{\rho \cdot v \cdot N_A}{M} = 4,60 \cdot 10^{16} \text{ atomes}$$

3) a) • Volume de la maille élémentaire :

$$V = \frac{M \cdot Z}{\rho \cdot N_A} = \frac{6,94 \cdot 10^{-3} \times 2}{530 \times 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,35 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

• Nombre d'états N occupés dans un volume v :

$$N = \int_0^{E_F} N(E) \cdot dE = \frac{8}{3} \cdot \pi \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{m_e^{3/2}}{h^3} \cdot E_F^{3/2} \cdot v = \frac{8}{3} \cdot \pi \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{(9,11 \cdot 10^{-31})^{3/2}}{(6,63 \cdot 10^{-34})^3} \cdot (4,72 \times 1,6 \cdot 10^{-19})^{3/2} \cdot v = 2,32 \cdot 10^{28} \cdot v$$

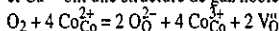
entité	grain	cristal	maille
nb d'états N	$2,32 \cdot 10^{16}$	$2,32 \cdot 10^{22}$	1,01
nb d'électrons n'	$4,60 \cdot 10^{16}$	$4,60 \cdot 10^{22}$	2,00

b) Nombre d'électrons libres n' (à raison d'un atome par atome de lithium) :

$$n' = \rho \cdot \frac{N_A}{M} \cdot v = 4,60 \cdot 10^{28} \cdot v$$

La théorie ($N = \frac{1}{2} \cdot n'$) est bien satisfaite.

3.17. 1) CoO. Seul Co^{2+} peut créer des défauts de valence, car Na^+ et Ca^{2+} ont une structure de gaz noble :



Les cations Na^+ et Ca^{2+} sont trop gros pour donner des défauts de Frenkel : NaF et CaO avec défauts de Schottky.

2) PbF_2 . Défauts de Frenkel possibles pour ions F^- (passent en sites octaédriques du réseau cationique C.F.C., plus dilaté dans le cas des ions Pb^{2+} .)

CaF_2 . Les ions Ca^{2+} et F^- ont des tailles comparables. D'où la création de défauts de Schottky par départ de x ions Ca^{2+} et $2x$ ions F^- .

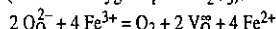
3) a) Seul Al_2O_3 (Al^{3+}) est connu, mais à l'état gazeux. Plusieurs ions M^{n+} existent avec Cr et Fe.

b) cf. 1^{re} année PCSI Chimie II chap. 7 doc. 26 et ex. 7-14.

Al^{3+} n'a pas d'électron d.

ion	configuration	E.S.C.C. (octa)	E.S.C.C. (tétra)	conclusions
Cr^{2+}	d^4	$-\frac{3}{5} \cdot \Delta_0$	$-\frac{8}{45} \cdot \Delta_0$	ions Cr^{3+} les plus stables en octa
Cr^{3+}	d^3	$-\frac{6}{5} \cdot \Delta_0$	$-\frac{16}{45} \cdot \Delta_0$	
Cr^{4+}	d^2	$-\frac{4}{5} \cdot \Delta_0$	$-\frac{24}{45} \cdot \Delta_0$	
Fe^{3+}	d^5	0	0	défauts de valence Fe^{2+} et défauts de Frenkel Fe^{3+} (tétraédrique)
Fe^{2+}	d^6	$-\frac{2}{5} \cdot \Delta_0 + P$	$-\frac{12}{45} \cdot \Delta_0 + P$	

c) Défauts de Schottky pour Al_2O_3 et Cr_2O_3 ; défauts de valence (lacunes d'oxygène pour Fe_2O_3).



3.18. 1) N_c = nombre d'électrons peuplant, à 0 K, la bande B.V. ; N_v = nombre maximal de trous que peut contenir la bande B.V.

$$N_c = N_v ; n = p.$$

D'où :

$$n, p = N_c, N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k_B \cdot T}\right) \Rightarrow n = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)$$

$$\text{avec } N_0 = \sqrt{N_c \cdot N_v}$$

2) a) $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)$ semi-conducteur intrinsèque.

$$b) E_g = 2 \cdot k_B \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 0,38 \text{ eV. D'où : } \ln A_s.$$

$$3) a) E_g = 2 \cdot k_B \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 0,66 \text{ eV. D'où : } \ln G_e.$$

$$b) \sigma = n \cdot e \cdot \mu_n + p \cdot e \cdot \mu_p = n \cdot e \cdot (\mu_n + \mu_p).$$

$$\text{D'où : } n = \frac{\sigma}{e \cdot (\mu_n + \mu_p)} = 3,01 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$$

$$\text{et : } K = n \cdot p = 9,08 \cdot 10^{38} \text{ m}^{-6}$$

$$c) n = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}\right).$$

$$\text{D'où : } N_0 = n \exp\left(\frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)$$

$$N_0 \approx 1,04 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

4) a) • Pour le dopage par le phosphore, cf. document 35.

• Pour le dopage par le bore, cf. document 36.

b) • Électronéutralité du réseau dans le cas du dopage par le phosphore : $n = n_D + p$.

$p \ll n_D$. D'où conductivité due aux seuls électrons

$$n = \frac{\sigma}{e \cdot \mu_n} = 1,64 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}.$$

Comme $K = n \cdot p$ ne dépend que de T :

$$p = \frac{K}{n} = 5,5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$$

p est bien négligeable.

• De même pour le dopage par le bore, l'électronéutralité s'écrit :

$$p = n_A + n = n_A \Rightarrow p = \frac{\sigma}{e \cdot \mu_p} = 3,47 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$$

$$\text{et } n = \frac{K}{p} = 2,61 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3} ; n \text{ est bien négligeable.}$$

4.1. 1) a) Grandsure de réaction $\Delta_r G_i(T)$ ($X = \text{H}, \text{S}, \text{C}_p$; $T^* = 298 \text{ K}$)

$$\Delta_r G_1^*(T^*) = 2 \cdot X_{\text{CO}}^*(T^*) - 2 \cdot X_{\text{C}}^*(T^*) - X_{\text{O}_2}^*(T^*)$$

$$\Delta_r G_2^*(T^*) = X_{\text{CO}_2}^*(T^*) - X_{\text{C}}^*(T^*) - X_{\text{O}_2}^*(T^*)$$

i	couple rédox	$\Delta_r H_i^*(T^*)$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S_i^*(T^*)$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$\Delta_r C_{p,i}^*(T^*)$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
1	CO/C	-221,0	178,8	6,6
2	CO ₂ /C	-393,5	3,0	-6,0

• Modèle d'Ellingham :

$$\Delta_r G_{i,c}^*(T) = \Delta_r H_i^*(T^*) - T \cdot \Delta_r S_i^*(T^*)$$

• Dans le cas général, après intégration à $\Delta_r C_{p,i}^*$ constant :

$$\Delta_r G_{i,c}^*(T) = [\Delta_r H_i^*(T^*) - T^* \cdot \Delta_r S_{p,i}^*] - T \cdot [\Delta_r S_i^*(T^*) - \Delta_r C_{p,i}^* (1 + \ln T)] - \Delta_r C_{p,i}^* \cdot T \cdot \ln T$$

$$\text{soit : } \Delta_r G_{i,c}^*(T) = a_i - b_i \cdot T - c_i \cdot T \cdot \ln T$$

i	$\Delta_r a_i$ (kJ.mol ⁻¹)	b_i (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	c_i (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
1	-223,0	0,1346	0,0066
2	-391,7	-0,0432	-0,0060

b) Tolérance des résultats :

$$\tau = \left| \frac{\Delta_r G_{i,c}^* - \Delta_r G_{i,c}^*}{\Delta_r G_{i,c}^*} \right| \cdot 100$$

i	$\Delta_r G_{i,c}^*(1500)$	$\Delta_r G_{i,c}^*(1500)$	τ	compatibilité
1	-497,3	-489,2	1,6	oui
2	-261,1	-398,0	52,4	non

2) $\Delta_r G_{1,c}^*(1000) = -403,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, soit $K_1^* = 1,2 \cdot 10^{21}$; $\Delta_r G_{2,c}^*(1000) = -307,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, soit $K_2^* = 1,1 \cdot 10^{16}$.

Réactions totales, mais formation de CO très favorisée.

3) CO_2 stable si $\Delta_r G_2^*(T) \leq \Delta_r G_1^*(T)$, soit pour $T \leq 650 \text{ K}$ dans le cas général, pour $T \leq 981 \text{ K}$ dans le modèle d'Ellingham (cf. doc. 21).

$$4.2. 1) a) \Delta_r G_i^* = -R \cdot T \ln K_i^* ; \Delta_r S_i^* = \frac{\Delta_r H_i^* - \Delta_r G_i^*}{T}$$

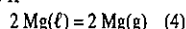
$$A.N. : \Delta_r G_1^* = -400,2 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_r S_1^* = 179,2 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_r G_2^* = -987,9 \text{ kJ.mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_r S_2^* = -237,1 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$b) \Delta_r G_1^*(T) = -221,0 - 0,1792 \cdot T ;$$

$$\Delta_r G_2^*(T) = -1222 + 0,2371 \cdot T.$$

$$2) \text{ à } T = 1393 \text{ K}$$



avec (4) = (2) - (3).

$$\text{D'où : } \Delta_r H_4^* = 260 \text{ kJ.mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_r S_4^* = \frac{\Delta_r H_4^*}{T_{\text{vap}}} = 186,6 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Comme $\Delta_r S_4^* = \Delta_r S_2^* - \Delta_r S_3^*$, il vient :

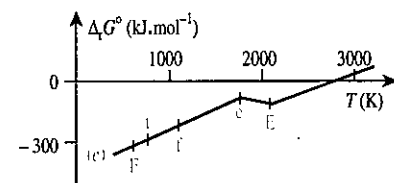
$$\Delta_r G_3^* = -1225 + 0,4237 \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

3) Réduction de MgO par C si :

$$\Delta_r G^*(\text{CO/C}) < \Delta_r G^*(\text{MgO/Mg}),$$

soit pour $T > 1665 \text{ K}$. Il se forme du Mg gazeux.

4.3. 1) cf. application 1 : $2 \text{ Pb} + \text{O}_2 = 2 \text{ PbO}$



• Pour $T \in [300 ; 600 \text{ K}]$: couple $\alpha - \text{PbO}(\text{cr})/\text{Pb}(\text{cr})$

$$\Delta_r G_\alpha^* = 2 \cdot \Delta_r H_{\text{PbO}}^* - T \cdot [2 \cdot S_{\text{PbO}}^* - 2 \cdot S_{\text{Pb}}^* - S_{\text{O}_2}^*] = -438,0 + 0,2016 \cdot T$$

• Pour $T \in [600 ; 762 \text{ K}]$: couple $\alpha - \text{PbO}(\text{cr})/\text{Pb}(\ell)$

$$\Delta_r G_\beta^* = \Delta_r G_\alpha^* - 2 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Pb}}^* + T \cdot \frac{2 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Pb}}^*}{T_f} = -447,5 + 0,2175 \cdot T$$

• Pour $T \in [762 ; 1159 \text{ K}]$: couple $\beta - \text{PbO}(\text{cr})/\text{Pb}(\ell)$

$$\Delta_r G_\gamma^* = \Delta_r G_\beta^* + 2 \cdot \Delta_r H_{\text{PbO}}^* - T \cdot \frac{2 \cdot \Delta_r H_{\text{PbO}}^*}{T_i} = -444,2 + 0,2131 \cdot T$$

• Pour $T \in [1159 ; 1745 \text{ K}]$: couple $\text{PbO}(\ell)/\text{Pb}(\ell)$

$$\Delta_r G_\delta^* = \Delta_r G_\gamma^* + 2 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Pb}}^* - T \cdot \frac{2 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Pb}}^*}{T_f} = -420,8 + 0,1929 \cdot T$$

• Pour $T \in [1745 ; 2023 \text{ K}]$: couple $\text{PbO}(\text{g})/\text{Pb}(\ell)$

$$\Delta_r G_\epsilon^* = \Delta_r G_\delta^* + 2 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{PbO}}^* - T \cdot \frac{2 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{PbO}}^*}{T_e} = 5,2 - 0,0512 \cdot T$$

• Pour $T > 2023 \text{ K}$: couple $\text{PbO}(\text{g})/\text{Pb}(\text{g})$

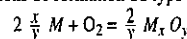
$$\Delta_r G_\zeta^* = \Delta_r G_\epsilon^* - 2 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{Pb}}^* + T \cdot \frac{2 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{Pb}}^*}{T_e} = -350,8 + 0,1248 \cdot T$$

2) $\Delta_r G_i(T) = \Delta_r G_i^*(T) + R \cdot T \ln Q = \Delta_r G_i^*(T) - R \cdot T \ln p_{\text{O}_2}/p^*$
Décomposition de PbO à l'air ($p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ bar}$) si $\Delta_r G_i > 0$.

D'après le graphe : uniquement si $\Delta_r G_i^* = \Delta_r G_\zeta^*$.

$$A.N. : -350,8 + 0,1248 \cdot T - 8,314 \cdot 10^{-3} \ln 0,21 \cdot T > 0, \text{ si } T > 2550 \text{ K}.$$

4.4. 1) Équations de formation du type :



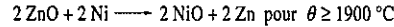
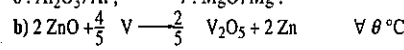
• $\Delta v_{\text{gaz}} = -1$ pour tous, sauf pour CO/C ($\Delta v_{\text{gaz}} = 1$) représenté par la courbe 4.

2) CaO/Ca (meilleur réducteur) : courbe 8 ;

CuO (meilleur oxydant)/Cu : courbe 1.

3) a) 2 : NiO/Ni ; 3 : ZnO/Zn ; 5 : $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}$;

6 : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$; 7 : MgO/Mg .



4.5. 1) Pour un couple rédox Ox_i/Red_j :

$$\Delta_r G_i = \Delta_r G_i^* + R \cdot T \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^*}$$

$$\text{D'où : } p_{\text{O}_2, \text{éq}, i} = p^* \cdot \exp \frac{\Delta_r G_i^*}{R \cdot (\theta + 273)}$$

2) Pour $\theta = 1500^\circ \text{C}$, $\Delta_r G_1^* = 0$ et $\Delta_r G_5^* = -460 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

D'où :

$$P_{\text{corcu}} = p_{\text{O}_2, \text{éq}, 1} = 1 \text{ bar}, P_{\text{corv}} = p_{\text{O}_2, \text{éq}, 5} = 3 \cdot 10^{-14} \text{ bar}$$

3) Rajouter la courbe $y = R \cdot T \ln p_{\text{O}_2, \text{éq}}/p^* = -0,1984 \cdot T$

au graphe de l'énoncé 4. Oxydation d'un métal M quand y au-dessus de la courbe $\Delta_r G_i^*(\text{M}_x\text{O}_y/\text{M})$.

D'où : oxydation de Ni pour $T \leq 1150$ K, de Zn pour $T \leq 1450$ K et de Mg pour $T \leq 2250$ K, en ne tenant pas compte des changements d'état. Des résultats plus précis peuvent être obtenus à partir du document 13.

4.6. 1) D'après (IV.10), oxydation si :

$$P_{O_2} \geq P_{O_{2eq}} = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G_i^\circ(T)}{R \cdot T}$$

• À $T = 500$ K, Zn(s) oxydé selon équation-bilan (A).

D'où :

$$P_{cor,500} = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G_A^\circ}{R \cdot T} = p^\circ \cdot \exp \frac{-696,3 + 0,201 \cdot T}{R \cdot T} = 5,3 \cdot 10^{-63} \text{ bar}$$

• À $T = 1000$ K, Zn(l) selon équation-bilan (C).

D'où :

$$P_{cor,1000} = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G_C^\circ}{R \cdot T} = p^\circ \cdot \exp \frac{-710,0 + 0,220 \cdot T}{R \cdot T} = 2,5 \cdot 10^{-26} \text{ bar}$$

• À $T = 1500$ K, Zn(g) oxydé selon équation-bilan (E).

D'où :

$$P_{cor,1500} = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G_E^\circ}{R \cdot T} = p^\circ \cdot \exp \frac{-939,6 + 0,415 \cdot T}{R \cdot T} = 9,0 \cdot 10^{-12} \text{ bar}$$

2) Par définition :

$$\Delta_r G_E^\circ(T_L) = R \cdot T_L \cdot \ln P_{O_2}/p^\circ$$

Pour $P_{O_2} = 1$ bar, il faut $-939,6 + 0,415 \cdot T_L = 0$.

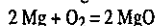
soit : $T_L = 2265$ K

• À $T = 2235$ K, $P_{cor} = p^\circ \cdot \exp \frac{\Delta_r G_E^\circ}{R \cdot T} = 0,52$ bar, valeur supérieure à $P_{O_{2,air}} = 0,21$ bar.

• D'après (IV.9), $\Delta_f H_f^\circ(2235) < 0$; évolution sens 2.

D'où réduction de l'oxyde et libération de O_2 .

4.7. 1) a) Oxydation du magnésium :



• Pour $T \in [300; 923$ K] : couple $\text{MgO}(\text{cr})/\text{Mg}(\text{cr})$

$$\Delta_r G_A^\circ = 2 \cdot \Delta_f H_f^\circ \text{MgO} - T \cdot [2 \cdot S_{\text{MgO}}^\circ - 2 \cdot S_{\text{Mg}}^\circ - S_{O_2}^\circ] = -1203 + 0,2164 \cdot T$$

• Pour $T \in [923; 1393$ K] : couple $\text{MgO}(\text{cr})/\text{Mg}(\ell)$

$$\Delta_r G_B^\circ = \Delta_r G_A^\circ - 2 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Mg}}^\circ + T \cdot \frac{2 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Mg}}^\circ}{T_F} = -1221 + 0,2363 \cdot T$$

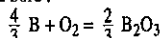
• Pour $T \in [1393; 3075$ K] : couple $\text{MgO}(\text{cr})/\text{Mg}(\text{g})$

$$\Delta_r G_C^\circ = \Delta_r G_B^\circ - 2 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{Mg}}^\circ + T \cdot \frac{2 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{Mg}}^\circ}{T_E} = -1485 + 0,4256 \cdot T$$

• Pour $T > 3075$ K : couple $\text{MgO}(\ell)/\text{Mg}(\text{g})$

$$\Delta_r G_D^\circ = \Delta_r G_C^\circ + 2 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{MgO}}^\circ - T \cdot \frac{2 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{MgO}}^\circ}{T_f} = -1470 + 0,4206 \cdot T$$

b) Oxydation du bore :



• Pour $T \in [300; 723$ K] : couple $\text{B}_2O_3(\text{cr})/\text{B}(\text{cr})$

$$\Delta_r G_A^\circ = \frac{2}{3} \cdot \Delta_f H_{\text{B}_2O_3}^\circ - T \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot S_{\text{B}_2O_3}^\circ - \frac{2}{3} \cdot S_B^\circ - S_{O_2}^\circ \right] = -848,7 + 0,1769 \cdot T$$

• Pour $T \in [723; 2313$ K] : couple $\text{B}_2O_3(\ell)/\text{B}(\text{cr})$

$$\Delta_r G_B^\circ = \Delta_r G_A^\circ + \frac{2}{3} \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{B}_2O_3}^\circ - T \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{B}_2O_3}^\circ}{T_F} = -833,9 + 0,1565 \cdot T$$

• Pour $T \in [2313; 2520$ K] : couple $\text{B}_2O_3(\ell)/\text{B}(\ell)$

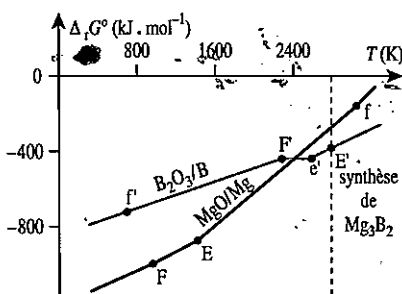
$$\Delta_r G_C^\circ = \Delta_r G_B^\circ - \frac{4}{3} \cdot \Delta_{\text{fus}} H_B^\circ + T \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta_{\text{fus}} H_B^\circ}{T_F} = -855,1 + 0,1657 \cdot T$$

• Pour $T \in [2520; 2800$ K] : couple $\text{B}_2O_3(\text{g})/\text{B}(\ell)$

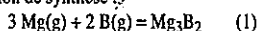
$$\Delta_r G_D^\circ = \Delta_r G_C^\circ + \frac{2}{3} \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{B}_2O_3}^\circ - T \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{B}_2O_3}^\circ}{T_E} = -701,7 + 0,1048 \cdot T$$

• Pour $T > 2800$ K : couple $\text{B}_2O_3(\text{g})/\text{B}(\text{g})$

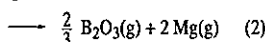
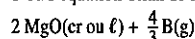
$$\Delta_r G_E^\circ = \Delta_r G_D^\circ - \frac{4}{3} \cdot \Delta_{\text{vap}} H_B^\circ + T \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta_{\text{vap}} H_B^\circ}{T_E} = -1120 + 0,2542 \cdot T$$



2) Réaction de synthèse :

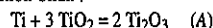


Il faut $T > T_E$ pour avoir les deux corps simples gazeux. Le bore est alors meilleur réducteur que le magnésium, d'où l'équation-bilan de la réduction préalable :



B en excès dans (2) pour que (1) se fasse.

