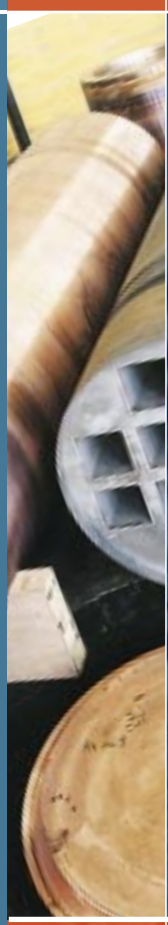
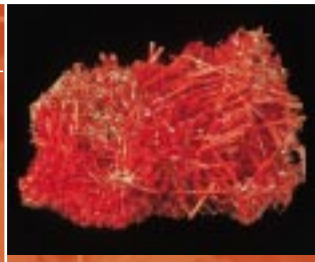
Collection Sciences & Techniques

# Thermodynamique des produits de corrosion

## Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes $Fe-H_2O$, $Fe-CO_2-H_2O$, $Fe-S-H_2O$, $Cr-H_2O$ et $Ni-H_2O$ en fonction de la température





Sidérite «calciée»

Oxyde de fer

Métal

Jacques CHIVOT

ANDRA
Agence nationale
pour la gestion des déchets radioactifs

# Thermodynamique des produits de corrosion

## Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes $Fe\text{-}H_2O$, $Fe\text{-}CO_2\text{-}H_2O$, $Fe\text{-}S\text{-}H_2O$, $Cr\text{-}H_2O$ et $Ni\text{-}H_2O$ en fonction de la température

**Jacques CHIVOT**

ANDRA

Document réalisé
en collaboration avec le
cea

# Avant propos

par Patrick Landais - Directeur scientifique de l'Andra

Dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991, définissant les recherches nécessaires en vue de préparer des solutions pour la gestion à long terme des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue, l'Andra a été chargée d'étudier la faisabilité du stockage en formation géologique profonde.

En tant qu'agence de programme, l'Andra a pour mission d'organiser le développement des recherches nécessaires à l'acquisition de connaissances dans des domaines très variés touchant en particulier les sciences de la terre, de la vie et des matériaux. Au travers de nombreuses coopérations nationales et internationales, l'Agence structure des programmes scientifiques pluriannuels dont les résultats lui permettent de progresser dans la connaissance du milieu géologique et de mieux appréhender les mécanismes régissant les interactions entre les matériaux naturels et ouvragés du stockage, sur des durées compatibles avec le confinement des radionucléides et des toxiques chimiques.

La conception d'ouvrages souterrains pour un éventuel stockage en formation géologique profonde doit obéir à plusieurs principes généraux relevant de la flexibilité vis-à-vis de l'inventaire des colis de déchets, de la modularité et de la réversibilité du stockage, ainsi que d'une adaptation au milieu géologique permettant de préserver ses propriétés de confinement. De tels principes guident le choix des matériaux argileux, cimentaires et métalliques, ainsi que le dimensionnement et l'agencement des différents composants du stockage dans lesquels ils interviennent.

Les matériaux métalliques sont principalement retenus pour la conception des armatures des soutènements, des tubes guides, des conteneurs de combustibles usés et des surconteneurs de colis de déchets vitrifiés. Dans le cadre de ses recherches sur le stockage en formation argileuse, l'Andra a retenu des aciers non ou faiblement alliés pour ces différents composants. Les programmes scientifiques ont porté sur la corrosion de ces aciers, en recherchant principalement à déterminer les processus mis en jeu et leurs cinétiques dans le but de dimensionner les conteneurs et surconteneurs.

Ces travaux ne sont pas menés indépendamment de l'approche globale de l'évolution du stockage. Ils prennent en compte les phénomènes hydrauliques, mécaniques, thermiques, radiolytiques et géochimiques qui pilotent les transformations en champs proche des composants du stockage. Une telle approche nécessite de disposer de bases scientifiques solides capables de nourrir les modèles phénoménologiques de la corrosion des aciers, mais également d'évaluer quelles sont les conséquences de la corrosion sur les autres composants du stockage (argiles ouvragées et naturelles, matrices de confinement).

Le travail de Jacques Chivot s'inscrit pleinement dans cette démarche d'acquisition de données indispensables à la construction de modèles de comportement du stockage. Il offre une analyse critique et exhaustive des données thermodynamiques disponibles sur les produits de corrosion dont l'utilisation dépassera bien évidemment le cadre strict des recherches menées sur le stockage des déchets radioactifs.