4.8. 1) Équation-bilan :



Réaction indépendante de la pression, de variance :

$$\nu_A = 3 - 1 + 2 - \varphi = 4 \geq 0$$

Si T et p fixées, $\varphi \leq 2$: (A) n'est pas un équilibre.

$$\Delta_r G_A = \Delta_r G_A^\circ = \Delta_r H_A^\circ(T^\circ) - T \cdot \Delta_r S_A^\circ(T^\circ) = -373,5 + 0,0239 \cdot T$$

À $T^\circ = 1300$ K, $\Delta_r G_A = -342,4$ kJ·mol⁻¹ ; réaction naturelle sens 0.

2) a) 3 Ti + 5 TiO₂ = 2 Ti₄O₇ (B)

$$\Delta_r G_B = \Delta_r G_B^\circ = \Delta_r H_B^\circ(T^\circ) - T \cdot \Delta_r S_B^\circ(T^\circ) = 303,5 - 0,0647 \cdot T$$

À $T^\circ = 1300$ K, $\Delta_r G_B = 219,4$ kJ·mol⁻¹ ; Ti₄O₇ ne se forme pas.

• Ti + 5 TiO₂ = 2 Ti₃O₅ (C)

$$\Delta_r G_C = \Delta_r G_C^\circ = \Delta_r H_C^\circ(T^\circ) - T \cdot \Delta_r S_C^\circ(T^\circ) = -470,5 + 0,0235 \cdot T$$

À $T^\circ = 1300$ K, $\Delta_r G_C = -440,0$ kJ·mol⁻¹. Formation de Ti₃O₅.

b) 6 Ti₂O₃ + O₂ = 4 Ti₃O₅ (2)

$$\Delta_r G_2^\circ = \Delta_r H_2^\circ(T^\circ) - T \cdot \Delta_r S_2^\circ(T^\circ) = -710,0 + 0,1606 \cdot T$$

D'où :

$$P_{O_{2eq},2} = \exp \left(\frac{\Delta_r G_2^\circ}{R \cdot T} \right) = 7,2 \cdot 10^{-21} \text{ bar à } T^\circ = 1300 \text{ K.}$$

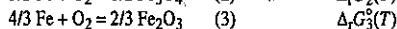
Pression réelle en dioxygène donnée par la loi de Dalton dans l'hypothèse des gaz parfaits :

$$P_{O_2,fin} = x_{O_2} \cdot P_{fin} = x_{O_2} \cdot P_{in} \cdot \frac{T_{fin}}{T_{in}} = 0,21 \times 1,5 \cdot 10^{-4} \times \frac{1300}{300} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ bar.}$$

D'où $\Delta_2(1300) = R \cdot T \ln \frac{P_{O_2,fin}}{P_{O_{2eq},2}} > 0$. Sens 0 pour la

réaction (2) et Ti₃O₅ résulte de l'oxydation partielle de Ti₂O₃.

4.9. 1) • Réactions d'oxydation du fer :



• Réactions d'oxydation des oxydes de fer :

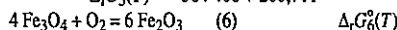


$$\Delta_r G_4^\circ(T) = 4 \cdot \Delta_r G_1^\circ(T) - 3 \cdot \Delta_r G_2^\circ(T)$$

$$= -624 300 + 250,3 \cdot T$$



$$\Delta_r G_5^\circ(T) = -584 400 + 260,7 \cdot T$$



$$\Delta_r G_6^\circ(T) = -504 600 + 281,5 \cdot T$$

2) cf. § 3.3.4.2. et document 25.

Coordonnée du point triple : $T = 843,5$ K ;

$$\Delta_r G^\circ = -413 200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.10. Fe(cr) + 2 HCl(g) = H₂(g) + FeCl₂(cr) (1)

Expression de l'enthalpie libre :

$$\Delta_r G_1 = \sum_i \nu_i \cdot [\mu_i^\circ + R \cdot T \ln x_i \cdot \frac{p^\circ}{p}]$$

$$= \Delta_r G_1^\circ + R \cdot T \ln \left[\frac{x_{H_2}}{x_{HCl}^2} \cdot \frac{p^\circ}{p} \right] = 3,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_1 > 0$; il n'y a pas attaque du fer.

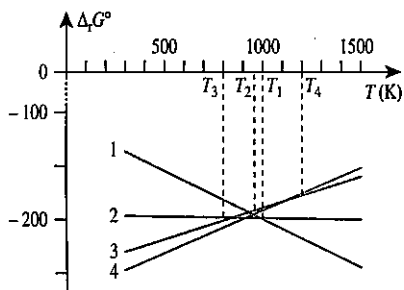
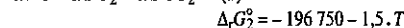
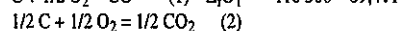
4.11. 1. a) $C_i = \Delta_r G_i^\circ$ et $A_i = \Delta_r H_i^\circ$ en J·mol⁻¹ ;

$B_i = -\Delta_r S_i^\circ$ en J·K⁻¹·mol⁻¹.

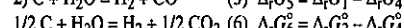
b) La comparaison de $\Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ avec $\Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O})$

montre que les réactions d'Ellingham sont ici telles que

$\nu_{O_2} = -1/2$. D'où :



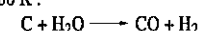
Oxydation du carbone en CO si $\Delta_r G_1^\circ < \Delta_r G_2^\circ$, soit pour $T > T_1 = 981$ K.



• Réduction de H₂O en CO si $\Delta_r G_5^\circ < 0$ (soit $T > T_2 = 940$ K) et si $T > T_1$. D'où $T > 981$ K.

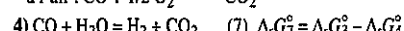
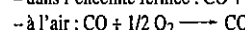
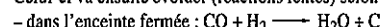
• Réduction de H₂O en CO₂ si $\Delta_r G_6^\circ < 0$ (soit $T > T_3 = 875$ K) et si $T < T_1$. D'où $T \in [875; 981$ K].

3) À $T = 1200$ K :



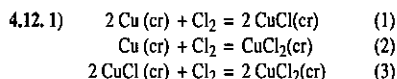
Par trempe ($T = 300$ K), stabilisation de CO métastable.

Celui-ci va ensuite évoluer (réactions lentes) selon :



Réaction évolue dans le sens 1 pour $\Delta_r G_7^\circ < 0$, soit pour $T < T_4 = 1172$ K.

D'où : CO meilleur réducteur que H₂ pour $T < T_4$, moins bon pour $T > T_4$.



Dans les trois cas :

$$\nu = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$$

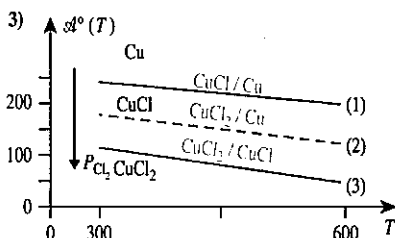
Équilibres définis par Van't Hoff.

$$2) \mathcal{A}_1(T) = -\Delta_r G_1^\circ(T) = -\Delta_r H_1^\circ(T^\circ) + T \cdot \Delta_r S_1^\circ(T^\circ) + R \cdot T \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}$$

$$\bullet \text{ CuCl/Cu : } \mathcal{A}_1(T) = 274,4 - 0,1168 \cdot T + R \cdot T \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}$$

$$\bullet \text{ CuCl}_2/\text{Cu} : \mathcal{A}_2(T) = 220,1 - 0,148 \cdot T + R \cdot T \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}$$

$$\bullet \text{ CuCl}_2/\text{CuCl} : \mathcal{A}_3(T) = 165,8 - 0,1792 \cdot T + R \cdot T \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}$$



Cu stable au-dessus de (1), CuCl₂ en dessous de (3) et CuCl entre (1) et (3). La courbe (2) n'existe pas.

4) Pour un équilibre donné :

$$P_{\text{cor}} = P_{\text{Cl}_2 \text{ éq}} = \exp - \frac{\mathcal{A}_i^\circ}{R \cdot T}$$

couple	$P_{\text{cor}}(\theta = 25^\circ \text{C})$	$P_{\text{cor}}(\theta = 400^\circ \text{C})$
CuCl/Cu	$1,0 \cdot 10^{-42} \text{ bar}$	$6,3 \cdot 10^{-16} \text{ bar}$
CuCl ₂ /CuCl	$2,0 \cdot 10^{-20} \text{ bar}$	$3,1 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$

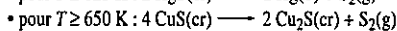
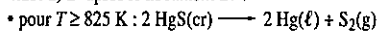
$$5) \text{ À } T^\circ = 353 \text{ K, } \mathcal{A}_1(T^\circ) = \mathcal{A}_1^\circ(T^\circ) + R \cdot T^\circ \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}$$

$$\mathcal{A}_1(T^\circ) = 222,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0;$$

$$\mathcal{A}_2(T^\circ) = 157,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0.$$

L'oxydation du cuivre se produit et conduit à CuCl₂.

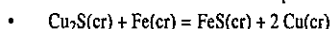
4.13. 1) D'après le document 27 :



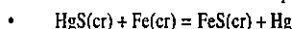
Seul Hg(l) peut ainsi être obtenu.

2) a) $\bullet \text{ CdS(cr)} + \text{Fe(cr)} = \text{FeS(cr)} + \text{Cd(g)}$

pour $T \geq 1140 \text{ K}$

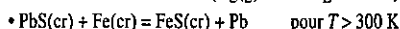


pour $T < 1080 \text{ K}$



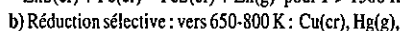
pour $T > 300 \text{ K}$

(Hg(g) si $T > T_E = 630 \text{ K}$)



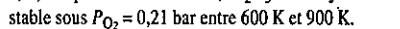
pour $T > 300 \text{ K}$

(Pb(l) si $T > T_F \approx 600 \text{ K}$)

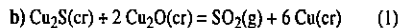
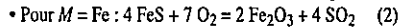


b) Réduction sélective : vers 650-800 K : Cu(cr), Hg(g), et Pb(l), vers 115-1200 K : Cd(g), vers 1350 K : Zn(g).

3) a) D'après le document 13, Fe₂O₃ est l'oxyde de fer stable sous $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ bar}$ entre 600 K et 900 K.



(M = Cd, Cu, Hg, Pb, Zn)



$$\bullet \Delta_r G_1^\circ = 109 - 0,139 \cdot T < 0 \text{ pour } T > 784 \text{ K ;}$$

$$\bullet \Delta_r G_2^\circ = 272 - 0,238 \cdot T < 0 \text{ pour } T > 1143 \text{ K .}$$

Seule la réaction (1) est naturelle dans la gamme de température envisagée.

4.14. 1) • cf. § 2.1. En l'absence de changement d'état, d'après l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ(T) = a + b \cdot T$.

• À 331 °C, sublimation du chlorure ZrCl₄. D'où :

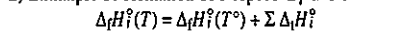
$$\Delta_f H_{\text{ZrCl}_4(\text{g})}^\circ > \Delta_f H_{\text{ZrCl}_4(\text{cr})}^\circ \text{ et } S_{\text{ZrCl}_4(\text{g})}^\circ > S_{\text{ZrCl}_4(\text{cr})}^\circ$$

Il y a donc variation de $a = \sum \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ$ et de $b = -\sum \nu_i \cdot S_i^\circ$ à cette température.

2) Enthalpie de formation de l'espèce B_i à T :

$$\Delta_f H_i^\circ(T) = \Delta_f H_i^\circ(T^\circ) + \sum \Delta_i H_i^\circ$$

Pour $\theta \in [708 ; 1000^\circ \text{C}]$:



$$\Delta_r H_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T^\circ) + 2 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Mg}}^\circ - \Delta_{\text{sub}} H_{\text{ZrCl}_4}^\circ - 2 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Mg}}^\circ$$

$$\Delta_r H_1^\circ(T) = -339 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{D'où : } \Delta_r G_1^\circ(T) = -339 + 0,137 \cdot T$$

$$\text{A.N. : À } T = 1073 \text{ K, } \Delta_r G_1^\circ(1073) = -192 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

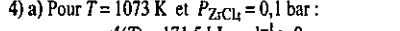
$$3) \mathcal{A}(T) = -\Delta_r G(T) = -\Delta_r G^\circ(T) - R \cdot T \ln K_p$$

$$\mathcal{A}(T) = 339 - 0,137 \cdot T + R \cdot T \ln P_{\text{ZrCl}_4}/p^\circ$$

$$4) \text{ a) Pour } T = 1073 \text{ K et } P_{\text{ZrCl}_4} = 0,1 \text{ bar :}$$

$$\mathcal{A}(T) = 171,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$$\text{b) Réaction totale.}$$



À l'équilibre :

$$K_2^\circ(T) = \exp - \frac{\Delta_r G_2^\circ(T)}{R \cdot T}$$

$$\text{D'où, pour } T = 1200 \text{ K :}$$

$$K_2^\circ(T) = \frac{p^3}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{Zn}}^2} = 1,74 \cdot 10^{19}$$

Dissociation thermique de ZnO, d'où $P_{\text{Zn}} = 2 \cdot P_{\text{O}_2}$.

$$P_{\text{Zn}} = p^\circ \sqrt[3]{\frac{2}{K_2^\circ}} = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ bar ; } P_{\text{O}_2} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ bar}$$

$$2) \text{ a) } \text{ZnO(cr)} + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O(g)} + \text{Zn(g)} \quad (3)$$

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = 1/2 \cdot [\Delta_r G_2^\circ(T) - \Delta_r G_1^\circ(T)] = 224 - 0,152 \cdot T$$

$$\text{Pour } T = T_1, \Delta_r G_3^\circ(T_1) = 0, \text{ soit } T_1 = 1474 \text{ K.}$$

$$\text{b) } \Delta_r G_3(T) = \Delta_r G_3^\circ(T) + R \cdot T \ln K_3 = 0.$$

$$\text{Pour } T = T' : 224 - 0,152 \cdot T' + (8,314 \cdot 10^{-3} \ln 15) \cdot T' = 0$$

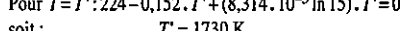
$$\text{soit : } T' = 1730 \text{ K}$$

3) Lorsque l'équilibre (3) est réalisé, $P_{\text{Zn}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = x$

$$\text{et } P_{\text{H}_2} = P - 2 \cdot x.$$

$$\text{D'où : } K_3^\circ = \frac{x^2}{p - 2 \cdot x} = \frac{x^2}{1 - 2 \cdot x}$$

$$\text{soit : } P_{\text{Zn}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,492 \text{ bar ; } P_{\text{H}_2} = 0,016 \text{ bar}$$



quantité n_{ZnO}° 2 0 0 $n_{\text{T(gaz)}}^\circ = 2$

apportée

quantité $n_{\text{ZnO}}^\circ - \xi$ 2 - ξ ξ ξ $n_{\text{T(gaz)}}^\circ = 2 + \xi$

finale

pression $- \frac{2 - \xi}{2 + \xi} \cdot p$ $\frac{\xi}{2 + \xi} \cdot p$ $\frac{\xi}{2 + \xi} \cdot p$ $\frac{\xi}{2 + \xi} \cdot p$

P_i

$$\text{D'où : } K_p = \frac{\xi^2}{(2 - \xi) \cdot (2 + \xi)} \cdot \frac{p}{p^\circ} = \frac{\xi^2}{2 - \xi} \cdot \frac{p}{(2 + \xi) \cdot p^\circ}$$

$$= \frac{\xi^2}{2 - \xi} \cdot \frac{R \cdot T'}{V \cdot p^\circ}$$

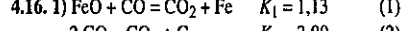
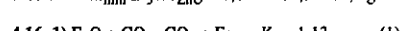
$$\text{A.N. : } \frac{R \cdot T'}{V \cdot p^\circ} = \frac{8,314 \times 1730}{10^{-2} \times 10^5} = 14,38, K_p(T') = 15;$$

$$\text{soit : } \xi = 1,014 \text{ mol, de sorte que } n_{\text{T}} = 3,014 \text{ mol}$$

$$\text{et } P = n_{\text{T}} \cdot \frac{R \cdot T'}{V} = 43,4 \text{ bar.}$$

$$\text{b) Il faut } n_{\text{ZnO}}^\circ \geq \xi,$$

$$\text{d'où : } m_{\text{min}} \geq \xi \cdot M_{\text{ZnO}} = 1,014 \times 81,3 = 82,5 \text{ g}$$



Lorsque l'équilibre du système est atteint, les deux constantes sont simultanément satisfaites.

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} ; K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot p^\circ}{P_{\text{CO}}^2}$$

$$\text{D'où : } \frac{K_1}{K_2} = \frac{P_{\text{CO}}}{p^\circ} = n_{\text{CO}} \cdot \frac{R \cdot T}{V \cdot p^\circ}$$

$$\text{soit : } n_{\text{CO}} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{V \cdot p^\circ}{R \cdot T} = 7,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{On tire ensuite de } K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}} \text{ que :}$$

$$n_{\text{CO}_2} = K_1 \cdot n_{\text{CO}} = 8,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$2) \bullet \text{ Conservation de C : } y = n_{\text{C}} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} \quad (a)$$

comme $n_{\text{C}} > 0$ à l'équilibre, il vient :

$$y > n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} = 0,152 \text{ mol}$$

$$\bullet \text{ Conservation de O : } x + y = n_{\text{FeO}} + n_{\text{CO}} + 2 \cdot n_{\text{CO}_2} \quad (b)$$

avec $n_{\text{FeO}} > 0$, il vient :

$$x + y > n_{\text{CO}} + 2 \cdot n_{\text{CO}_2} = 0,233 \text{ mol.}$$

$$\bullet \text{ Conservation de Fe : } x = n_{\text{Fe}} + n_{\text{FeO}} \quad (c)$$

D'où : d'après (b) :

$$n_{\text{Fe}} = x - n_{\text{FeO}} = x - [x + y - n_{\text{CO}} - 2 \cdot n_{\text{CO}_2}]$$

$$n_{\text{Fe}} = n_{\text{CO}} + 2 \cdot n_{\text{CO}_2} - y > 0$$

$$\text{soit : } y < n_{\text{CO}} + 2 \cdot n_{\text{CO}_2} = 0,233 \text{ mol}$$

$$\text{D'où les conditions : } y \in]0,152 ; 0,233 \text{ mol} ;$$

$$x + y > 0,233 \text{ mol.}$$

4.17. Pour les trois équilibres, les constantes sont de la

forme :

$$K_i = \frac{(P_{\text{CO}_2})_i}{(P_{\text{CO}})_i} = \left(\frac{n_2}{n_1} \right)_i = \frac{y_i}{x_i}$$

Ces équilibres sont successifs et correspondent à des

valeurs de y :

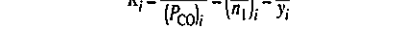
$$y_1 = \frac{1}{K_1} = 0 ; y_2 = \frac{1}{K_2} = 0,25 ; y_3 = \frac{1}{K_3} = 1,25$$

$$\bullet \quad 3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = \text{CO}_2 + 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \quad (1)$$

début 3 x 0 0

fin 0 $x_1 - 1$ 1 2

La réaction (1) s'achève pour $x_1 = 1 \text{ mol}$.

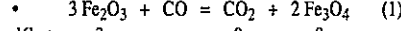


début 2 $x_2 - 1$ 1 0

fin 0 $x_3 - 3$ 3 6

$$\text{De } K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{x_2 - 1} = \frac{3}{x_3 - 3}, \text{ on tire :}$$

$$x_2 = 1,25 \text{ mol ; } x_3 = 3,75 \text{ mol}$$



début 6 $x_4 - 3$ 3 0

fin 0 $x_4 - 9$ 9 6

$$\text{De } K_3 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{3}{x_4 - 3} = \frac{9}{x_5 - 9}, \text{ on tire :}$$

$$x_4 = 6,75 \text{ mol ; } x_5 = 20,25 \text{ mol}$$

D'où les expressions de $y = f(x)$:

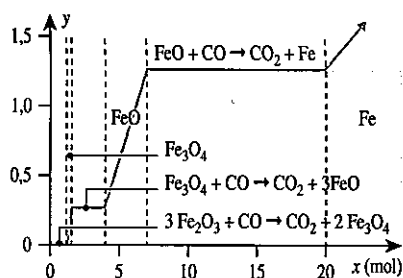
$$a) x \leq 1,00, y = 0 ; b) x \in [1,00 ; 1,25], y = x - 1 ;$$

$$c) x \in [1,25 ; 3,75], y = 0,25 ;$$

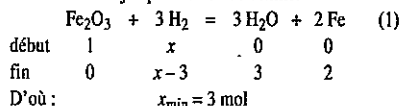
$$d) x \in [3,75 ; 6,75], y = 1/3 \cdot x - 1 ;$$

$$e) x \in [6,75 ; 20,25], y = 1,25 ;$$

$$f) x > 20,25, y = 1/9 \cdot x - 1.$$



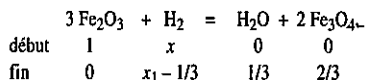
4.18. 1) En circuit ouvert, les gaz formés étant évacués, la réduction va jusqu'à son stade ultime.



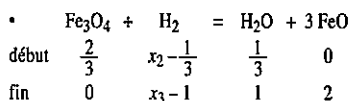
2) a) En circuit fermé, les équilibres successifs s'établissent, avec :

$$K_1 = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)_i = \frac{P - P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{1-y}{y}$$

D'où $K_1 \rightarrow \infty$ pour $y_1 = 0$, $K_2 = 2$ pour $y_2 = 0,333$ et $K_3 = 0,5$ pour $y_3 = 0,667$.

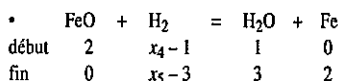


Fin de réaction (1) pour $x_1 = 0,333 \text{ mol}$.



$$\text{De } K_2 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1/3}{x_2 - 1/3} = \frac{1}{x_3 - 1}$$

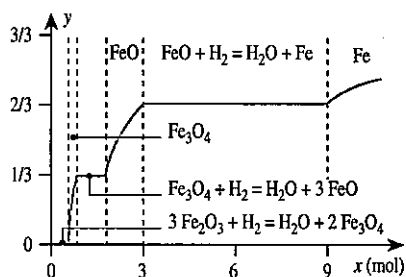
il vient : $x_2 = 0,50 \text{ mol}$; $x_3 = 1,50 \text{ mol}$



$$\text{De } K_3 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{x_4 - 1} = \frac{3}{x_5 - 3}, \text{ il vient : } x_4 = 3 \text{ mol}; x_5 = 9 \text{ mol}$$

D'où, en circuit fermé : $x_{\min} = 9 \text{ mol}$

- b) a) $x \leq 0,333$, $y = 0$;
 b) $x \in [0,333; 0,5]$, $y = \frac{x-1/3}{x}$;
 c) $x \in [0,5; 1,5]$, $y = 0,333$;
 d) $x \in [1,5; 3]$, $y = \frac{x-1}{x}$;
 e) $x \in [3; 9]$, $y = 0,667$;
 f) $x > 9$, $y = \frac{x-3}{x}$.



y	espèce stable	f(x)	x
0,167	Fe ₃ O ₄	$1 - \frac{1}{3x}$	0,4
0,50	FeO	$1 - \frac{1}{x}$	2
0,75	Fe	$1 - \frac{3}{x}$	12

$$4.19 \text{ 1) } \Delta_r G(T) = -481,3 + 0,1368 \cdot T.$$

2) $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \ln K_3 = \Delta_r G^\circ - R \cdot T \ln P_{\text{Cl}_2} / p^\circ$.
 - Si $y = \Delta_r G^\circ$, équilibre entre les trois espèces (Cl_2 , Mn , MnCl_2).
 - Si $y > \Delta_r G^\circ$, domaine de stabilité de MnCl_2 qui coexiste avec Cl_2 .
 - Si $y < \Delta_r G^\circ$, domaine de stabilité de Mn qui coexiste avec Cl_2 .

3) a) $\Delta_r G_1^\circ(T) = -16,4 + 0,0173 \cdot T$;
 $\Delta_r G_2^\circ(T) = -73,6 + 0,0817 \cdot T$.

b) $v = (N - R) + Z - \phi$.

Dans les deux cas : $v = 3$

En partant de MnO_2 et HCl seuls, $N_{\text{eq}} = 2$.

c) $\Delta_r G_2^\circ(T) < \Delta_r G_1^\circ(T)$ pour $T < 888 \text{ K}$.

Formation de Cl_2 favorisée à basse température.

4.20. 1) a) $2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{cr}) + \text{Mn}(\text{cr}) = \text{MnO}(\text{cr}) + 3\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{cr}) \quad (1)$

$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \cdot \Delta_r S_1^\circ = -30,2 - 0,0055 \cdot T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

Tout est solide, $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^\circ$ est négatif à toute température : réaction possible.

b) Soit $\text{SiO}_2(\text{cr}) + 2\text{Mn}(\text{cr}) = \text{Si}(\text{cr}) + 2\text{MnO}(\text{cr}) \quad (2)$

$\Delta_r G_2^\circ = 140,3 - 0,0327 \cdot T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
 À 1300 K , $\Delta_r G_2^\circ = 97,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Comme tout est solide, $\Delta_r G = \Delta_r G_2^\circ$; il n'y a donc pas réaction : le tube de silice peut être utilisé.

2) a) $\text{Mn}(\text{cr}) = \text{Mn}(\text{g}) \quad (3)$

$\Delta_r G_3^\circ = 280,7 - 0,1416 \cdot T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

$P(\text{Mn}) = p^\circ \cdot K^\circ = p^\circ \cdot \exp(-\Delta_r G_3^\circ / R \cdot T)$
 À 1300 K , $P(\text{Mn}) = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$.

b) $2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{cr}) + \text{Mn}(\text{g}) = \text{MnO}(\text{cr}) + 3\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{cr}) \quad (4)$

$\Delta_r G_4^\circ = -310,9 + 0,1361 \cdot T$

$\Delta_r G_4 = \Delta_r G_4^\circ + R \cdot T \ln Q = \Delta_r G_4^\circ + R \cdot T \ln \frac{1}{P_{\text{Mn}(\text{g})}}$

$\Delta_r G_4 = -310,9 + 0,1361 \cdot T - 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \ln P_{\text{Mn}(\text{g})}$
 À 1300 K , $\Delta_r G_4 = -37,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: réaction possible.

■ Soit $\text{SiO}_2(\text{cr}) + 2\text{Mn}(\text{g}) = \text{Si}(\text{cr}) + 2\text{MnO}(\text{cr}) \quad (5)$

$\Delta_r G_5^\circ = -421,1 + 0,2505 \cdot T$

$\Delta_r G_5 = \Delta_r G_5^\circ + R \cdot T \ln \frac{1}{P_{\text{Mn}(\text{g})}^2}$

$\Delta_r G_5 = -421,1 + 0,2505 \cdot T - 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot 2 \cdot \ln P_{\text{Mn}(\text{g})}$
 À 1300 K , $\Delta_r G_5 = 97,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r G_5 > 0$, la vapeur de manganèse ne réduit pas la silice.

■ Soit : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr}) + 3\text{Mn}(\text{g}) = 3\text{MnO}(\text{cr}) + 2\text{Al}(\ell) \quad (6)$

$\Delta_r G_6^\circ = -299,7 + 0,3136 \cdot T$

$\Delta_r G_6 = \Delta_r G_6^\circ + R \cdot T \ln \frac{1}{P_{\text{Mn}(\text{g})}^3}$

$\Delta_r G_6 = -299,7 + 0,3136 \cdot T - 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot 3 \cdot \ln P_{\text{Mn}(\text{g})}$
 À 1300 K , $\Delta_r G_6 = 397,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r G_6 > 0$, la vapeur de manganèse ne réduit pas l'alumine.

L'utilisation de manganèse vapeur favorise la réaction d'un point de vue cinétique en améliorant le contact entre les réactifs et évite de souiller les oxydes de titane avec du manganèse métal.

5.1. 1) a) $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2$.
 L'élément Cu a été réduit ($+I \rightarrow 0$) ;
 l'élément S a été oxydé ($-II \rightarrow +IV$)

b) $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}$.
 Les deux éléments gardent le même n.o. : la réaction n'est pas une réaction redox.

c) $2\text{NH}_3 + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$.
 L'élément oxygène a été réduit ; l'élément N a été oxydé ($-III \rightarrow +II$).

d) $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$. L'élément C de CO_2 a été réduit ($+IV \rightarrow +II$) ; l'élément C du corps simple a été oxydé ($0 \rightarrow +II$) ; la réaction est une médiamutation.

e) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$. L'élément fer a été réduit ; l'iode a été oxydé.

f) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Les trois éléments gardent le même n.o. : la réaction n'est pas une réaction redox.

2) et 3) a) $\text{NO}_3^-(\text{N} + V) / \text{NH}_3(\text{N} - III)$:

$\text{NO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

$E = E^\circ + \frac{0,06}{8} \log \left(\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NH}_3]} \cdot \frac{h^9}{c^9} \right)$

b) $\text{PbO}_2(\text{Pb} + IV) / \text{Pb}^{2+}(\text{Pb} + II)$:

$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$;

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h^4}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot c^4} \right)$

c) $\text{SO}_4^{2-}(\text{S} + VI) / \text{H}_2\text{S}(\text{S} - II)$:

$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$;

$E = E^\circ + \frac{0,06}{8} \log \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot \frac{h^{10}}{c^{10}} \right)$

d) $\text{O}_2(0) / \text{H}_2\text{O}_2(0 - I)$:

$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$;

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{p^\circ} \cdot \frac{h^2}{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot c^2} \right)$

5.2. a) $0,74 \text{ V}$;
 b) $-0,46 \text{ V}$;
 c) $0,25 \text{ V}$;
 d) $0,81 \text{ V}$;
 e) $1,39 \text{ V}$.

5.3. 2,3. $R \cdot T / F = 0,059 \text{ V}$ (A.N. avec 0,06, puis 0,059) :

a) $\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{Ag} = \text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ag}^+$;
 $K^0 = 1,0 \cdot 10^8 (1,37 \cdot 10^8)$: réaction quantitative.

b) $2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Ag}^+ + \text{Cu}$;
 $K^0 = 4,6 \cdot 10^{-16} (2,55 \cdot 10^{-16})$: réaction d'avancement négligeable.

c) $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cu} = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$;
 $K^0 = 4,6 \cdot 10^{-12} (2,55 \cdot 10^{-12})$: réaction d'avancement négligeable.

d) $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}$;
 $K^0 = 4,6 \cdot 10^{-15} (2,55 \cdot 10^{-15})$: réaction d'avancement négligeable.

e) $3\text{MnO}_4^- + 24\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{Fe}$

$= 3\text{Mn}^{2+} + 36\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$;
 $K^0 = 6,3 \cdot 10^{386} (2,0 \cdot 10^{393})$: réaction quantitative (avec $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe} : -0,037 \text{ V}$ calculé à l'aide de $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$).

5.4. 1) $3\text{Co}^{2+} = 2\text{Co}^{3+} + \text{Co}$; $K^0 = 2,15 \cdot 10^{-70}$;
 $[\text{Co}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Co}^{3+}] \approx 4,6 \cdot 10^{-37} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2) $3\text{ClO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{ClO}_4^- + \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$;
 $K^0 = 10^{1,43-1,19/0,015} = 1,0 \cdot 10^{16}$;
 soit ξ_v l'avancement volumique de la réaction :

$[\text{HClO}] = \xi_v$;
 $[\text{ClO}_4^-] = 2\xi_v$; $[\text{ClO}_3^-] = (0,1 - 3\xi_v)$;

à l'équilibre : $\frac{4 \cdot \xi_v^3}{(0,1 - 3 \cdot \xi_v)^3} = 10^{16}$

soit $\xi_v = 0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en supposant la réaction quantitative ;

$[\text{ClO}_3^-] = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (hypothèse vérifiée).

5.5. 1) • Exprimons, en fonction du pH, les concentrations des espèces dans une solution saturée en hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

$$K_S = \frac{[\text{Cr}^{3+}] \cdot \omega^3}{c^4} = \frac{[\text{Cr}^{3+}] \cdot K_e \cdot c^2}{h^3}$$

d'où $\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{c^2} = \frac{K_S}{K_e} \cdot \frac{h^3}{c^2} = 10^{12-3\text{pH}}$

$$K_S = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-] \cdot h}{\omega} = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-] \cdot h}{K_e \cdot c^2}$$

d'où $\frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]}{c^2} = \frac{K_e \cdot K_S}{h} = 10^{\text{pH}-14,4}$

• Les valeurs limites du pH compatibles avec l'existence d'un précipité d'hydroxyde satisfont aux relations : $[\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-] \leq C_{\text{tot}}$

$$\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{c^2} = 10^{12-3\text{pH}}$$

$$\frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]}{c^2} = 10^{\text{pH}-14,4}$$

Soit pour $C_{\text{tot}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $10^{12-3\text{pH}} + 10^{\text{pH}-14,4} \leq 10^{-1}$

D'où l'équation en h (de degré 4) : $10^{12} \cdot h^4 - 10^{-1} \cdot h + 10^{-14,4} \leq 10^{-1}$

que n'importe quelle calculatrice sait résoudre numériquement, mais on peut remarquer que les deux termes en h prennent en général des valeurs très différentes. Supposons $[\text{Cr}^{3+}] \gg [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$, alors l'équation devient : $10^{12} \cdot h^4 = 10^{-1}$ dont la solution est $\text{pH} = 4,3$; supposons $[\text{Cr}^{3+}] \ll [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$, alors l'équation devient : $10^{-1} \cdot h = 10^{-14,4}$ dont la solution est $\text{pH} = 13,4$. On vérifie que, dans chaque cas, le terme négligé est bien négligeable.

Pour $[\text{Cr}^{3+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

domaine d'existence de $\text{Cr}(\text{OH})_3$: $4,3 \leq \text{pH} \leq 13,4$

domaine de prédominance de Cr^{3+} : $\text{pH} \leq 4,3$

domaine de prédominance de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$: $13,4 \leq \text{pH}$

2) $\text{pH} \leq 4,3$: $[\text{Cr}^{3+}] = C_{\text{tot}}$

• $4,3 \leq \text{pH} \leq 13,4$: dans la solution saturée, la concentration en Cr^{3+} est fixée par le produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$: $\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{c^2} = \frac{K_S}{K_e} \cdot \frac{h^3}{c^2} = 10^{12-3\text{pH}}$

• Pour $\text{pH} \geq 13,4$, l'hydroxyde de chrome (III) n'est plus présent ; la forme prédominante du chrome (III) est l'ion tétrahydroxochromate $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$; $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-] = C_{\text{tot}}$. On établit la relation entre les concentrations $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$ et $[\text{Cr}^{3+}]$ en étudiant l'équilibre : $\text{Cr}(\text{OH})_4^- = \text{Cr}^{3+} + 4 \text{OH}^-$ qui peut être considéré comme la somme des réactions de constante K_S et $1/K$; la constante K' correspondante est donc :

$$K' = K_S/K = \frac{[\text{Cr}^{3+}] \cdot \omega^3}{c^4} \cdot \frac{\omega}{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]} = \frac{[\text{Cr}^{3+}] \cdot \omega^4}{c^4 \cdot [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{K_S}{K \cdot K_e} \cdot \left(\frac{h}{c}\right)^4 \cdot [\text{Cr}(\text{OH})_4^-] = \frac{K_S}{K \cdot K_e} \cdot \left(\frac{h}{c}\right)^4 \cdot C_{\text{tot}}$$

$$= 10^{26,4-4\text{pH}}$$

5.6. 1) $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = [1 \cdot E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 2 \cdot E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})]/3 = -0,037 \text{ V}$

2) $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) =$

$[2 \cdot E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) + 1 \cdot E^0(\text{HNO}_2/\text{NO})]/3 = 0,96 \text{ V}$

3) $E^0(\text{ClO}_4^-/\text{HClO}) =$

$[2 \cdot E^0(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) + 4 \cdot E^0(\text{ClO}_3^-/\text{HClO})]/6 = 1,35 \text{ V}$

5.7. 1) Les deux méthodes donnent :

$$E^0(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log (\beta_6/\alpha_6/\alpha_3) = 0,35 \text{ V}$$

5.8. 1) a) $E^0(\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}) = E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$

$$+ \frac{0,06}{2} \log \frac{K_S}{K_e^2} = -1,86 \text{ V}$$

b) Le potentiel standard apparent E^{0*} correspond à une activité unité pour les ions Mg^{2+} .

$\text{pH} \leq 8,5$: $E^{0*} = -2,37 \text{ V}$

$\text{pH} \geq 8,5$: $E^{0*} = (-1,86 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$

2) a) $\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$

$$E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0,14 - 0,06 \cdot \text{pH} + 0,03 \log \left(\frac{c^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \right)$$

$$\text{p}K_{\text{a}1} < \text{pH} < \text{p}K_{\text{a}2} : [\text{HS}^-] = C_{\text{tra}} \text{ et } [\text{H}_2\text{S}] = \frac{h \cdot [\text{HS}^-]}{K_{\text{a}1} \cdot c^2}$$

$$E_{\text{S}/\text{HS}^-} = 0,14 + 0,03 \log K_{\text{a}1} = -0,07 \text{ V}$$

$$\text{p}K_{\text{a}2} < \text{pH} : [\text{S}^{2-}] = C_{\text{tra}} \text{ et } [\text{H}_2\text{S}] = \frac{h^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2} \cdot c^2}$$

$$E_{\text{S}/\text{S}^{2-}} = 0,14 + 0,03 \log (K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2}) = -0,48 \text{ V}$$

$\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}1}$: $E^{0*} = (0,14 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$

$\text{p}K_{\text{a}1} < \text{pH} < \text{p}K_{\text{a}2}$: $E^{0*} = (-0,07 - 0,03 \cdot \text{pH}) \text{ V}$

$\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}2}$: $E^{0*} = -0,48 \text{ V}$

5.9. pH_1 , pH de précipitation de $\text{Ce}(\text{OH})_3$: 2 ;

pH_2 , pH de précipitation de $\text{Ce}(\text{OH})_3$: $7,67$.

IV/III : $\text{pH} < \text{pH}_1$: $E_1 = 1,74 \text{ V}$;

$\text{pH}_1 < \text{pH} < \text{pH}_2$: $E_1 = (2,22 - 0,24 \cdot \text{pH}) \text{ V}$;

$\text{pH} > \text{pH}_2$: $E_1 = (0,84 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$.

III/0 : $\text{pH} < \text{pH}_2$: $E_2 = -2,37 \text{ V}$;

$\text{pH} > \text{pH}_2$: $E_2 = (-1,91 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$.

5.10 1) Prédominance : $A = \text{Hg}^{2+}$; $B = \text{Hg}_2^{2+}$.

Stabilité C : métal Hg (liquide pur) ; D : HgO.

2) • Sur 1 : $[\text{Hg}^{2+}] = C_{\text{tra}}/2$ et $[\text{Hg}_2^{2+}] = C_{\text{tra}}/4$; $E_1 = 0,85 \text{ V}$.

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]^2 \cdot c^2} = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{c^2} \right)$$

d'où : $E_1^0 = E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}) = 0,91 \text{ V}$.

• Sur 2 : $[\text{Hg}_2^{2+}] = C_{\text{tra}}$; $E_2 = 0,73 \text{ V}$.

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{c^2} = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{c^2} \right)$$

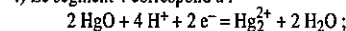
d'où : $E_2^0 = E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,79 \text{ V}$.

3) $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{HgO(s)} + \text{H}_2\text{O}$;

sur 3 : $[\text{Hg}_2^{2+}] = C_{\text{tra}}$; $\text{pH} = 2$

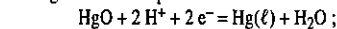
d'où $K_S = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot \omega^2}{c^3} = 10^{-26}$

4) Le segment 4 correspond à :



donc $\sigma_4 = -(4/2) \times 0,06 = -0,12 \text{ V}$.

Le segment 5 correspond à :



donc $\sigma_5 = -(2/2) \times 0,06 = -0,06 \text{ V}$.

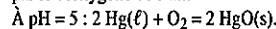
5) $\text{Hg}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{HgO(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Hg}(\ell)$; à l'intersection de 2 et 4 : $[\text{Hg}_2^{2+}] = C_{\text{tra}}$, $\text{pH} = 3$ et les conditions de l'équilibre sont remplies :

$$K = \frac{h^2}{[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot c^2} = 10^{-4}$$

6) a) Le métal mercure et l'eau ont en commun une partie de leur domaine de stabilité : Hg n'est pas attaqué par les acides à anion non oxydant.

b) Aucune espèce ne peut oxyder l'eau pour la même raison.

c) Toutes les espèces sont susceptibles d'être oxydées par le dioxygène de l'air.