En appui systématique aux synthèses produites par l'Andra, de tels travaux démontrent, s'il en était encore besoin, la nécessité de maintenir un lien fort entre recherche en amont et recherche finalisée, et de sensibiliser la communauté scientifique aux problématiques posées par la gestion des déchets radioactifs.
C'est dans cet esprit que l'Andra souhaite s'associer à la publication et à la communication de tels travaux. ■

# Préface

par Antoine POURBAIX

L'utilité d'une approche thermodynamique pour l'étude de la corrosion dans le stockage des déchets radioactifs est évidente. Elle a été soulignée maintes fois à l'occasion de plusieurs études dans différentes parties du monde.
Rien ne peut, en effet, mieux nous informer sur ce qui pourrait se passer à l'échelle de 10.000 ou 100.000 ans que des éléments de savoir qui permettent de dire : dans telles conditions, cette réaction-ci peut se produire (et il est prudent de considérer qu'à très long terme elle se produira) ou, en revanche, cette réaction ne peut pas se produire dans telles autres conditions.
Ce savoir se trouve dans la thermodynamique. Encore faut-il que l'on dispose de fonctions thermodynamiques correctes et adaptées aux milieux prévus.

C'est là que le travail de Jacques Chivot révèle son importance. Il s'attache clairement à rechercher des données thermodynamiques fiables et cohérentes parmi les différentes valeurs que l'on trouve dans la littérature, et en particulier des données compatibles avec les valeurs de CODATA disponibles pour un certain nombre de substances « clés ».

Depuis la première présentation d'une compilation générale des diagrammes E-pH pour les systèmes de tous les éléments avec l'eau [1], de très nombreux travaux ont recalculé, affiné ou complété un grand nombre de ces diagrammes. Un grand progrès par rapport à l'édition originale de 1963 a été de considérer des températures autres que 25°C et des systèmes plus complexes, tels que métal-chlorure-eau, métal-carbonate-eau, etc. Mais toutes ces contributions intéressantes ont conduit à la publication de nombreux diagrammes établis à partir de sources de données, et/ou de méthodes de calcul différentes. Pour quelques systèmes, cela a introduit une certaine confusion.

Déjà en 1981, les facteurs de qualité des diagrammes E-pH ont fait l'objet d'une réunion internationale à Bruxelles [2]. Elle a débouché sur une série de recommandations dont :
- établir et maintenir à jour une liste de tous les diagrammes d'équilibres électrochimiques publiés ;
- indiquer pour chacun d'eux les substances considérées, leurs données thermodynamiques et l'origine de ces données ;
- réaliser, le cas échéant, des expériences pour vérifier la validité des données utilisées.

A noter que le domaine du stockage de déchets radioactifs n'est de loin pas le seul à tirer profit d'une compilation raisonnée des diagrammes E-pH. Tous les secteurs importants (énergie, bâtiment, chimie, pétrole...) y trouveront un grand intérêt.

La tâche d'éditer un nouvel Atlas de diagrammes E-pH à partir de données validées, pour toutes les températures et pour des systèmes plus complexes, est immense. Néanmoins, un ouvrage limité par exemple à tous les diagrammes disponibles pour le fer, à toutes températures, et pour des systèmes plus complets qui incluent d'autres éléments, est ressenti par beaucoup comme une priorité.

Le travail de Jacques CHIVOT constitue un excellent point de départ pour cela. Il s'est longuement attaché à un aspect du travail particulièrement ardu : la compilation et la sélection des meilleures données. Chaque fois que cela est possible, il expose les raisons pour lesquelles telle ou telle donnée est considérée comme plus fiable que d'autres ; parfois cette sélection est basée sur des preuves expérimentales. Par ailleurs, l'auteur indique également les cas où il n'y a pas, pour le moment, d'éléments pour faire un choix. Tout ceci est réalisé avec une grande honnêteté intellectuelle, ce qui n'est pas la moindre des qualités de l'ouvrage.