5.11. 1) $A = \text{HClO}$; $B = \text{Cl}_2$; $C = \text{Cl}^-$; $D = \text{ClO}^-$.

2) • Sur 1 : $[\text{ClO}^-] = C_{\text{tra}}/2$ et $[\text{Cl}_2] = C_{\text{tra}}/4$;

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}_2] \cdot c^2} \right) - 0,06 \cdot \text{pH}$$

$$= E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{c^2} \right) - 0,06 \cdot \text{pH}$$

d'où $E_1^0 = E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,59 \text{ V}$.

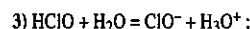
• Sur 2 : $[\text{Cl}^-] = C_{\text{tra}}/2$ et $[\text{Cl}_2] = C_{\text{tra}}/4$;

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}_2] \cdot c^2}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

$$= E_2^0 - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{c^2} \right)$$

d'où $E_2^0 = E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V}$.

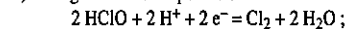
$$\bullet E^0(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = (E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2))/2 = 1,49 \text{ V}$$



sur 5 : $[\text{ClO}^-] = [\text{Cl}^-] = C_{\text{tra}}/2$;

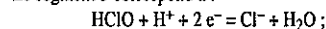
$\text{pH} = 7,5$, d'où $\text{p}K_a = 7,5$.

4) Le segment 1 correspond à :



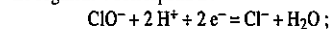
donc $\sigma_1 = -(2/2) \times 0,06 = -0,06 \text{ V}$.

Le segment 3 correspond à :

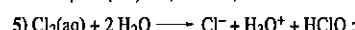


donc $\sigma_3 = -(1/2) \times 0,06 = -0,03 \text{ V}$.

Le segment 4 correspond à :



donc $\sigma_4 = -(2/2) \times 0,06 = -0,06 \text{ V}$.



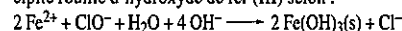
$$\log K^0 = \frac{1,39 - 1,59}{0,06} ; K^0 = 4,6 \cdot 10^{-4}$$

6) L'eau de Javel est un mélange – supposé équimolaire – de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

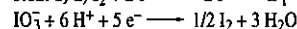
a) $\text{pH} = 10,1$ pour $[\text{ClO}^-] = [\text{Cl}^-] = C_{\text{tra}}/2 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $E = 1,49 - 0,06 \times 10,1 = 0,88 \text{ V}$.

b) Il y a médiamutation de Cl^- et HClO en Cl_2 : la solution devient saturée en dichlore qui se dégage alors dans l'atmosphère, or Cl_2 est très irritant et toxique.

c) L'ion fer (II) et l'ion hypochlorite n'ont aucun domaine commun : on observe l'oxydation du fer (II) en fer (III) et, comme le milieu est basique, la formation d'un précipité rouille d'hydroxyde de fer (III) selon :



5.12. 1) a) $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-$ $E_1^0 = E_1^0 = 0,62 \text{ V}$.

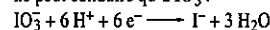


$$E_2^0 = (1,20 - 0,072 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

b) Les courbes représentant E_1^0 et E_2^0 en fonction du pH se coupent pour $\text{pH} = 8,1$:

pour $\text{pH} < 8,1$, l'oxydation des ions I^- conduit d'abord à I_2 , puis, si l'oxydant est assez fort, à IO_3^- ;

pour $\text{pH} > 8,1$, I_2 se dismute et l'oxydation des ions I^- ne peut conduire qu'à IO_3^- .

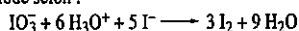


$$E_3^0 = (E_3^0 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

La continuité du potentiel pour $\text{pH} = 8,1$ suffit à déterminer $E_3^0 = 1,10 \text{ V}$.

2) a) $\text{pH} = 11$; $[\text{I}^-] = [\text{IO}_3^-] = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $E = E_3^0 = 0,44 \text{ V}$.

b) D'après le diagramme, il y a amphotérisation de l'élément selon :



$$K^0 = \frac{[\text{I}_2]^3 \cdot c^{09}}{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{I}^-]^5 \cdot h^6} = 2,2 \cdot 10^{48}$$

À l'équilibre : $h/c^0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; I^- est le réactif limitant et la réaction étant totale :

$$[\text{IO}_3^-] = 4 \cdot [\text{IO}_3^-]_{\text{in}}/5 = 0,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{I}_2] = 3 \cdot [\text{I}^-]_{\text{in}}/5 = 0,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{I}^-] \text{ se déduit de } K^0 : [\text{I}^-] = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$E = E_3^0 = 1,04 \text{ V}.$$

$$5.13. 1) \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2: E = (-0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}.$$

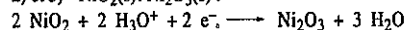
$$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}: E = (1,23 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}.$$

$$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}: E = (1,50 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}.$$

$$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}: \text{pH} \leq \text{p}K_a: E = (1,75 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V},$$

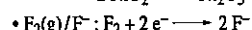
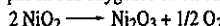
$$\text{pH} > \text{p}K_a: E = (2,10 - 0,09 \cdot \text{pH}) \text{ V}.$$

$$2) \text{ et } 3) \cdot \text{NiO}_2(\text{s})/\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s}):$$



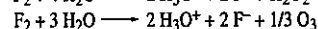
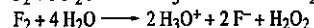
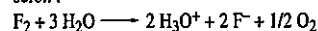
$$E_{\text{NiO}_2/\text{Ni}_2\text{O}_3} = 1,44 - 0,06 \cdot \text{pH}.$$

Quel que soit le pH, NiO_2 peut oxyder l'eau en dioxygène (mais pas en eau oxygénée ou en ozone) selon :



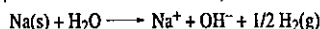
$$E_{\text{F}_2/\text{F}^-} = 2,87 + \frac{0,06}{2} \log \frac{p_{\text{F}_2} \cdot c^{02}}{p^0 \cdot [\text{F}^-]^2}$$

Quel que soit le pH, F_2 peut oxyder l'eau en dioxygène, eau oxygénée ou ozone, avec acidification du milieu, selon :



$$E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Na}^+]}{c^0} \right).$$

Quel que soit le pH, Na peut réduire l'eau en dihydrogène, avec alcalinisation du milieu, selon :



$$5.14. 1) \text{a)} \text{ClO}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O};$$

$$E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = 1,67 - 0,06 \cdot \text{pH} + 0,06 \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-]}.$$

L'équation de la droite frontière est $1,67 - 0,06 \cdot \text{pH}$; $E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) > E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ donc les ions hypochlorite oxydent l'eau.

b) $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + 1/2 \text{O}_2$ est l'équation-bilan de la réaction entre les ions hypochlorite et l'eau; donc $\log K = (1,67 - 1,23)/0,03 = 14,67$! La réaction est quantitative.

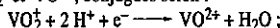
2) a) L'ordre des potentiels est le même que celui des potentiels standard puisque le coefficient du pH est le même : seul CoO_2 est donc susceptible d'oxyder l'eau. Si l'on considère que la solution est un mélange équimolaire d'ions ClO^- et d'ions Cl^- , elle peut oxyder successivement CoO en Co_3O_4 , puis Co_3O_4 en Co_2O_3 et enfin Co_2O_3 en CoO_2 . Celui-ci oxyde l'eau en dioxygène en redonnant Co_2O_3 ; ClO^- oxyde à nouveau Co_2O_3 en CoO_2 qui réagit à nouveau sur l'eau : si l'on admet que ce cycle de réactions est plus rapide que la réaction $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + 1/2 \text{O}_2$, CoO_2 joue bien le rôle de catalyseur.

5.15. 1) (I) : $\text{V}(\text{OH})_2$; (II) : $\text{V}(\text{OH})_3$; (III) : $\text{VO}(\text{OH})_2$; (IV) : $\text{VO}_2(\text{OH})$.

cf. le diagramme.

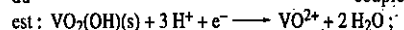
1 : VO_2^+ ; 2 : VO^{2+} ; 3 : V^{3+} ; 4 : V^{2+} ; 5 : $\text{V}(\text{cr})$; 6 : $\text{VO}_2(\text{OH})(\text{s})$; 7 : $\text{VO}(\text{OH})_2(\text{s})$; 8 : $\text{V}(\text{OH})_3(\text{s})$; 9 : $\text{V}(\text{OH})_2(\text{s})$.

• A appartient à la droite frontière séparant les domaines de VO_2^+ et VO^{2+} , conjugués selon :



$$E = 1,00 - 0,12 \cdot \text{pH}. \text{pH}_A = 0,5 \text{ donc } E_A = 0,94 \text{ V}.$$

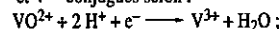
• AB est la frontière séparant les domaines de $\text{VO}_2(\text{OH})(\text{s})$ et VO^{2+} ; la demi-équation électronique du couple est :



$$E - 0,94 = -0,18 \cdot (\text{pH} - 0,5).$$

$$\text{pH}_B = 3,0 \text{ donc } E_B = 0,49 \text{ V}.$$

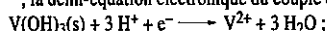
• C appartient à la droite frontière séparant les domaines de VO^{2+} et V^{3+} conjugués selon :



$$E = (0,36 - 0,12 \cdot \text{pH}) \text{ V}. \text{pH}_C = 3 \text{ donc } E_C = 0,0 \text{ V}.$$

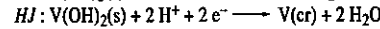
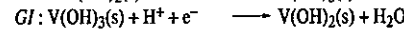
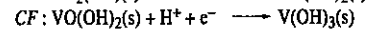
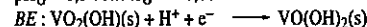
$$\bullet E_D = E^0(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0,25 \text{ V}.$$

• DG est la frontière séparant les domaines de $\text{V}(\text{OH})_3(\text{s})$ et V^{2+} ; la demi-équation électronique du couple est :



$$E - (-0,25) = -0,18 \cdot (\text{pH} - 3).$$

$$\text{pH}_G = 6,5 \text{ donc } E_G = -0,88 \text{ V}.$$



Toutes les demi-équations électroniques mettent en jeu un nombre d'ions H^+ égal à celui des e^- : leurs pentes sont toutes égales à 0,06 V.

2) a) • L'hydroxyde $\text{VO}_2(\text{OH})$, rouge brique, précipite selon : $\text{VO}_2^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{VO}_2(\text{OH})(\text{s})$.

On calcule K_{SIIV} à la limite de précipitation soit $\text{pH} = 0,5$ pour $[\text{VO}_2^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$K_{\text{SIIV}} = \frac{[\text{VO}_2^+] \cdot \omega}{c^0} = 10^{-1} \cdot 10^{-13,5} = 10^{-14,5} = 3,2 \cdot 10^{-15}.$$

• De même, l'hydroxyde $\text{VO}(\text{OH})_2$ précipite selon : $\text{VO}^{2+} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{VO}(\text{OH})_2(\text{s})$.

On calcule K_{SIIII} à la limite de précipitation soit $\text{pH} = 3$, pour $[\text{VO}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$K_{\text{SIIII}} = \frac{[\text{VO}^{2+}] \cdot \omega^2}{c^0} = 10^{-1} \cdot 10^{-22} = 10^{-23}.$$

• Pour $\text{V}^{3+} + 3 \text{OH}^- \longrightarrow \text{V}(\text{OH})_3(\text{s})$,

$$K_{\text{SIII}} = \frac{[\text{V}^{3+}] \cdot \omega^3}{c^0} = 10^{-1} \cdot 10^{-33} = 10^{-34}.$$

• Pour $\text{V}^{2+} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{V}(\text{OH})_2(\text{s})$,

$$K_{\text{SII}} = \frac{[\text{V}^{2+}] \cdot \omega^2}{c^0} = 10^{-1} \cdot 10^{-15} = 10^{-16}.$$

b) À $\text{pH} = 2,0$, l'élévation progressive du potentiel d'une solution d'ions V^{2+} provoque leur transformation en ions V^{3+} pour $E = -0,25 \text{ V}$; l'apparition du précipité rouge brique de $\text{VO}_2(\text{OH})$ a lieu au point d'intersection de AB avec la verticale d'abscisse $\text{pH} = 2$ soit pour $E = (0,94 - 0,18 \cdot (2 - 0,5)) = 0,67 \text{ V}$.

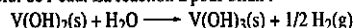
3) (I) : $\text{V}(\text{OH})_2$ donc (I') : V_2O ; (II) : $\text{V}(\text{OH})_3$ donc (II') : V_2O_3 ; (III) : $\text{VO}(\text{OH})_2$ donc (III') : V_2O_4 ; (IV) : $\text{VO}_2(\text{OH})$ donc (IV') : V_2O_5 .

Pour étudier la stabilité de ces oxydes en présence d'eau, on reporte sur le diagramme les droites des couples $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$: à l'exception de V_2O , tous

ces oxydes ont un domaine d'existence commun avec l'eau et peuvent donc être stables en sa présence. Le seul dont le domaine d'existence soit entièrement contenu dans celui de l'eau est V_2O_4 : c'est donc l'oxyde le plus stable, en présence d'eau.

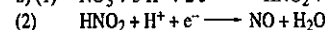
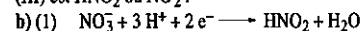
4) D'après le diagramme E-pH, le vanadium n'est pas un métal « noble », car son domaine d'existence est entièrement disjoint de celui de l'eau : en présence d'eau, il est oxydé. La quasi-absence de réaction du vanadium aussi bien vis-à-vis de l'eau que vis-à-vis de l'acide chlorhydrique dilué ne peut donc être que d'origine cinétique : la réaction de réduction de l'eau ou des ions hydronium est très lente. Il est également possible que les oxydes ou hydroxydes, qui se forment dès que le pH est supérieur à 3, forment une couche adhérente et compacte qui protège le métal contre une oxydation en profondeur : c'est le phénomène de passivité (cf. chapitre suivant).

5) L'hydroxyde $\text{V}(\text{OH})_2(\text{s})$ réagit directement sur l'eau, car son domaine d'existence est entièrement disjoint de celui de l'eau. La réaction a pour bilan :



Cet hydroxyde ne peut donc pas exister dans la nature (sauf s'il existe un blocage cinétique).

5.16. 1) a) $\text{p}K_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,3$; selon la valeur de pH par rapport à $\text{p}K_a$, l'espèce majoritaire de l'azote (III) est HNO_2 ou NO_2^- .



$$\text{c)} E_1 = 0,94 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_2]} \cdot \frac{h^3}{c^0} \right)$$

$$E_2 = 0,99 + 0,059 \log \left(\frac{[\text{HNO}_2]}{c^0} \cdot \frac{h}{c^0} \cdot \frac{p^0}{p_{\text{NO}}} \right)$$

$$(D_1): E_1^* = E_1^0 - 0,0885 \cdot \text{pH};$$

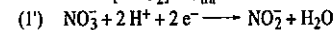
$$(D_2): E_2^* = E_2^0 - 0,059 \cdot \text{pH};$$

$$A(-1,69; 1,09 \text{ V}).$$

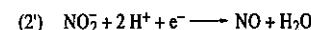
d) et e) Les domaines de prédominance de HNO_2 sont disjoints dans l'intervalle de pH (pH_A ; $\text{p}K_a$): HNO_2 est instable thermodynamiquement et tend à se dismuter en NO et NO_3^- .

2) Pour $\text{pH} > 3,3$, l'espèce majoritaire de l'azote (III) est NO_2^- : $[\text{HNO}_2] = \frac{[\text{NO}_2^-]}{K_a} \cdot \frac{h}{c^0}$; on reporte dans les expressions précédentes et prenant :

$$[\text{HNO}_2] = C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



$$E_1 = 0,94 + \frac{0,059}{2} \log \left(K_a \cdot \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_3^-]} \cdot \frac{h^2}{c^0} \right)$$



$$E_2 = 0,99 + 0,059 \log \left(\frac{[\text{NO}_2^-]}{K_a \cdot c^0} \cdot \frac{h^2}{c^0} \cdot \frac{p^0}{p_{\text{NO}}} \right)$$

$$(D'_1): E_1^* = E_1^0 - 0,059 \cdot \text{pH} - 0,059 \cdot \text{p}K_a/2$$

$$= (0,842 - 0,059 \cdot \text{pH}) \text{ V}.$$

$$(D'_2): E_2^* = E_2^0 - 0,118 \cdot \text{pH} + 0,059 \cdot \text{p}K_a$$

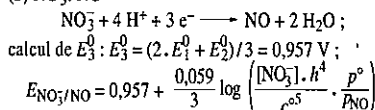
$$= (1,185 - 0,118 \cdot \text{pH}) \text{ V}.$$

Soit B le point d'intersection de (D'_1) et (D'_2) : $B(5,80; 0,500 \text{ V})$.

3) Entre pH_A et pH_B , l'azote (III) ne possède pas de domaine de prédominance : HNO_2 et NO_2^- sont instables thermodynamiquement et tendent à se dismuter en NO et NO_3^- : il faut donc étudier le couple (3) NO_3^-/NO dans cet intervalle.



(3) NO₃/NO



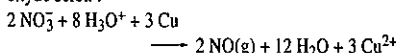
$$(D_3): E_3^0 = E_3^0 - 0,0787 \cdot \text{pH}.$$

Remarque: (D₃) n'est autre que le segment AB.

4) a) Le domaine de pH accessible pratiquement va de -1 à 15, ce qui correspond à des solutions d'acide fort ou de base forte de concentration supérieure à 10 mol.L⁻¹.

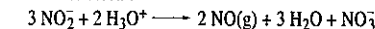
b) Pour une solution d'acide nitrique, même diluée, le pH est inférieur à 4; traçons sur le diagramme la droite représentant le potentiel standard apparent du couple Cu²⁺/Cu: c'est l'horizontale d'ordonnée 0,34 V.

Le diagramme montre que le domaine d'existence du métal cuivre est entièrement disjoint de celui de l'ion nitrate: en présence d'ions nitrate et hydronium, il est oxydé selon:



Au contact du dioxygène de l'air, NO s'oxyde instantanément en dioxyde d'azote NO₂ qui donne des vapeurs rousses. Remarque: Pour pH < pH_B = 5,8, l'acide nitreux ou l'ion nitrite se dismutent; la réduction de l'acide nitrique par le métal cuivre ne peut donc conduire qu'à NO.

c) Dès que le pH est inférieur à pH_B = 5,8, l'ion nitrite se dismuté selon:

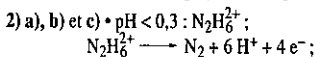


On observe l'apparition de vapeurs rousses de NO₂, résultant de l'oxydation du NO formé par la dismutation.

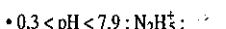
5.17. 1) Ammoniac: n.o.(N) = -III;

hydrazine N₂H₄: n.o.(N) = -II.

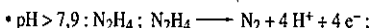
NH₃ est un réducteur; N₂H₄ est un ampholyte redox.



$$E_{\text{N(0)/N(-II)}} = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_6^{2+}}^0 - 0,09 \cdot \text{pH} + 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{N}_2}}{p^{\circ}} \cdot \frac{c^{\circ}}{[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}]} \right).$$

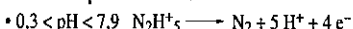


$$E_{\text{N(0)/N(-II)}} = -0,20 - 0,0075 \cdot \text{pH} + 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{N}_2}}{p^{\circ}} \cdot \frac{c^{\circ}}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \right).$$

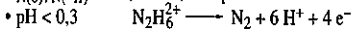


$$E_{\text{N(0)/N(-II)}} = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^0 - 0,06 \cdot \text{pH} + 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{N}_2}}{p^{\circ}} \cdot \frac{c^{\circ}}{[\text{N}_2\text{H}_4]} \right).$$

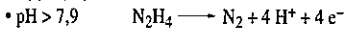
Les potentiels standard des couples manquants sont déterminés par continuité.



$$E_{\text{N(0)/N(-II)}}^0 = -0,20 + 0,075 \cdot \text{pH}.$$

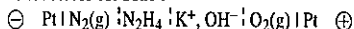


$$E_{\text{N(0)/N(-II)}}^0 = -0,195 - 0,09 \cdot \text{pH}.$$

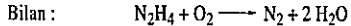
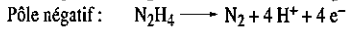
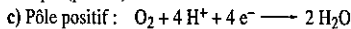


$$E_{\text{N(0)/N(-II)}}^0 = -0,318 - 0,06 \cdot \text{pH}.$$

3) a) et b) Un comburant est un oxydant; un combustible est un réducteur. Donc O₂ est réduit et l'électrode à oxygène est le pôle positif de la pile; N₂H₄ est oxydé et l'électrode à hydrazine est le pôle négatif. La chaîne de conducteurs est donc:

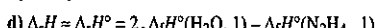


La potasse concentrée augmente la conductivité du milieu et diminue la résistance interne de la pile. De plus, le diagramme montre que la f.e.m. est maximale en milieu basique (pH > 8).



À pH > 8, e = 1,23 - (-0,32) = 1,55 V.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 = -4 \cdot \mathcal{F} \cdot e^0 = -598,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$$= -622,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\eta = \Delta_r G / \Delta_r H = 0,96.$$

Cette valeur montre bien l'efficacité d'une pile à combustible pour la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

e) L'énergie électrique fournie par un générateur électrochimique est reliée à la charge débitée par:

$$W = e \cdot I \cdot \Delta t = e \cdot \Delta q = -4 \cdot \mathcal{F} \cdot e \cdot \Delta \xi.$$

Les quantités initiales minimales de réactifs sont telles que: $n_{\text{in}}(\text{N}_2\text{H}_4) = n_{\text{in}}(\text{O}_2) = \Delta \xi.$

D'où $\Delta \xi = 90,26 \text{ mol}$. Cette quantité d'hydrazine occupe

$$\text{un volume } V(\text{N}_2\text{H}_4) = \Delta \xi \cdot \frac{M_{\text{N}_2\text{H}_4}}{\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}} = 2,86 \text{ L}.$$

La même quantité de dioxygène occupe, dans les conditions de stockage:

$$V(\text{O}_2, \text{g}) = \Delta \xi \cdot \frac{R \cdot T}{p} = 14,9 \text{ L}.$$

5.18. 1) a) Hg(SCN)₂: thiocyanate de mercure (II);

Hg(SCN)₄²⁻: ion tétrathiocyanatomercurate (II).

$$\text{b) } \beta_2 = \frac{[\text{Hg(SCN)}_2] \cdot c^{\circ 2}}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^2}; \beta_4 = \frac{[\text{Hg(SCN)}_4^{2-}] \cdot c^{\circ 4}}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^4}.$$

D'après β_2 et β_4 :

$$\text{pSCN} = 1/2 \log \beta_2 + 1/2 \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg(SCN)}_2]} \right);$$

$$\text{pSCN} = 1/2 \log \frac{\beta_4}{\beta_2} + 1/2 \log \left(\frac{[\text{Hg(SCN)}_2]}{[\text{Hg(SCN)}_4^{2-}]} \right).$$

Numériquement:

$$\text{pSCN} = 8,45 + 1/2 \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg(SCN)}_2]} \right);$$

$$\text{pSCN} = 2,4 + 1/2 \log \left(\frac{[\text{Hg(SCN)}_2]}{[\text{Hg(SCN)}_4^{2-}]} \right).$$

$$\text{pSCN} < 2,4: \text{Hg(SCN)}_4^{2-};$$

$$2,4 < \text{pSCN} < 8,45: \text{Hg(SCN)}_2;$$

$$8,45 < \text{pSCN}: \text{Hg}^{2+}.$$

c) Avant toute réaction, les concentrations dans le mélange sont:

$$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{in}} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{SCN}^-]_{\text{in}} = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le réactif limitant est l'ion mercure (II) et, comme les ions thiocyanate sont en fort excès, on peut supposer qu'il existe essentiellement sous la forme Hg(SCN)₄²⁻.

Alors:

$$[\text{Hg(SCN)}_4^{2-}] = [\text{Hg}^{2+}]_{\text{in}} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{SCN}^-] = [\text{SCN}^-]_{\text{in}} - 4 \cdot [\text{Hg}^{2+}]_{\text{in}} = 0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{Hg(SCN)}_2] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 1,95 \cdot 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$2) \text{ a) } K_5 = 10^{-19,7} = [\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^2;$$

à la limite de précipitation:

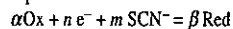
$$[\text{Hg}^{2+}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ donc } \text{pSCN} = \text{p}K_5/2 = 9,85.$$

b) Le domaine de stabilité du précipité de Hg₂(SCN)₂

correspond à pSCN < 9,85.

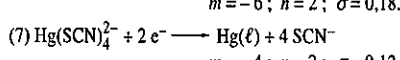
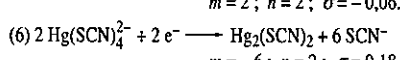
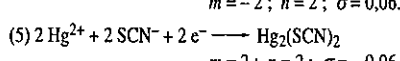
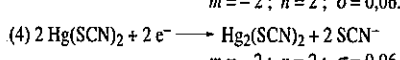
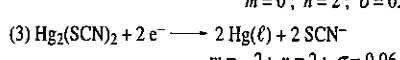
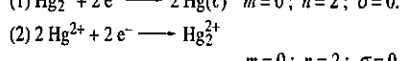
3) a) Pour identifier les différentes espèces, il suffit de considérer la zone où pSCN est très grand, c'est-à-dire [SCN⁻] très faible; la complexation et la précipitation sont alors négligeables: F: Hg en phase liquide pure; D: Hg₂²⁺; C: Hg²⁺. B: Hg(SCN)₂; A: Hg(SCN)₄²⁻; E: Hg₂(SCN)₂ espèce solide.

b) Pour le couple redox correspondant à la demi-réaction électronique:



la formule de Nernst, avec $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$, peut s'écrire:

$$E = E^0 - \frac{m \cdot 0,06}{n} \cdot \text{pSCN} = E^0 + \sigma \cdot \text{pSCN}$$



b) À l'intersection de (3), (6) et (7), les trois espèces sont à l'équilibre et pSCN = 0 donc [SCN⁻] = 1,0 mol.L⁻¹. La concentration de tracé étant de 1 mol.L⁻¹:

$$[\text{Hg(SCN)}_4^{2-}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \text{ Or } K = \frac{[\text{Hg(SCN)}_4^{2-}] \cdot c^{\circ}}{[\text{SCN}^-]^2}.$$

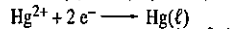
Donc K = 1.

c) La dissolution totale du thiocyanate mercurique fournit: [Hg(SCN)₄²⁻] = 0,10 mol.L⁻¹.

[SCN⁻] se déduit de K: [SCN⁻] = 0,316 mol.L⁻¹;

n(KSCN) = ([SCN⁻] + 2 · [Hg(SCN)₄²⁻]) · V = 51,6 mmol.

Le couple mis en jeu est le couple Hg(II)/Hg dont le potentiel standard est (0,80 + 0,91)/2 = 0,855 V.

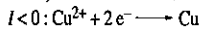
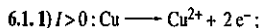


$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,855 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{c^{\circ}} \right).$$

[Hg²⁺] est fixé par β_4 selon:

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{Hg(SCN)}_4^{2-}] \cdot c^{\circ 4}}{\beta_4 \cdot [\text{SCN}^-]^4} = 2 \cdot 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'où E = 0,234 V.

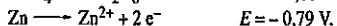
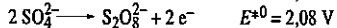
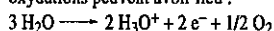


2) L'oxydation du métal de l'électrode est très rapide; la réduction de l'ion Cu²⁺ est plus lente, car la courbe est pratiquement tangente à l'axe horizontal au point d'abscisse E; pour une valeur de I(>0) donnée, $\eta_a(I)$ est inférieure à $-\eta_c(-I)$: cette différence est principalement due à la lenteur du processus de cristallisation.

3) Si l'on augmente la tension, le phénomène de saturation apparaît lorsque la vitesse de la réaction électrochimique devient si grande que la vitesse du processus global passe sous le contrôle du transfert de masse (diffusion): seule la réduction nécessite le transport des ions Cu²⁺ et peut donc être limitée par la diffusion (courbe où I < 0).

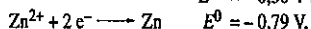
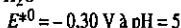
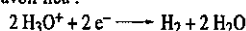
6.2. 1) a) Solution de sulfate de zinc

• Quand l'électrode de zinc joue le rôle d'anode, trois oxydations peuvent avoir lieu :



Du seul point de vue thermodynamique, l'oxydation la plus facile à réaliser est celle de l'électrode de zinc.

• Quand l'électrode de zinc joue le rôle de cathode, la réduction des ions H_3O^+ et celle des ions zinc peuvent avoir lieu :



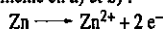
Du seul point de vue thermodynamique, la réduction la plus facile à réaliser est celle des ions hydronium H_3O^+ .

b) Solution de sulfate de sodium

• Quand l'électrode de zinc joue le rôle d'anode, la situation est la même qu'au a).

• Quand l'électrode de zinc joue le rôle de cathode, seule la réduction des ions hydronium en dihydrogène peut avoir lieu.

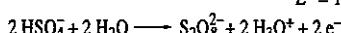
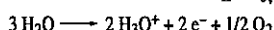
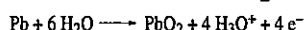
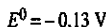
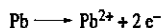
2) • L'oxydation de l'électrode de zinc est la plus facile, mais aussi la plus rapide à réaliser, car la surtension à vide est pratiquement nulle : donc, quand l'électrode de zinc joue le rôle d'anode, la réaction électrochimique observée est la même en a) et b) :



• Quand l'électrode de zinc joue le rôle de cathode : Pour la solution b), on observe la seule réduction possible, celle des ions hydronium en dihydrogène, mais on remarque une très forte surtension cathodique : le dégagement de H_2 est très lent sur une surface de zinc pur. Pour la solution a), aucune surtension à vide n'entrave la réduction des ions Zn^{2+} qui commence dès que V_c devient inférieur à $-0,79 \text{ V}$, alors que le dégagement de H_2 est encore négligeable sur la surface de zinc pur ; la réaction observée est sous contrôle cinétique : la réduction des ions Zn^{2+} n'est pas la plus facile thermodynamiquement (c'est-à-dire celle de l'oxydant le plus fort), mais la plus rapide.

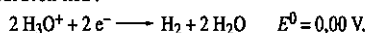
3) Si l'on augmente la tension, un palier de diffusion apparaît pour la réduction des ions Zn^{2+} .

6.3. 1) • L'anode de plomb peut être le siège de quatre oxydations : celle des ions SO_4^{2-} en ions peroxydisulfate, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, celle des molécules d'eau et celles du métal plomb de l'électrode soit en Pb^{2+} soit en dioxyde de plomb PbO_2 selon :

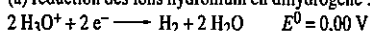


Du seul point de vue thermodynamique, l'oxydation la plus facile à réaliser est celle du métal plomb.

• Quand l'électrode de plomb joue le rôle de cathode, seule la réduction des ions hydronium en dihydrogène peut avoir lieu :



2) (a) réduction des ions hydronium en dihydrogène :

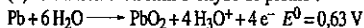


(b) blocage cinétique de (a)

(c) corrosion de l'électrode selon :

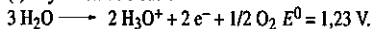


(d) formation d'un film d'oxyde de plomb :



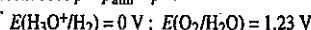
(e) passivation par le film de PbO_2

(f) oxydation de l'eau :

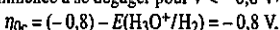


3) Bien que le plomb ne soit pas un métal noble ($E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) < 0$), une électrode de plomb cesse d'être corrodée dès que son potentiel est supérieur à 1°V ; elle constitue alors une anode *inattaquable* grâce à la *passivation* du métal réalisée par le film de PbO_2 .

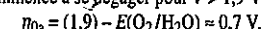
4) À pH = 0 et en admettant que les dégagements gazeux se fassent sous $p \approx p_{\text{atm}} = p^0$:



• H_2 commence à se dégager pour $V < -0,8 \text{ V}$:

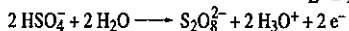
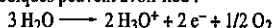


• O_2 commence à se dégager pour $V > 1,9 \text{ V}$:

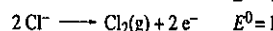
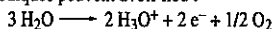


Les surtensions augmentent en valeur absolue quand I croît.

6.4. 1) a) Dans la solution d'acide sulfurique, deux oxydations anodiques peuvent avoir lieu :



b) Dans la solution d'acide chlorhydrique, deux oxydations anodiques peuvent avoir lieu :



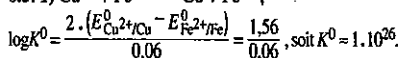
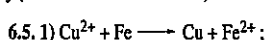
Dans les deux cas, l'oxydation de l'eau est, du seul point de vue thermodynamique, la plus facile à réaliser.

2) • a) Dans la solution d'acide sulfurique, et pour les conditions de V et j utilisées, seule se produit l'oxydation de l'eau ; on lit alors $\eta_{\text{O}_2} = 0,6 \text{ V}$ pour $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2$.

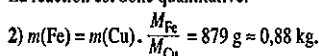
b) Dans la solution d'acide chlorhydrique, les deux oxydations peuvent se dérouler, mais, d'après les résultats du 2)a), le courant obtenu à partir de $1,45 \text{ V}$ ne peut être dû qu'à l'oxydation des ions chlorure ; donc $\eta_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ V}$ pour $\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$.

• Dans tous les cas, η_a croît quand I croît. En revanche, quand le transfert de matière devient le processus limitant, I devient indépendant de η_a : c'est ce qui est observé pour la réaction $\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$ au-dessus de $1,7 \text{ V}$ environ. En revanche, le transfert de matière ne peut pas devenir limitant pour l'oxydation du solvant.

3) I est la somme des courants et il en est de même pour j (sur une électrode donnée).

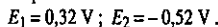


La réaction est donc quantitative.

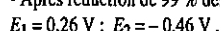


3) $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{in}} = 0,157 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; couple (1) : Cu^{2+}/Cu ; couple (2) : Fe^{2+}/Fe .

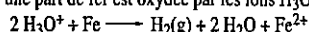
• Après réduction de 1 % des ions cuivre (II) :



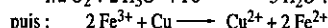
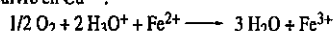
• Après réduction de 99 % des ions cuivre (II) :



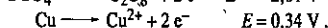
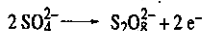
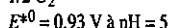
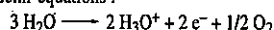
4) • Le fer et l'eau à pH = 3 n'ayant pas de domaine commun, une part de fer est oxydée par les ions H_3O^+ :



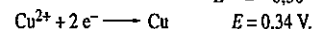
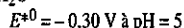
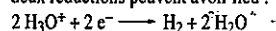
• L'aération de la solution permet l'intervention du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: O_2 et l'ion Fe^{2+} n'ayant pas de domaine commun, O_2 oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+} . Le métal cuivre et l'ion Fe^{3+} n'ayant pas de domaine commun, l'ion Fe^{3+} oxyde le cuivre en Cu^{2+} :



6.6. 1) et 2) • À l'électrode de cuivre qui joue le rôle d'anode, trois oxydations peuvent avoir lieu, selon les demi-équations :

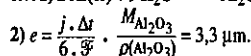
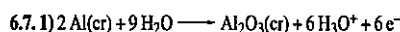
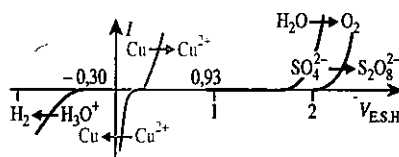


• Quand l'électrode de cuivre joue le rôle de cathode, deux réductions peuvent avoir lieu :

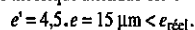


• Du seul point de vue thermodynamique, les réactions les plus faciles à réaliser sont l'oxydation de l'électrode de cuivre et la réduction des ions cuivre (II).

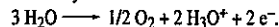
3) D'après les courbes $i = f(V)$, l'oxydation de l'électrode de cuivre et la réduction des ions cuivre (II) sont également les plus rapides : l'électrolyse commence dès que $V_a - V_c$ est positif. Globalement, $[\text{Cu}^{2+}]$ reste constant dans la solution.



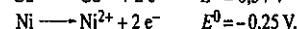
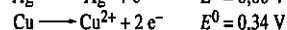
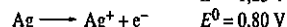
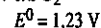
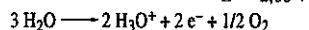
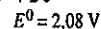
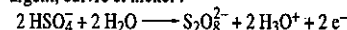
3) L'épaisseur théorique attendue est :



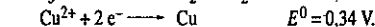
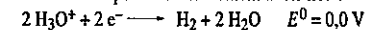
Une part du courant est consommée par la réaction concurrente d'oxydation de l'eau selon :



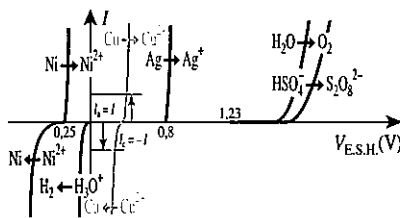
6.8. 1) a) • À l'électrode de cuivre impur qui joue le rôle d'anode, cinq oxydations peuvent avoir lieu : celle des ions sulfate SO_4^{2-} en ions peroxydisulfate, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, celle des molécules d'eau et celles des métaux de l'électrode, argent, cuivre et nickel :



• À l'électrode de cuivre pur qui joue le rôle de cathode, deux réductions peuvent initialement avoir lieu :

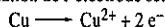


b) Les surtensions anodiques sont négligeables pour l'oxydation des métaux de l'anode ; celle pour l'oxydation de l'eau est de l'ordre de 0,5 V. La surtension cathodique pour la réduction des ions cuivre est négligeable, celle pour l'obtention de dihydrogène est de l'ordre de -0,10 V.

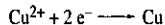


2) La valeur théorique minimale de $(V_a - V_c)$ pour que I soit nul est : $(E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})) = 0$. Le diagramme $I(V)$ montre que, dès que $(V_a - V_c)$ est différent de zéro, deux réactions électrochimiques peuvent effectivement se dérouler :

à l'anode, oxydation de l'électrode selon :



à la cathode, réduction des ions cuivre (II) selon :



Globalement, $[\text{Cu}^{2+}]$ demeure constante.

3) On suppose qu'au cours de cette opération, V_a reste inférieur à 0,8 V et V_c supérieur à zéro : dans ces conditions, le nickel est oxydé en même temps que le cuivre, tandis que l'argent reste sous forme métallique et tombe au fond de la cuve quand l'anode de cuivre impur se désagrège. Les autres réactions électrochimiques ne sont pas possibles dans les conditions de potentiel choisies. Seul se dépose à la cathode le cuivre métal qui se trouve ainsi séparé des impuretés nickel et argent.

4) Pour $j = 210 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$:

$$(V_a - V_c) = \eta_a(I) - \eta_c(I) + R \cdot I = 0,25 \text{ V}$$

Pendant la durée Δt , l'électrolyseur reçoit l'énergie électrique W et produit la masse de cuivre $m(\text{Cu})$.

$$W = (V_a - V_c) \cdot I \cdot \Delta t$$

$$m(\text{Cu}) = \rho_F \cdot \frac{I \cdot \Delta t}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot M_{\text{Cu}}$$

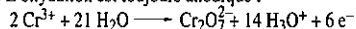
La consommation massique d'énergie est le rapport $W/m(\text{Cu})$:

$$\frac{2 \cdot \mathcal{F} \cdot (V_a - V_c)}{\rho_F \cdot M_{\text{Cu}}} = 0,80 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,22 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La consommation massique d'énergie est dix fois plus faible pour le raffinage du cuivre que pour sa préparation (cf. exercice 10).

6.9. 1) Le déplacement des porteurs de charge sous l'influence du champ électrique régnant dans la solution constitue le courant de migration : Cr^{3+} et H_3O^+ migrent vers la cathode (connectée au pôle négatif du générateur), les ions sulfate et dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vers l'anode (connectée au pôle positif du générateur).

2) L'oxydation est toujours anodique :

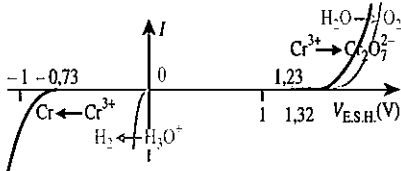
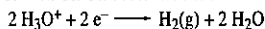


l'oxydation de l'eau en dioxygène et celle des ions sulfate en ions peroxodisulfate sont envisageables : la première est ralentie par une forte surtension ; la seconde nécessite des potentiels nettement plus élevés ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$: $E^0 = 2,08 \text{ V}$).

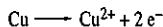
3) et 4) • L'utilisation de solutions concentrées en Cr^{3+} diminue le potentiel d'équilibre du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et favorise donc la réaction d'oxydation du Cr^{3+} par rapport à celle de l'eau.

• L'agitation du bain correspond à un courant de convection qui permet de maintenir, malgré le phénomène de migration, une concentration importante en Cr^{3+} au voisinage de l'anode.