Ce travail est donc à la fois utile et courageux ; il représente un apport utile d'emblée pour les systèmes du fer envisagés (avec l'eau, le $CO_2$ et le soufre) et pour les systèmes Cr-$H_2O$ et Ni-$H_2O$, tout cela à différentes températures. Il est aussi un très bon point de départ pour une compilation analytique plus large, qui pourrait tenir compte également d'autres diagrammes publiés par ailleurs, comme par exemple pour le système important Fe-Cl-$H_2O$. ■

**[1]** M.POURBAIX. "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C", Gauthier-Villars et CEBELCOR, 1963
**[2]** "Diagrams of chemical and electrochemical equilibria. Their setting-up and applications". 22nd CEFA seminar. Proceedings of a NATO Advanced research workshop, Brussels, September 2-5, 1981 (1981), Rapports techniques CEBELCOR, vol.142, RT.263 (1982)

# Hommage à Marcel Pourbaix

fondateur du CEBELCOR

En 1963, les éditions Gauthier-Villars publiaient l'*Atlas d'équilibres électrochimiques*. L'auteur, le professeur Marcel Pourbaix, qui nous a quittés en 1998, était le fondateur (en 1951) du CEBELCOR (Centre belge de la corrosion). Cette création suivait de peu celle du CITCE, le Comité international de thermodynamique et de cinétique électrochimique, qui donneront plus tard l'ISE (International Society of Electrochemistry), et dont Marcel Pourbaix était l'un des treize membres fondateurs, tous illustres électrochimistes.

L'impact des diagrammes Potentiel-pH, utilisés pour la représentation des équilibres entre espèces métalliques ou métalloïdiques de divers degrés d'oxydation en milieu aqueux, allait être particulièrement important chez les corrosionnistes, qui jusqu'alors métallurgistes, découvraient les vertus de l'électrochimie.

On peut remarquer que, dans tous les ouvrages actuels sur la corrosion, quelle qu'en soit la langue, le chapitre consacré aux diagrammes d'équilibres Potentiel-pH les qualifie toujours “diagrammes de Pourbaix”. Cette homonymie confirme le rôle prépondérant de cette représentation graphique pour clarifier les domaines d'existence des composés chimiques en milieux aqueux. Cet outil est précieux pour le corrosionniste et l'empêche de s'égarer sur de fausses pistes, en lui rappelant les exigences de la thermodynamique qui, faut-il le redire, a ses principes.

En quarante ans, les connaissances en chimie et en électrochimie ont progressé de façon remarquable. Les développements de l'instrumentation ont notamment permis d'accéder à une connaissance beaucoup plus fine de la valeur numérique des données fondamentales en thermodynamique, telles qu'enthalpie, entropie, constantes de dissociation, de solubilité, etc., ce qui justifie la parution du présent document. Les diagrammes ont été actualisés en fonction des données les plus récentes.

**Gérard Pinard Legry**
Président du CEFRACOR

# Remerciements

Je remercie particulièrement Antoine POURBAIX, directeur du Centre belge d'étude de la corrosion (CEBELCOR), qui a bien voulu préfacer cette publication.

Ce document n'aurait pu être réalisé sans le précieux concours de Dominique YOU du Commissariat à l'énergie atomique (CEA), qui m'a aidé tout au long de ce travail en acceptant de participer à de longues discussions. Je ne l'oublie pas.

Je dois une reconnaissance particulière à Thierry LIEVEN et Damien FERON (CEA), et Didier CRUSSET de l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra), qui ont joué un rôle important pour que ce travail soit publié.

Qu'il me soit également permis d'exprimer ma gratitude à Gérard PINARD LEGRY (Centre français de l'anticorrosion) et Gérard SANTARINI (CEA) qui m'ont attentativement relu.

Mes remerciements vont à Cécile Berson-Prat (Andra) qui s'est occupée de la publication de cet ouvrage.

Enfin, je ne saurais oublier Elena pour sa patiente compréhension tout au long de la rédaction de cet ouvrage.

**Auteur : Jacques CHIVOT**

Jacques Chivot, ingénieur au Commissariat à l'énergie atomique, a participé à de nombreuses études dans les domaines de la chimie analytique, de l'électrochimie et de la corrosion des matériaux métalliques.

# Sommaire

1. Introduction p.14-17

2. Rappels de thermodynamique p.18-19
- 2.1. Equilibre chimique p.18
- 2.2. Réaction électrochimique p.19

3. Données thermodynamiques concernant le système Fe-$H_2O$ p.20-43
- 3.1. Généralités p.20
- 3.2. Les fonctions thermodynamiques des ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ p.21
- 3.3. Les fonctions thermodynamiques des complexes hydroxylés monomères des ions ferreux et ferriques p.24
  - 3.3.1. Les complexes hydroxylés monomères du fer divalent
  - 3.3.2. Les complexes hydroxylés monomères du fer trivalent
- 3.4. Les fonctions thermodynamiques des complexes ferreux et ferriques en solution p.29
- 3.5. Les hydroxydes ferreux et ferriques p.29
- 3.6. Les composés Fe(II)-Fe(III) de type “rouille verte” p.31
- 3.7. La magnétite p.31
- 3.8. L’hématite et la maghémite p.34
- 3.9. La goethite et la lépidocrocite p.36
- 3.10. Ensemble des données thermodynamiques standard retenues pour le système Fe-$H_2O$ et son utilisation p.38
- 3.11. Evolution de la distribution des espèces monomères solubles du fer (II) et (III) et de la solubilité des oxydes et hydroxydes de fer en fonction du pH et de la température p.39
- 3.12. Diagrammes d’équilibres E-pH du système Fe-$H_2O$ en fonction de la température p.42
  - 3.12.1. L’évolution des phases solides
  - 3.12.2. L’évolution des espèces dissoutes
- 3.13. Conclusion p.43