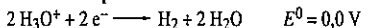
5) À la cathode, trois réactions sont en compétition : la réduction de H_3O^+ en $\text{H}_2(\text{g})$; celle de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en Cr^{3+} ; celle de Cr^{3+} en Cr . On observe donc :



6.10. 1) • Quand l'électrode de cuivre joue le rôle d'anode, la réaction électrochimique est la même dans les deux solutions : c'est l'oxydation du métal cuivre de l'électrode selon :



• Quand l'électrode de cuivre joue le rôle de cathode, deux réductions peuvent avoir lieu :

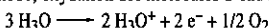


Courbe a) : dans la solution d' H_2SO_4 , seule la réduction des ions H_3O^+ peut intervenir puisqu'il n'y a pas d'ions Cu^{2+} .

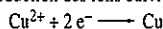
Courbe b) : dans la solution de sulfate de cuivre, la réduction des ions H_3O^+ ne peut intervenir que pour V_c inférieur à E^0 du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$. Or, à $\text{pH} = 5$, pH approximatif d'une solution molaire de sulfate de cuivre $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = -0,30 \text{ V}$.

La courbe b) ne peut donc correspondre qu'à la réduction des ions cuivre (II).

2) À l'anode, oxydation des molécules d'eau selon :



À la cathode, réduction des ions cuivre (II) selon :



Les réactions électrochimiques observées sont les plus faciles, d'un point de vue thermodynamique ; la cinétique n'intervient que pour augmenter la tension nécessaire, en particulier, à l'anode.

3) • La valeur théorique de $(V_a - V_c)_{I=0}$ se déduit de $(E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}))$.

En admettant que les gaz se dégagent sous la pression atmosphérique et que : $\text{pH} = 0$; $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$(E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})) = (E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})) = 0,89 \text{ V}$$

$$(V_a - V_c)_{I=0} = (E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})) + \eta_a(I) - \eta_c(I) + R \cdot I = 2,44 \text{ V}$$

• Pendant la durée Δt , l'électrolyseur reçoit l'énergie électrique W et produit la masse de cuivre $m(\text{Cu})$.

$$W = (V_a - V_c) \cdot I \cdot \Delta t$$

$$m(\text{Cu}) = \rho_F \cdot \frac{I \cdot \Delta t}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot M_{\text{Cu}}$$

La consommation massique d'énergie est le rapport $W/m(\text{Cu})$:

$$\frac{2 \cdot \mathcal{F} \cdot (V_a - V_c)}{\rho_F \cdot M_{\text{Cu}}} = 8,72 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 2,42 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$$

6.11. 1) $s_{\text{Al}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlO}_2^-]$ dans une solution saturée en oxyde hydraté d'aluminium :

$$\text{d'où : } \frac{[\text{Al}^{3+}]}{c^0} = \frac{K_{s1}}{K_c^3} \cdot \frac{h^3}{c^3} = 10^{5,7-3\text{pH}}$$

$$\frac{[\text{AlO}_2^-]}{c^0} = K_{s2} \cdot \frac{c^0}{h} = 10^{\text{pH}-14,6}$$

$$s_{\text{Al}} = 10^{5,7-3\text{pH}} + 10^{\text{pH}-14,6}$$

2) Les valeurs limites du pH compatibles avec l'existence d'un précipité d'oxyde hydraté d'aluminium sont solutions de l'équation :

$$10^{5,7-3\text{pH}} + 10^{\text{pH}-14,6} = C_{\text{tra}}$$

qui peut s'écrire :

$$10^{5,7} \cdot h^4 \cdot 10^{-6} \cdot h + 10^{-14,6} = 0$$

On peut résoudre l'équation en h , mais on peut remarquer que les deux termes prennent en général des valeurs très différentes.

Pour $[\text{Al}^{3+}] \gg [\text{AlO}_2^-]$, l'équation devient :

$$10^{5,7-3\text{pH}} = 10^{-6}$$

dont la solution est $\text{pH}_1 = 3,9$.

Pour $[\text{Al}^{3+}] \ll [\text{AlO}_2^-]$, l'équation devient :

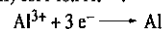
$$10^{\text{pH}-14,6} = 10^{-6}$$

dont la solution est $\text{pH}_2 = 8,6$.

3) • D'après les espèces étudiées et leur état d'oxydation, $\text{Al}(\text{cr})$; Al^{3+} ; AlO_2^- ; Al_2O_3 , $3 \text{H}_2\text{O}$ (hydrargillite), il n'y a pas d'ampholyte rédox et donc pas de possibilités de dismutation.

• $C_{\text{tra}} : [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlO}_2^-] \leq C_{\text{tra}} = 1,0 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

• Entre $\text{pH} = 0$ et $\text{pH} = 3,9$, la forme prédominante de l'aluminium (III) est l'ion Al^{3+} :



$$E_{\text{III/0}} = \left(-1,67 + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Al}^{3+}]}{c^0} \right) \text{ V}$$

Sur la frontière entre le domaine de l'aluminium (III) et du métal aluminium, $[\text{Al}^{3+}] = C_{\text{tra}}$; l'équation de cette frontière est :

$$E_{\text{III/0}} = -1,79 \text{ V}$$

• Pour $\text{pH}_2 \geq \text{pH} \geq \text{pH}_1$, Al_2O_3 , $3 \text{H}_2\text{O}$ est présent ; dans la solution saturée, la concentration en Al^{3+} est fixée par K_{s1} :

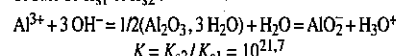
$$\frac{[\text{Al}^{3+}]}{c^0} = \frac{K_{s1}}{K_c^3} \cdot \frac{h^3}{c^3} = 10^{5,7-3\text{pH}}$$

$$\text{D'où : } E_{\text{III/0}} = \left(E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,06}{3} \log_{10} \frac{K_{s1}}{K_c^3} \cdot \frac{h^3}{c^3} \right)$$

$$E_{\text{III/0}} = (-1,56 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

• Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_2$, Al_2O_3 , $3 \text{H}_2\text{O}$ n'est plus présent ; la forme prédominante de l'aluminium (III) est l'ion aluminate AlO_2^- ; sur et au-dessus de la frontière entre les domaines de l'aluminium (III) et du métal aluminium, $[\text{AlO}_2^-] = C_{\text{tra}}$.

La relation entre les concentrations $[\text{AlO}_2^-]$ et $[\text{Al}^{3+}]$ se déduit de K_{s1} et K_{s2} :



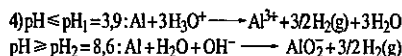
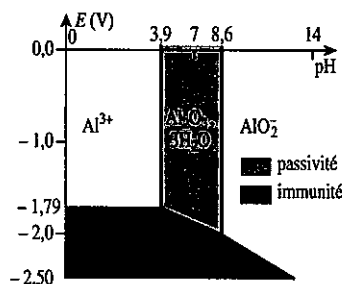
$$\bullet K = \frac{[\text{AlO}_2^-] \cdot h \cdot c^0}{[\text{Al}^{3+}] \cdot \omega^3} = \frac{[\text{AlO}_2^-] \cdot h^4}{[\text{Al}^{3+}] \cdot K_c^3 \cdot c^4}$$

$$\frac{[\text{Al}^{3+}]}{c^0} = \frac{K_{s1} \cdot C_{\text{tra}} \cdot h^4}{K_{s2} \cdot K_c^3 \cdot c^5}$$

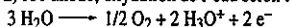
L'expression de $E_{\text{III/0}}$ s'en déduit :

$$E_{\text{III/0}} = \left(E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,06}{3} \log_{10} \frac{K_{s1}}{K_{s2} \cdot K_c^3} \cdot \frac{C_{\text{tra}}}{c^0} \cdot \left(\frac{h}{c^0} \right)^4 \right) \text{ V}$$

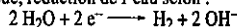
Pour $C_{\text{Mg}} = 1,0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $E_{\text{Mg}} = (-1,384 - 0,08 \cdot \text{pH}) \text{ V}$



6.12. 1) a) À l'anode, oxydation de l'eau selon :



À la cathode, réduction de l'eau selon :



b) Al_2O_3 est un isolant électrique et la formation de la couche d'alumine interrompt le circuit électrique.

c) À l'anode, il y a compétition entre l'oxydation et l'aluminin en $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$ et en Al^{3+} (sous l'action des ions H_3O^+).

2) a) $P = \pi \cdot d^2 \cdot N^*/4$ en notant N^* le nombre de pores par unité de surface. $P = 0,09$.

b) La masse volumique de l'alumine anhydre ($\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$) est supérieure à celle de la böhmite ($\text{Al}_2\text{O}_3\gamma, \text{H}_2\text{O}$) ; l'hydratation selon :

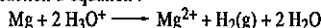


s'accompagne d'une augmentation du volume de la couche d'oxyde ; cette transformation provoque donc le colmatage, au moins partiel, des pores de la couche d'oxyde. Il suffit donc de porter la solution à l'ébullition pour obtenir ce résultat.

$\Delta t = e/v = 40 \text{ min}$ pour une couche d'épaisseur e égale à $20 \mu\text{m}$.

Soit un volume V de la couche poreuse d'oxyde : l'oxyde en occupe $V \cdot (1 - P)$. Après hydratation, l'oxyde hydraté occupe $V \cdot (1 - P) \cdot \frac{\rho(\text{Al}_2\text{O}_3\gamma)}{\rho(\text{Al}_2\text{O}_3\gamma, \text{H}_2\text{O})} = 1,12 V$. Le colmatage des pores obtenu est total.

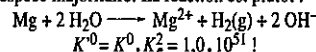
6.13. 1) À 298 K , $E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) < 0 = E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$. La réaction d'équation :



a une constante d'équilibre $K^0 > 1$.

$$\log_{10} K^0 = \frac{2 \cdot (E^0_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} - E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}})}{0,06}$$

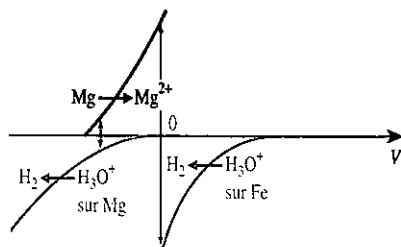
d'où $K^0 = 1,0 \cdot 10^{79}$! Dans l'eau pure, H_3O^+ n'est pas une espèce majoritaire. La réaction est plutôt :



$$K^0 = K^0 \cdot K_e^2 = 1,0 \cdot 10^{51} !$$

En admettant que le gaz H_2 se dégage sous la pression atmosphérique, voisine de p^0 , la concentration d'équilibre de Mg^{2+} ($= \omega/2$) serait de $10^{17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$! Le métal magnésium ne peut coexister ni avec l'eau, ni avec une solution acide.

2) Les expériences a) et b) mettent en évidence le *blo-cage cinétique* dû à une très forte surtension cathodique du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ sur une surface de magnésium. Cette surtension qui dépend du métal sur lequel s'effectue le dégagement de H_2 , est beaucoup plus faible sur le fer que sur le magnésium, ce qui permet l'attaque du métal magnésium.



En présence de fer, les phénomènes sont donc semblables à ceux qui interviennent dans les micropiles de corrosion.

3) Le fer peut être protégé de la corrosion par des anodes sacrificielles en magnésium.

6.14. A. 1) a) $s_{\text{Ni}} = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{HNO}_2]$ dans une solution saturée en hydroxyde de nickel :

$$\text{d'où : } \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^0} = \frac{K_{s1}}{K_e^2} \cdot \frac{h^2}{c^0} = 10^{12,2-2\text{pH}} ;$$

$$\frac{[\text{HNO}_2]}{c^0} = K_{s2} \cdot \frac{c^0}{h} = 10^{\text{pH}-18,2}$$

$$s_{\text{Ni}} = 10^{12,2-2\text{pH}} + 10^{\text{pH}-18,2}$$

Les valeurs limites du pH compatibles avec l'existence d'un précipité d'hydroxyde de nickel sont solutions de l'équation :

$$10^{12,2-2\text{pH}} + 10^{\text{pH}-18,2} = C_{\text{Mg}}$$

qui peut s'écrire :

$$10^{12,2} \cdot h^3 - 10^{-6} \cdot h + 10^{-18,2} = 0$$

On peut résoudre l'équation en h , mais on peut remarquer que les deux termes prennent en général des valeurs très différentes.

Pour $[\text{Ni}^{2+}] \gg [\text{HNO}_2]$, l'équation devient :

$$10^{12,2} \cdot h^2 = 10^{-6}$$

dont la solution est $\text{pH}_1 = 9,1$.

Pour $[\text{Ni}^{2+}] \ll [\text{HNO}_2]$, l'équation devient :

$$10^{\text{pH}-18,2} = 10^{-6}$$

dont la solution est $\text{pH}_2 = 12,2$.

b) • Pour $0 < \text{pH} \leq 9,1$, la forme prédominante de nickel (II) est l'ion Ni^{2+} ; sur la frontière entre le domaine de nickel (II) et du métal nickel, $[\text{Ni}^{2+}] = C_{\text{Mg}}$; l'équation de cette frontière est :

$$E_{\text{Mg}} = -0,25 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^0} = -0,43 \text{ V.}$$

• Pour $\text{pH}_2 \geq \text{pH} \geq \text{pH}_1$, la solution est saturée en $\text{Ni}(\text{OH})_2$, la concentration en Ni^{2+} est fixée par K_{s1} :

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^0} = \frac{K_{s1}}{K_e^2} \cdot \frac{h^2}{c^0} = 10^{12,2-2\text{pH}}$$

L'expression de E_{Mg} s'en déduit :

$$E_{\text{Mg}} = \left(E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_{s1}}{K_e^2} \cdot \frac{h^2}{c^0} \right)$$

$$E_{\text{Mg}} = (0,116 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

• Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ n'est plus présent ; la forme prédominante de nickel (II) est l'ion HNO_2 ; sur et au-dessus de la frontière entre les domaines de nickel (II) et du métal nickel, $[\text{HNO}_2] = C_{\text{Mg}}$. La relation entre les concentrations $[\text{HNO}_2]$ et $[\text{Ni}^{2+}]$ se déduit de K_{s1} et K_{s2} : $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$
 $K = K_{s2}/K_{s1} = 10^{-2,4}$

$$K = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot h \cdot c^0}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot \omega^2} = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot h^3}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot K_e^2 \cdot c^0}$$

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^0} = \frac{K_{s1} \cdot C_{\text{Mg}} \cdot h^3}{K_e^2 \cdot K_e^2 \cdot c^0}$$

L'expression de E_{Mg} s'en déduit :

$$E_{\text{Mg}} = \left(E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_{s1}}{K_e^2} \cdot \frac{C_{\text{Mg}}}{c^0} \cdot \left(\frac{h}{c^0} \right)^3 \right) \text{ V}$$

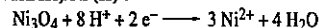
Pour $C_{\text{Mg}} = 1,0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$E_{\text{Mg}} = (0,482 - 0,09 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

• À $\text{pH} = 12,2$, $E = -0,616 \text{ V}$.

2) $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(0)$: cf. au-dessus.

$\text{Ni}(\text{VIII/III})/\text{Ni}(\text{II})$:



$$E = 1,98 + \frac{0,06}{2} \log \frac{h^8}{[\text{Ni}^{2+}]^3 \cdot c^0}$$

• $\text{pH} < 9,1$: $[\text{Ni}^{2+}] = C_{\text{Mg}}$;

$$E(\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{Ni}^{2+}) = (2,52 - 0,24 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

• $\text{pH} = 9,1$: $E = 0,336 \text{ V}$

• $12,2 \geq \text{pH} \geq 9,1$: $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^0} = \frac{K_{s1}}{K_e^2} \cdot \frac{h^2}{c^0} = 10^{12,2-2\text{pH}}$

Par continuité :

$$E(\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{Ni}^{2+}) = (0,882 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

($E = 0,15 \text{ V}$ à $\text{pH} = 12,2$).

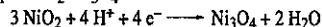
• $\text{pH} \geq 12,2$, $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^0} = \frac{K_{s1} \cdot C_{\text{Mg}} \cdot h^3}{K_e^2 \cdot K_e^2 \cdot c^0}$

Par continuité :

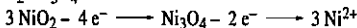
$$E(\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{Ni}^{2+}) = (-0,216 + 0,03 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

$\text{Ni}(\text{IV})/\text{Ni}(\text{VIII/III})$:

Couple $\text{NiO}_2/\text{Ni}_3\text{O}_4$:



Il faut calculer le potentiel standard du couple $\text{NiO}_2/\text{Ni}_3\text{O}_4$:



$$4 \cdot E^0(\text{NiO}_2/\text{Ni}_3\text{O}_4) + 2 \cdot E^0(\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{Ni}^{2+}) = 6 \cdot E^0(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+})$$

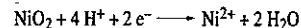
d'où : $E^0(\text{NiO}_2/\text{Ni}_3\text{O}_4) = 1,395 \text{ V}$

Pour tout pH : $E(\text{NiO}_2/\text{Ni}_3\text{O}_4) = (1,395 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$

Pour des pH = 0 : $E(\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{Ni}^{2+}) > E(\text{NiO}_2/\text{Ni}_3\text{O}_4)$, donc Ni_3O_4 se dissout en NiO_2 et Ni^{2+} tant que cette inégalité est vérifiée, c'est-à-dire tant que

$2,52 - 0,24 \cdot \text{pH} > 1,395 - 0,06 \cdot \text{pH}$ soit tant que $\text{pH} < 6,25$.

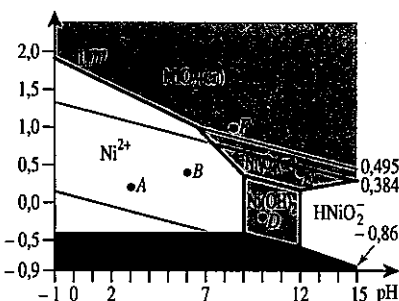
À $\text{pH} = 6,25$, $E(\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{Ni}^{2+}) = E(\text{NiO}_2/\text{Ni}_3\text{O}_4) = 1,02 \text{ V}$. Dans cet intervalle de pH, il faut considérer le couple $\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}$:



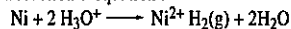
$$E_{\text{IV/II}} = E^0_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{h^4}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot c^0}$$

$$= (1,77 - 0,12 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

B.



1) a) La réaction d'équation :



a une constante d'équilibre $K^0 > 1$.

$$\log K^0 = \frac{2 \cdot (E^0_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} - E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}})}{0,06}, \text{ d'où } K^0 = 2,1 \cdot 10^8 !$$

b) $E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = -0,78 \text{ V}$: le métal nickel est stable, mais les conditions sont très proches des conditions requises pour la corrosion en HNO_3 .

c) Cette proposition n'est pas justifiable sur le diagramme E-pH, car le domaine d'immunité est particulièrement restreint.

2) Soit A, B, C, D, E et F les points de coordonnées (0,2 V ; pH = 3) ; (0,4 V ; pH = 6) ; (-0,6 V ; pH = 6) ; (-0,2 V ; pH = 10) ; (0,4 V ; pH = 12) et (1,0 V ; pH = 8).

a) A et B appartiennent au domaine où Ni^{2+} est prédominant : le métal y est corrodé, sauf blocage cinétique. b) C appartient au domaine où Ni(cr) est l'espèce stable ; D, E et F appartiennent respectivement aux domaines où $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Ni}_3\text{O}_4(\text{cr})$ et $\text{NiO}_2(\text{cr})$ sont les espèces stables. L'absence d'attaque en profondeur du métal est due au film protecteur imperméable et adhérent que forment ces trois espèces à la surface du métal : le métal est passivé. Domaine d'immunité : domaine où Ni(cr) est l'espèce stable.

Domaines de passivité : domaines où $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Ni}_3\text{O}_4(\text{cr})$ ou $\text{NiO}_2(\text{cr})$ sont les espèces stables.

Domaines de corrosion : domaines dans lesquels Ni^{2+} ou HNO_2 sont prédominants.

6.15. 1) Ammoniac NH_3 : n.o.(N) = - III ;

hydrazine N_2H_4 : n.o.(N) = - II.

NH_3 est un réducteur ; N_2H_4 est un ampholyte redox.

2) a) b) • pH < 0,3 : $\text{N}_2\text{H}_4^{2+}$;

$\text{N}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$;

$E_{\text{N(0)/N(-II)}}^0 = E_{\text{N}_2\text{H}_6^{2+}}^0 - 0,09 \cdot \text{pH}$

$$+ 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{N}_2}}{p^0} \cdot \frac{c^0}{[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}]} \right)$$

• 0,3 < pH < 7,9 : N_2H_5^+ ;

$\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{N}_2 + 5 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$;

$E_{\text{N(0)/N(-II)}}^0 = -0,20 - 0,075 \cdot \text{pH}$

$$+ 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{N}_2}}{p^0} \cdot \frac{c^0}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \right)$$

• pH > 7,9 : N_2H_4 ;

$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$;

$E_{\text{N(0)/N(-II)}}^0 = E_{\text{N}_2\text{H}_4}^0 - 0,06 \cdot \text{pH}$

$$+ 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{N}_2}}{p^0} \cdot \frac{c^0}{[\text{N}_2\text{H}_4]} \right)$$

Les potentiels standard des couples manquants sont déterminés par continuité.

• 0,3 < pH < 7,9 :

$\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{N}_2 + 5 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

$E_{\text{N(0)/N(-II)}}^0 = (-0,20 - 0,075 \cdot \text{pH}) \text{ V}$

• pH < 0,3 :

$\text{N}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

$E_{\text{N(0)/N(-II)}}^0 = (-0,195 - 0,09 \cdot \text{pH}) \text{ V}$

• pH > 7,9 :

$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

$E_{\text{N(0)/N(-II)}}^0 = (-0,318 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$

3) a) Quel que soit le pH, le potentiel apparent du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est supérieur à celui des couples N(0)/N(-II) : l'hydrazine ou ses ions peuvent donc réduire le dioxygène en eau : en éliminant le dioxygène dissous, on supprime une cause essentielle de corrosion.

b) En considérant que dans l'air, $P(\text{O}_2) = P_{\text{atm}}/5$:

$x(\text{O}_2) = 4,67 \cdot 10^{-6}$;

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{O}_2) + \dots} \approx \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{O}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{O}_2}}$$

Donc, dans 100 L :

$$m(\text{O}_2) = 0,83 \text{ g}$$

c) L'équation-bilan de la réaction est :



Donc $n(\text{N}_2\text{H}_4) = n(\text{O}_2)$.

$$V(\text{N}_2\text{H}_4) = x(\text{O}_2) \cdot \frac{M_{\text{N}_2\text{H}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{P_{\text{N}_2\text{H}_4}} = 0,82 \text{ cm}^3$$

6.16. 1) Anode : $\text{F}^- \rightarrow 1/2 \text{F}_2(\text{g}) + \text{e}^-$

Cathode : $\text{e}^- + \text{HF} \rightarrow 1/2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{F}^-$

Bilan : $\text{HF} \rightarrow 1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{F}_2(\text{g})$

$$\Delta_r G = 1/2 \cdot \mu(\text{H}_2(\text{g})) + 1/2 \cdot \mu(\text{F}_2(\text{g})) - \mu(\text{HF}(\text{liq}))$$

2) a) $\mu(\text{HF}, \text{liq}) = \mu(\text{HF}, \text{g}) = \mu^0(\text{HF}, \text{g}) + R \cdot T \ln(p_{\text{HF}}/p^0)$

b) De même :

$$\mu(\text{F}_2, \text{g}) = \mu^0(\text{F}_2, \text{g}) + R \cdot T \ln(p_{\text{F}_2}/p^0)$$

et : $\mu(\text{H}_2, \text{g}) = \mu^0(\text{H}_2, \text{g}) + R \cdot T \ln(p_{\text{H}_2}/p^0)$

$$\Delta_r G = \frac{1}{2} \cdot \mu^0(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} \cdot \mu^0(\text{F}_2, \text{g}) - \mu^0(\text{HF}, \text{g}) + R \cdot T \ln \left(\frac{\sqrt{p_{\text{H}_2}} \cdot \sqrt{p_{\text{F}_2}}}{p_{\text{HF}}} \right)$$

Or :

$$\frac{1}{2} \cdot \mu^0(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} \cdot \mu^0(\text{F}_2, \text{g}) - \mu^0(\text{HF}, \text{g}) = -\Delta_r G^0(\text{HF}, \text{g})$$

Donc :

$$\Delta_r G = -\Delta_r G^0(\text{HF}, \text{g}) + R \cdot T \ln \left(\frac{\sqrt{p_{\text{H}_2}} \cdot \sqrt{p_{\text{F}_2}}}{p_{\text{HF}}} \right)$$

3) À 358 K : $\Delta_r G^0(\text{HF}, \text{g}) = -271,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les compartiments anodique et cathodique sont séparés pour éviter tout contact entre le difluor et le dihydrogène dont la réaction est explosive. Dans chaque compartiment :

$$P = P_{\text{F}_2} + p_{\text{HF}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{HF}}$$

$$\Delta_r G = -\Delta_r G^0(\text{HF}, \text{g}) + R \cdot T \ln \left(\frac{P \cdot p_{\text{HF}}}{P_{\text{HF}}} \right)$$

$$= (271,28 + 9,2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 280,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

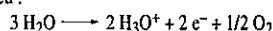
$$E_{358}(\text{HF}) = \frac{\Delta_r G}{\mathcal{F}} = 2,91 \text{ V}$$

4) Sous la pression de 101,3 kPa, HF est un gaz ($T_{\text{eb}} = 19,5^\circ \text{C}$) : son électrolyse est donc impossible ! En revanche, le mélange KF-2 HF est un solide dont la température de fusion T_{fus} est voisine de 75°C : il est donc possible d'obtenir un liquide à une température facilement accessible et contrôlable. D'autre part, KF est dissocié en ions F^- et K^+ , ce qui augmente la conductivité du milieu et diminue donc la chute ohmique de tension qui reste pourtant considérable dans ce procédé, car, en raison du danger de la réaction $\text{H}_2 + \text{F}_2$, on utilise un séparateur et un espacement important entre les électrodes.

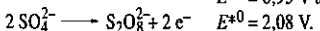
5) La préparation du difluor par électrolyse d'une solution aqueuse de fluorure de potassium n'est pas possible, car l'oxydation anodique de l'eau, même avec une forte surtension ($\eta_a = 0,8 \text{ V}$), a toujours lieu avant celle des ions fluorure : les ions fluorure ne sont pas électroactifs dans l'eau.

Remarque : La préparation de F_2 est considérée comme stratégique, car le difluor est indispensable à la préparation de l'uranium.

6.17. 1) a) À l'anode, deux oxydations peuvent avoir lieu :



$$E^0 = 0,93 \text{ V à pH} = 5$$

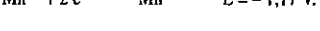


$$E^0 = 2,08 \text{ V}$$

• À la cathode, deux réductions peuvent avoir lieu :



$$E^0 = -0,30 \text{ V à pH} = 5$$



$$E = -1,17 \text{ V}$$

b) Du seul point de vue thermodynamique, les réactions les plus faciles à réaliser correspondent à l'électrolyse de l'eau : oxydation de H_2O et réduction des ions hydronium. La tension minimale correspondante serait de 1,23 V.

2) La surtension de dégagement de dihydrogène sur manganèse est si forte que la réduction de Mn^{2+} peut se dérouler plus rapidement que celle de H_3O^+ . Pour observer l'oxydation de l'eau et la réduction de Mn^{2+} , $(V_a - V_c)_{I=0}$ doit être supérieur ou égal à :

$$(E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}))$$

soit 2,1 V.

3) $(V_a - V_c)_{I=0} = (E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn})) + \eta_a(I) - \eta_c(I) + R \cdot I = 4,45 \text{ V}$.

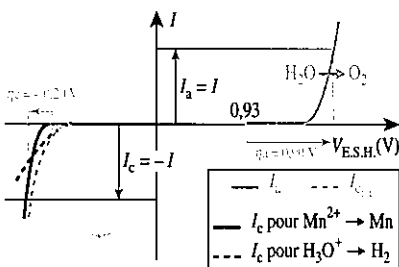
$$4) m_{\text{max}}(\text{Mn}) = \frac{I \cdot \Delta t}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot M_{\text{Mn}} = 860 \text{ kg}$$

5) • À la tension cathodique utilisée, on observe la réduction simultanée des ions H_3O^+ et Mn^{2+} . Une part de la charge traversant l'électrolyseur n'est donc pas utilisée pour produire du manganèse et la masse obtenue est inférieure à la masse maximale.

Par définition du rendement faradique ρ_F :

$$\rho_F = m(\text{Mn})/m_{\text{max}}(\text{Mn}) = 0,616$$

38 % du courant traversant la cathode correspond à la réduction des ions H_3O^+ , d'où l'aspect des courbes $I(V)$ du document ci-dessous.



• Pendant la durée de Δt , l'électrolyseur reçoit l'énergie électrique W et produit la masse de manganèse $m(\text{Mn})$.

$$W = (V_a - V_c) \cdot I \cdot \Delta t$$

$$m(\text{Mn}) = \rho_F \cdot \frac{I \cdot \Delta t}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot M_{\text{Mn}}$$

• La consommation massique d'énergie est le rapport $W/m(\text{Mn})$:

$$\frac{2 \cdot \mathcal{F} \cdot (V_a - V_c)}{\rho_F \cdot M_{\text{Mn}}} = 25,4 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 7,06 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$$

6.18. 1) a) Début de précipitation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$:

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{2} \cdot \left(p \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{in}}}{c^0} - \text{p}K_{s2} \right) = 8,0$$

b) Dans tous les cas : $E_1 = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{c^0}$.

pH < 8 : $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}]_{\text{in}}$; $E_1 = -0,46 \text{ V}$

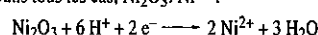
$$\text{pH} > 8 : \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{c^0} = \frac{K_{s1}}{K_e^2} \cdot \frac{h^2}{c^0} = 10^{14-2\text{pH}} ;$$

$$E^0 = (0,02 - 0,06 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

2) a) Début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$:

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{2} \cdot \left(p \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{in}}}{c^0} - \text{p}K_{s2} \right) = 7,0$$

b) Dans tous les cas, $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$:



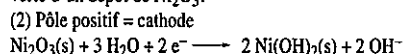
D'où :
$$E_2 = 1,74 + \frac{0,06}{2} \log \left(\left(\frac{h}{c^o} \right)^6 \cdot \left(\frac{c^o}{[Ni^{2+}]} \right)^2 \right)$$

pH < 7 : $[Ni^{2+}] = [Ni^{2+}]_{in}$; $E_2 = (1,86 - 0,18 \cdot pH) \text{ V}$.

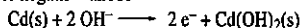
pH > 7 : $\frac{[Ni^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{s2}}{K_c^2} \cdot \frac{h^2}{c^o^2} = 10^{12-2pH}$;

$E_2 = (1,02 - 0,06 \cdot pH) \text{ V}$.

3) a) Quel que soit le pH, E_2 est supérieur à E_1 : la borne positive de l'accumulateur est donc l'électrode recouverte d'un dépôt de Ni_2O_3 .



(1) Pôle négatif = anode

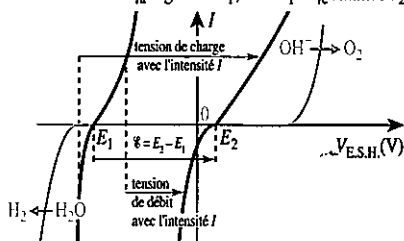


Bilan



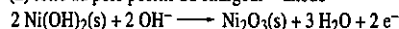
b) Dans une solution aqueuse de potasse concentrée, pH > 8 et $\mathcal{E} = E_2 - E_1 = 1,00 \text{ V}$; $\mathcal{E}$ est indépendant du pH et donc de la concentration en potasse.

c) Même en l'absence de résistance interne, la tension de fonctionnement est toujours inférieure à la f.é.m. à cause des surtensions : η_a augmente V_1 , tandis que η_c diminue V_2 .

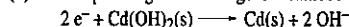


4) a) Pour recharger un accumulateur, on le relie, par un montage en opposition, à un générateur de tension continue dont la f.é.m. est supérieure à celle de l'accumulateur ; on effectue ainsi une électrolyse, inverse de la réaction de fonctionnement :

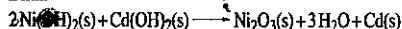
(2) relié au pôle positif du chargeur = anode



(1) relié au pôle négatif du chargeur = cathode



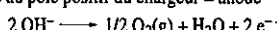
Bilan



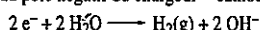
η_a augmente V_2 , tandis que η_c diminue V_1 : la tension de charge est toujours supérieure à la f.é.m. de l'accumulateur que l'on charge.

Si la tension de charge est trop forte, on peut provoquer l'électrolyse de l'eau :

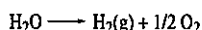
(2) relié au pôle positif du chargeur = anode



(1) relié au pôle négatif du chargeur = cathode



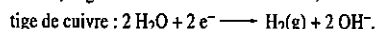
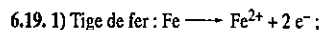
Bilan



b) L'accumulateur étant scellé, les gaz formés s'accumulent à l'intérieur et créent une surpression, ce qui peut être dangereux, d'autant plus que H_2 est très inflammable.

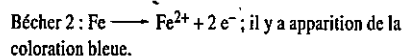
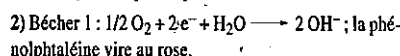
En théorie, c'est-à-dire sans tenir compte des surtensions, l'électrolyse de l'eau a lieu dès que $V_2 - V_1$ dépasse

1,23 V, mais les surtensions portent cette valeur à 1,8 V environ ; pour recharger rapidement l'accumulateur, il suffit de choisir $(V_2 - V_1)$ de l'ordre de 1,6 V : le courant de recharge peut avoir une forte intensité $((V_2 - V_1) \gg (E_2 - E_1))$ sans provoquer la réaction parasite d'électrolyse de l'eau.



Si l'expérience se poursuit pendant une durée suffisante, la tige de fer disparaît par oxydation.

L'attaque est plus rapide si les deux tiges sont reliées, car il y a formation d'une micropile ; la présence d'ions dans la solution réduit la résistance de la micropile et rend l'oxydation plus rapide.



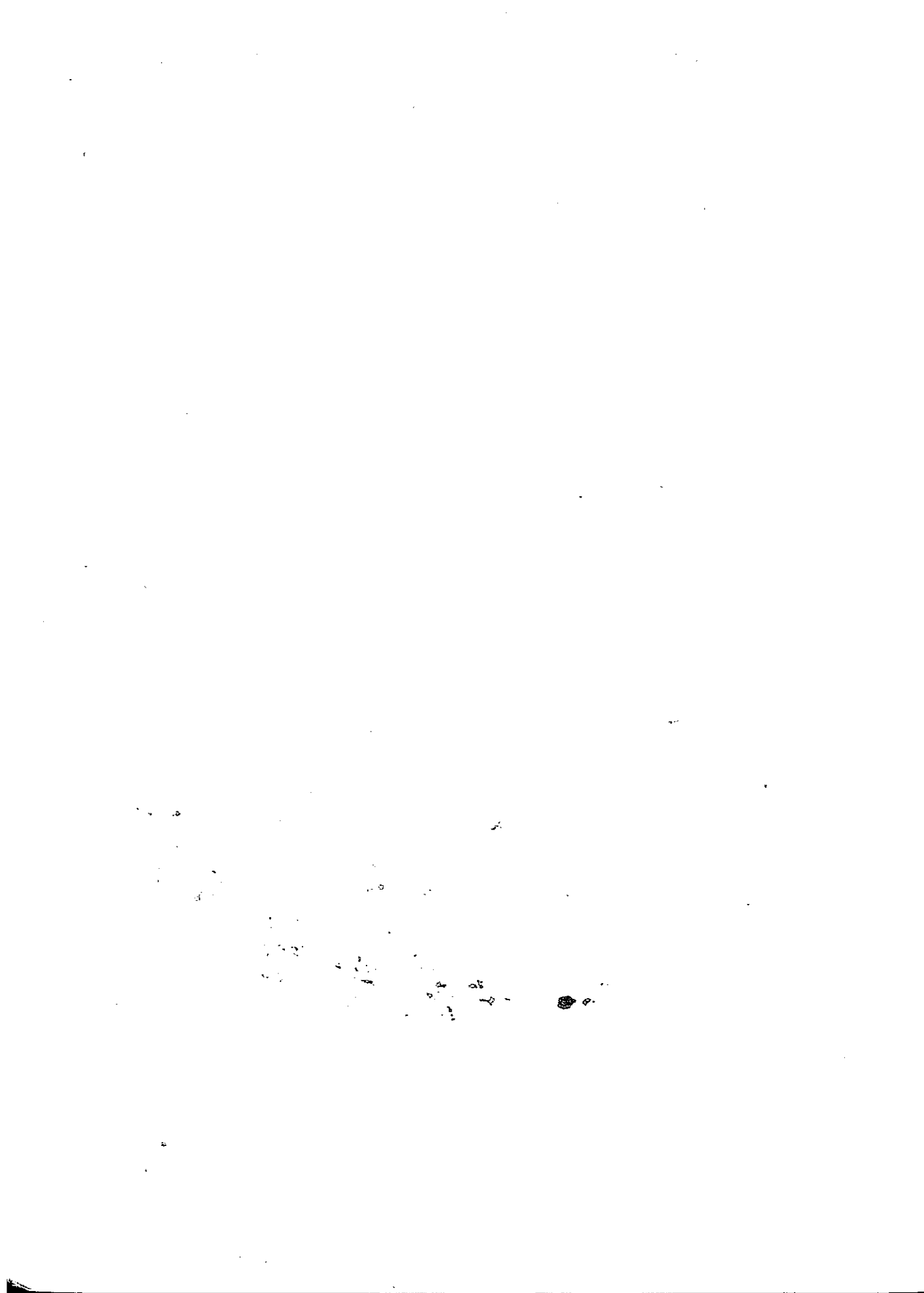
La tige de fer qui est en présence de dioxygène n'est pas corrodée, alors que celle qui n'est pas en présence de dioxygène est corrodée.

3) cf. cours.

4) La partie corrodée est celle qui est la moins aérée, c'est-à-dire celle qui est la plus profondément immergée.

Le laiton accélère la corrosion, alors que le zinc l'empêche.





Annexe 1

Quelques potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C

oxydant	réducteur	E° (V)	oxydant	réducteur	E° (V)
$F_2(g)$	F^-	2,87	$O_2(g)$	H_2O_2	0,68
$O_3(g)$	$O_2(g)$	2,08	PbO_2	Pb	0,63
$S_2O_8^{2-}$	HSO_4^-	2,08	$I_2(aq)$	I^-	0,62
Co^{3+}	Co^{2+}	1,80	Cu^{2+}	Cu	0,34
H_2O_2	H_2O	1,77	HSO_4^-	$SO_2(g)$	0,17
Ce^{4+}	Ce^{3+}	1,74	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,15
MnO_4^-	MnO_2	1,69	S	H_2S	0,14
BrO_3^-	$Br_2(l)$	1,52	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,09
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51	H_3O^+	H_2	0,00
$Cl_2(g)$	Cl^-	1,36	Pb^{2+}	Pb	-0,13
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33	Sn^{2+}	Sn	-0,14
MnO_2	Mn^{2+}	1,24	Ni^{2+}	Ni	-0,25
$O_2(g)$	H_2O	1,23	Co^{2+}	Co	-0,29
IO_3^-	$I_2(aq)$	1,20	Cd^{2+}	Cd	-0,40
$Br_2(l)$	Br^-	1,09	Fe^{2+}	Fe	-0,44
HNO_2	$NO(g)$	0,98	$CO_2(g)$	$H_2C_2O_4$	-0,49
NO_3^-	$NO(g)$	0,96	Zn^{2+}	Zn	-0,76
NO_3^-	HNO_2	0,94	Mn^{2+}	Mn	-1,17
Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	-0,91	Al^{3+}	Al	-1,67
Hg^{2+}	$Hg(l)$	0,85	$H_2(g)$	H^-	-2,26
Ag^+	Ag	0,80	Mg^{2+}	Mg	-2,37
Hg^{2+}	$Hg(l)$	0,79	Na^+	Na	-2,71
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77	Li^+	Li	-3,04

Annexe 2

Rayons métalliques, covalents et ioniques des éléments chimiques

Z	Symbole	R_m	R_c	R_i (1)	R_i (2)	Z	Symbole	R_m	R_c	R_i (1)	R_i (2)
1	H	78	37	(-I) 154		47	Ag	144	134	(+I) 126	(+III) 89
2	He	122	50			48	Cd	157	141	(+II) 97	
3	Li	156	134	(+I) 68		49	In	166	150	(+I) 132	(+III) 81
4	Be	112	125	(+II) 35		50	Sn	162	140	(-IV) 294	(+IV) 71
5	B	98	90	(+I) 35	(+III) 23	51	Sb	159	139	(-III) 245	(+V) 62
6	C	92	77	(-IV) 260	(+IV) 16	52	Te	160	137	(-II) 221	(+IV) 70
7	N	88	75	(-III) 171	(+V) 13	53	I		133	(-I) 216	(+VII) 50
8	O	89	73	(-II) 140		54	Xe		130		
9	F		71	(-I) 136		55	Cs	273	235	(+I) 169	
10	Ne		65			56	Ba	224	198	(+II) 134	
11	Na	191	154	(+I) 97		57	La	187	169	(+III) 106	
12	Mg	160	145	(+II) 66		58	Ce	181	165	(+III) 103	(+IV) 92
13	Al	143	130	(+III) 56		59	Pr	182	165	(+III) 101	(+IV) 90
14	Si	132	118	(-IV) 271	(+IV) 42	60	Nd	182	164	(+III) 100	
15	P	128	110	(-III) 212	(+V) 35	61	Pm			(+III) 98	
16	S	127	102	(-II) 184	(+VI) 30	62	Sm	186	166	(+II) 110	(+III) 96
17	Cl		99	(-I) 181	(+VII) 27	63	Eu	204	185	(+II) 109	(+III) 95
18	Ar		95			64	Gd	179	161	(+III) 94	
19	K	238	196	(+I) 133		65	Tb	177	159	(+III) 92	(+IV) 84
20	Ca	197	174	(+II) 99		66	Dy	177	159	(+III) 91	
21	Sc	164	144	(+III) 81		67	Ho	176	158	(+III) 89	
22	Ti	146	132	(+III) 74	(+IV) 68	68	Er	175	157	(+III) 88	
23	V	134	122	(+IV) 64	(+V) 59	69	Tm	174	156	(+III) 87	
24	Cr	138	117	(+III) 63	(+VI) 52	70	Yb	192	170	(+II) 93	(+III) 86
25	Mn	126	117	(+II) 80	(+VII) 46	71	Lu	174	156	(+III) 85	
26	Fe	125	116	(+II) 74	(+III) 64	72	Hf	158	144	(+IV) 78	
27	Co	126	116	(+II) 72	(+III) 63	73	Ta	147	134	(+V) 68	
28	Ni	125	115	(+II) 69	(+III) 59	74	W	141	130	(+IV) 70	(+VI) 62
29	Cu	128	125	(+I) 96	(+II) 72	75	Re	137	128	(+IV) 72	(+VII) 56
30	Zn	139	125	(+II) 74		76	Os	135	126	(+IV) 70	(+VI) 65
31	Ga	141	125	(+III) 62		77	Ir	136	126	(+IV) 68	
32	Ge	137	122	(-IV) 272	(+IV) 53	78	Pt	139	129	(+II) 80	(+IV) 65
33	As	139	121	(-III) 222	(+III) 58	79	Au	144	137	(+I) 137	(+III) 85
34	Se	140	117	(-II) 191	(+IV) 50	80	Hg	157	144	(+I) 127	(+II) 110
35	Br		114	(-I) 196	(+VII) 39	81	Tl	171	155	(+I) 147	(+III) 95
36	Kr					82	Pb	175	154	(+II) 120	(+IV) 84
37	Rb	254	216	(+I) 147		83	Bi	170	151	(+III) 96	(+V) 74
38	Sr	215	191	(+II) 112		84	Po	176		(+VI) 67	
39	Y	180	162	(+III) 90		85	At			(+VII) 62	
40	Zr	160	145	(+IV) 79		86	Rn				
41	Nb	147	134	(+IV) 74	(+V) 69	87	Fr			(+I) 180	
42	Mo	140	130	(+IV) 70	(+VI) 62	88	Ra			(+II) 143	
43	Tc	136	127			89	Ac			(+III) 118	
44	Ru	134	125	(+III) 70	(+IV) 66	90	Th		165	(+IV) 102	
45	Rh	135	125	(+II) 86	(+III) 68	91	Pa			(+IV) 98	(+V) 89
46	Pd	138	128	(+II) 80	(+IV) 65	92	U	156	142	(+IV) 97	(+VI) 80

Les rayons métalliques R_m sont évalués pour une coordinence [12]. Les rayons covalents R_c sont évalués pour une coordinence [4]. Les rayons ioniques R_i sont évalués pour une coordinence [6].



rogramme

PC-PC*

PROGRAMME

COMMENTAIRES

III – MATÉRIAUX INORGANIQUES

III.1. Structure et organisation de la matière condensée

Préambule : On veillera à présenter la structure cristalline parfaite comme un cas particulier de l'état solide.

Interprétation de la cohésion des cristaux : liaisons métallique, covalente et ionique, liaisons intermoléculaires (Van der Waals et liaison hydrogène).

De l'ordre au désordre : exemple des amorphes (verres) et des liquides. Les cristaux de diiode et de dioxyde de carbone seront présentés comme exemple de cristaux moléculaires. Le calcul de l'énergie électrostatique d'un cristal ionique et celui de la constante de Madelung sont hors programme.

Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseaux, nœuds, motifs et mailles.

La connaissance des quatorze réseaux de Bravais n'est pas au programme.

Assemblages compacts de sphères identiques : l'arrangement *ABAB* hexagonal compact et l'arrangement *ABCABC* cubique compact. Coordinence et compacité. Un assemblage pseudo-compact : le cubique centré.

Existence de sites interstitiels tétraédriques et octaédriques dans les assemblages compacts cubique et hexagonal.

Le cas du réseau cubique compact sera seul utilisé pour décrire les deux types de sites et calculer leurs dimensions respectives. L'aide d'un logiciel pour la visualisation des sites dans les cas les plus simples (système cubique, système hexagonal) et dans quelques systèmes plus complexes est possible.

Assemblages ioniques :

- description des divers types de structures dérivées du réseau cubique compact selon le remplissage des sites (type NaCl, type ZnS, type CaF_2) ;
- cas du réseau cubique simple CsCl ;
- relations entre type structural et rayons ioniques dans le cas des composés *AB*.

Le modèle covalent : description de la structure du diamant, du graphite et du silicium.

Existence de bandes d'énergie pour distinguer conducteurs, isolants et semi-conducteurs.

La théorie des bandes n'est pas au programme.

Du cristal parfait au cristal réel : exemple de la non-stœchiométrie de FeO .

L'intérêt de la non-stœchiométrie pour l'interprétation de certaines propriétés physiques (conductivité électrique, ...) sera signalé.

III.2. Les matériaux métalliques

III.2.1. Étude de quelques principes d'élaboration des métaux

Lors de l'évaluation, on fournira aux étudiants les données thermodynamiques et cinétiques nécessaires pour l'interprétation des phénomènes. On utilisera les courbes intensité-potentiel sans faire appel à la théorie cinétique des réactions électrochimiques.

Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham : application au grillage et à la pyrometallurgie.

La technologie des fours de type haut-fourneau ne sera pas développée. Les exemples présentés pourront être choisis dans la métallurgie du zinc.

Construction et utilisation des diagrammes potentiel-pH : application à l'hydro-métallurgie (lixiviation, purification, cémentation).

Cette étude sera développée autour des diagrammes potentiel-pH du zinc, du cuivre et du fer.

Utilisation des courbes intensité-potentiel : application à la préparation du zinc par électrolyse.

On utilisera les courbes intensité-potentiel du zinc et de l'eau lors de l'électrolyse. Cette partie ne pourra faire l'objet de questions de cours lors de l'évaluation.

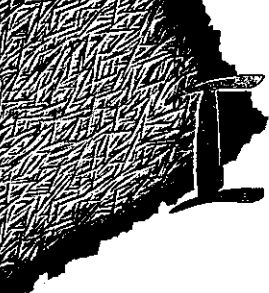
III.2.2. Phénomènes de corrosion

Préambule : Il sera intéressant de montrer ici, sur quelques exemples très simples, comment on adapte un matériau à ses utilisations.

Utilisation du zinc pour la protection contre la corrosion du fer.

Cette étude sera l'occasion de traiter de la corrosion humide du zinc et du fer, c'est-à-dire des aspects :

- thermodynamiques (diagrammes potentiel-pH) ;
- cinétiques (courbes intensité-potentiel) ;
- et de diverses applications (galvanisation, anodes sacrificielles, électrozingage).



Index

A

acier inoxydable 202
 anisotropie 8
 anode 179
 anode sacrificielle 204
 approximation d'Ellingham 112
 atomique (rayon) 62
 axe de rotation 12

B

bande d'énergie 73
 bande de conduction 75
 bande de valence 75
 bande interdite 74
 biréfringence 9
 blende ZnS 58
 Bohr (magnéton de) 76
 Boudouard (équilibres de) 128
 Bragg (loi de) 21
 Bravais (réseau de) 15

C

cathode 179
 champ cristallin 93
 Chaudron (équilibres de) 134
 cémentation 185, 196
 centre coloré 91
 centre de symétrie 11
 chlorure de césium 56
 chlorure de sodium 57
 cluster 96
 colonnaire 10
 compacité 41
 composés définis 86
 conduction :
 – généralités 97
 – des oxydes 99
 conductivité 96
 coordinence 41, 61
 corrosion :
 – différentielle 200
 – humide 197
 – par voie sèche 120
 – protection 202
 – uniforme 198
 courbe intensité-potentiel 181
 cristal parfait 9

cristallin (système) 12

cristaux :

– covalents 25
 – ioniques 25, 55
 – lyotropes 10
 – métalliques 24, 53
 – moléculaires 26
 – réels 33

D

défauts :

– élémentaires 81
 – d'anti Schottky 81
 – de Frenkel 81, 84
 – de Schottky 81, 83
 – de valence 92
 – notation de Kröger-Vink 81

détermination de E° 158

diagramme d'Ellingham :

– définition 113
 – des chlorures 130
 – des oxydes 121
 – des sulfures 131
 – du carbone 128
 – du fer 129
 – de l'hydrogène 132

diagramme potentiel-pH :

– définition 146, 156
 – de l'eau 152
 – du fer 147, 199
 – du zinc 162
 – du cuivre 165

diamant (structure) 50

diélectrique 78

diffraction des rayons X 21

diode (structure du) 29

dioxyde de carbone (structure du) 30

dislocations 79

distance réticulaire 21

domaine de stabilité et

diagramme d'Ellingham 118

dopage 98

E

effet tampon du dioxygène 125

élaboration des métaux 133

électrolyse 188



électrolyse (zinc) 193, 196
 électrons (gaz d') 24
 électrozingage 204
 élément de symétrie 11
 Ellingham (diagramme d') 113
 énergie de cohésion 23, 26
 énergie de Debye 27
 énergie de Keesom 26
 énergie de London 27
 empilement compact 44

F

famille cristalline 41
 Faraday (loi de) 189
 FeO (non-stœchiométrie) 94
 Fermi (niveau de) 75
 fluorine CaF_2 60
 formule de Nernst 145

G

galvanisation 204
 graphite (structure du) 51

H

haut-fourneau 135
 hydrogène (liaison) 31
 hydrométallurgie du zinc 169, 195

I

immunité 200
 impureté de dopage 98
 indices de Miller 22
 interstitiel 81
 isolant 74
 isotrope 8

J

joint de grains 79

K

Kröger-Vink 81

L

lacune 82
 largeur de bande 74
 liaison covalente 25
 liaison hydrogène 31
 liaison ionique 25
 liaison métallique 24
 lixiviation 169
 loi de Bragg 21
 loi de Faraday 189

M

magnéton de Bohr 76
 maille 15
 maille cubique centrée (cc) 49
 maille cubique à faces centrées (cfc) 45
 maille élémentaire 15
 maille hexagonale compacte (hc) 47
 masse volumique 20
 matrice 83
 médiamutation 152
 mésomorphe (état) 9
 métal 74
 méthode C.L.O.A. 71
 microcristallin (état) 6
 micropile 201
 Miller (indices de) 22
 mode de réseaux 17

N

nématique 10
 nématique lenticulaire 10
 Nernst (formule de) 145
 niveau de Fermi 75
 nœud 15
 non-stœchiométrie 86

O

orbitale (rayon d') 62
 oxydes
 – généralités 109
 – sous-stœchiométriques 92
 – sur-stœchiométriques 92
 oxygène 109

P

palier de diffusion 184
 paramètre de maille 16
 passivation 200
 plan de cisaillement 79
 plan de symétrie 12
 plan nodal 21
 polyèdre de coordination 42
 pression de corrosion 120
 protection anticorrosion 202

R

rayon :
 – atomique 62
 – covalent 62
 – ionique 63
 – métallique 63
 – d'une orbitale 62
 – de Van der Waals 62

réactions électrochimiques 180

réaction par voie sèche 111

réduction :

- des oxydes 123
- des chlorures 135
- des sulfures 136

réseau de Bravais 15

S

semi-conducteur :

- extrinsèque 99
- définition 77
- de type n 98
- de type p 99
- dopage 99
- intrinsèque 77

sites :

- cristallographiques 42
- cubiques 42
- octaédriques 42
- tétraédriques 43

smectique 10

solide amorphe 7

solide cristallisé 7

solution solide :

- d'insertion (S.S.I.) 87
- de substitution (S.S.S.) 86

- lacunaire (S.S.L.) 88

surtension 183

système cristallin 12

systèmes lents 183

systèmes rapides 183

T

thermotropes (matériaux) 10

trou 83

V

Van der Walls :

- rayon de 29
- interactions de 26

vitesse des réactions électrochimiques 179

vitreux (état) 6

W

wüstite FeO 94

Z

zinc ($E = f(\text{pH})$) 162

zinc (électrolyse) 196

zinc (hydrométallurgie) 169, 195

zingage 203, 204

zircone 100

370,00
3

Classification périodique

période

légende

numéro atomique

masse atomique en g.mol⁻¹ (1)

symbole (2)

nom

notes : (1) basé sur le ¹²C
(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :
Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Tl = préparé par synthèse

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1,0	3	4	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
I	H	Li	Be	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
II	Hydrogène	Lithium	Béryllium	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton
III	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
IV	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Kr
V	Sodium	Magnésium	Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre	Chlore	Argon	Potassium	Calcium	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Krypton
VI	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
VI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Xe
VI	Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine	Tellure	Xénon
VII	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
VII	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
VII	Césium	Baryum	Lanthane	Cérium	Praseodyme	Néodyme	Prométhium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutécium
VIII	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
VIII	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
VIII	Francium	Radium	Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Ameéricium	Curium	Berkélium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobélium	Lawrencium

La Collection *Psi* rassemble des ouvrages clairs et complets, conformes aux nouveaux programmes, qui constituent des outils indispensables pour les élèves des classes préparatoires aux concours des grandes écoles scientifiques et pour les étudiants du premier cycle universitaire (DEUG).

Présentant de façon claire et progressive l'ensemble des notions à connaître, le cours privilégie l'approche expérimentale des phénomènes étudiés ; de nombreux exercices d'application illustrent l'exposé. Chaque chapitre se termine par un résumé regroupant Ce Qu'il Faut Retenir (C.Q.F.R.). Des exercices – classés par niveau de difficulté et tous corrigés, avec, si nécessaire, des aides pour leur résolution – permettront aux étudiants de se tester et de bien préparer leurs concours.

Les ouvrages de la collection 2^{de} année

- | | |
|---|---|
| 11. Chimie | 19. Ondes |
| 2 ^{de} année MP, MP*, PSI, PSI*, PT et PT* | 2 ^{de} année PC, PC*, PSI et PSI* |
| 12. Chimie des matériaux inorganiques | 20. Électromagnétisme |
| 2 ^{de} année PC et PC* | 2 ^{de} année PC, PC*, PSI et PSI* |
| 13. Thermodynamique chimique | 21. Électromagnétisme |
| 2 ^{de} année PC et PC* | 2 ^{de} année MP, MP*, PT et PT* |
| 14. Chimie organique | 22. Électronique |
| 2 ^{de} année PC et PC* | 2 ^{de} année MP, MP*, PT et PT* |
| 15. Mécanique des solides | 23. Électronique I |
| 2 ^{de} année MP, MP*, PC, PC*, PT et PT* | 2 ^{de} année PSI et PSI* |
| 16. Mécanique des fluides | 24. Électronique II |
| 2 ^{de} année PC, PC*, PSI et PSI* | 2 ^{de} année PSI et PSI* |
| 17. Thermodynamique | 25. Optique ondulatoire |
| 2 ^{de} année MP, MP*, PT et PT* | 2 ^{de} année MP, MP*, PC, PC*, PSI et PSI* |
| 18. Thermodynamique | |
| 2 ^{de} année PC, PC*, PSI et PSI* | |

Chimie des matériaux inorganiques

Les propriétés mécaniques, optiques, électriques et magnétiques de l'état solide sont très importantes et ont de nombreuses applications industrielles et pratiques. Elles résultent des particularités des structures géométrique et électronique des cristaux. Leur présentation fait l'objet des trois premiers chapitres de cet ouvrage : une fois exposé le cristal parfait, l'étude de la structure électronique réelle des matériaux permet de distinguer conducteurs, semi-conducteurs et isolants, et de justifier l'existence des défauts dans de nombreux cristaux.

L'élaboration des matériaux par pyrométallurgie et hydrométallurgie est l'occasion d'appliquer les nombreux résultats du cours de Thermodynamique. L'utilisation des diagrammes d'Ellingham, des diagrammes potentiel – pH et des courbes intensité – potentiel permet une approche très quantitative des réactions mises en jeu lors de l'élaboration des métaux, mais aussi lors de leur éventuelle corrosion.



Le photocopillage, c'est l'usage abusif et collectif de la photocopie sans l'autorisation des éditeurs. Largement répandu dans les établissements d'enseignement, le photocopillage menace l'avenir du livre, car il met en danger son équilibre économique et prive les auteurs d'une juste rémunération. En dehors de l'usage privé du copiste, toute reproduction, totale ou partielle, de cet ouvrage est interdite.

14/5171/5



9 782011 451712

La Collection **Prépa** rassemble des ouvrages clairs et complets, conformes aux nouveaux programmes, qui constituent des outils indispensables pour les élèves des **classes préparatoires** aux concours des grandes écoles scientifiques et pour les étudiants du premier cycle universitaire (DEUG).

Présentant de façon claire et progressive l'ensemble des notions à connaître, le **cours** privilégie l'approche expérimentale des phénomènes étudiés ; de nombreux exercices d'application illustrent l'exposé. Chaque chapitre se termine par un résumé regroupant **Ce Qu'il Faut Retenir** (C.Q.F.R.). Des **exercices** – classés par niveau de difficulté et tous corrigés, avec, si nécessaire, des aides pour leur résolution – permettront aux étudiants de se tester et de bien préparer leurs concours.

Les ouvrages de la collection 2^{de} année

11. Chimie

2^{de} année MP, MP*, PSI, PSI*, PT et PT*

12. Chimie des matériaux inorganiques

2^{de} année PC et PC*

13. Thermodynamique chimique

2^{de} année PC et PC*

14. Chimie organique

2^{de} année PC et PC*

15. Mécanique des solides

2^{de} année MP, MP*, PC, PC*, PT et PT*

16. Mécanique des fluides

2^{de} année PC, PC*, PSI et PSI*

17. Thermodynamique

2^{de} année MP, MP*, PT et PT*

18. Thermodynamique

2^{de} année PC, PC*, PSI et PSI*

19. Ondes

2^{de} année PC, PC*, PSI et PSI*

20. Électromagnétisme

2^{de} année PC, PC*, PSI et PSI*

21. Électromagnétisme

2^{de} année MP, MP*, PT et PT*

22. Électronique

2^{de} année MP, MP*, PT et PT*

23. Électronique I

2^{de} année PSI et PSI*

24. Électronique II

2^{de} année PSI et PSI*

25. Optique ondulatoire

2^{de} année MP, MP*, PC, PC*, PSI et PSI*

Chimie des matériaux inorganiques

Les propriétés mécaniques, optiques, électriques et magnétiques de l'état solide sont très importantes et ont de nombreuses applications industrielles et pratiques. Elles résultent des particularités des structures géométrique et électronique des cristaux. Leur présentation fait l'objet des trois premiers chapitres de cet ouvrage : une fois exposé le cristal parfait, l'étude de la structure électronique réelle des matériaux permet de distinguer conducteurs, semi-conducteurs et isolants, et de justifier l'existence des défauts dans de nombreux cristaux.

L'élaboration des matériaux par pyrométallurgie et hydrométallurgie est l'occasion d'appliquer les nombreux résultats du cours de Thermodynamique. L'utilisation des diagrammes d'Ellingham, des diagrammes potentiel – pH et des courbes intensité – potentiel permet une approche très quantitative des réactions mises en jeu lors de l'élaboration des métaux, mais aussi lors de leur éventuelle corrosion.



Le photocopillage, c'est l'usage abusif et collectif de la photocopie sans l'autorisation des éditeurs.

Largement répandu dans les établissements d'enseignement, le photocopillage menace l'avenir du livre, car il met en danger son équilibre économique et prive les auteurs d'une juste rémunération.

En dehors de l'usage privé du copiste, toute reproduction, totale ou partielle, de cet ouvrage est interdite.

14/5171/5



9 782011 451712

Proetudes.blogspot.com

PROÉTUDES
Surfer en toute confiance