4. Données thermodynamiques concernant le système Fe-$CO_2$-$H_2O$ p.44-55
- 4.1. Les équilibres $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ p.44
- 4.2. La sidérite p.45
- 4.3. Les complexes carbonates du fer (II) p.47
  - 4.3.1. Le complexe $FeHCO_3^+$
  - 4.3.2. Les complexes $FeCO_3^\circ$, $Fe(CO_3)_2^{2-}$ et $FeCO_3OH^-$
  - 4.3.3. Sélection des données thermodynamiques concernant les complexes carbonates du fer (II)
- 4.4. Les complexes carbonates du fer (III) p.50
- 4.5. Les diagrammes d’équilibres E-pH du système Fe-$CO_2$-$H_2O$ p.52
  - 4.5.1. L’évolution des phases solides
  - 4.5.2. L’évolution des espèces dissoutes
- 4.6. Conclusion p.53

# Sommaire


**5. Données thermodynamiques concernant le système Fe-S-$H_2O$** p.56-75

**5.1. Généralités** p.56

**5.2. Analyse et sélection des données thermodynamiques du système S-$H_2O$** p.57

5.2.1. Les données thermodynamiques validées disponibles pour le système S-$H_2O$

5.2.2. Le système des sulfures (S (II-))

5.2.3. Le système des polysulfures $S_n^{2-}$ (S (-I à I/3-))

5.2.4. Le système des thiosulfates (S (II+))

5.2.5. Le système des dithionites (S (III+))

5.2.6. Le système des sulfites et pyrosulfites (S (IV+)

5.2.7. Le système des sulfates (S (VI+))

**5.3. Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-S** p.65

5.3.1. Les complexes des ions ferreux et ferriques

5.3.2. La pyrite ($FeS_{2(s)}$)

5.3.3. Les monosulfures ferreux ($FeS_{(s)}$)

**5.4. Les diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes S-$H_2O$ et Fe-S-$H_2O$** p.67

5.4.1. Diagrammes d'équilibres E-pH du système S-$H_2O$

5.4.2. Diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-S-$H_2O$

**5.5. Conclusion** p.75

**6. Données thermodynamiques concernant le système Cr-$H_2O$** p.76-97

**6.1. Généralités** p.76

**6.2. Analyse et sélection des données thermodynamiques du système Cr-$H_2O$** p.77

6.2.1. Le chrome solide

6.2.2. Les ions chromeux et chromiques

6.2.3. Les espèces du chrome (VI) en solution

6.2.4. L'oxyde chromique $Cr_2O_{3(s)}$

6.2.5. Le bioxyde de chrome $CrO_{2(s)}$ et l'anhydride chromique $CrO_{3(s)}$

6.2.6. L'hydroxyde chromeux $Cr(OH)_{2(s)}$

6.2.7. L'hydroxyde chromique $Cr(OH)_{3(s)}$

6.2.8. Le chromite de fer $FeCr_2O_{4(s)}$

**6.3. Les domaines de prédominance des espèces dissoutes du chrome et les solubilités de $Cr_2O_{3(s)}$ et $Cr(OH)_{3(s)}$ en fonction du pH et de la température** p.92

6.3.1. Les domaines de prédominance des espèces dissoutes du chrome

6.3.2. La solubilité de $Cr_2O_{3(s)}$ dans l'eau pure

6.3.3. La solubilité de $Cr(OH)_{3(s)}$ dans l'eau pure

**6.4. Les diagrammes d'équilibres E-pH du système Cr-$H_2O$ en fonction de la température** p.96

**6.5. Conclusion** p.96

7. Données thermodynamiques concernant le système Ni-$H_2O$ p.98-117
- 7.1. Généralités p.98
- 7.2. Analyse et sélection des données thermodynamiques du système Ni-$H_2O$ p.99
  - 7.2.1. Le nickel solide
  - 7.2.2. L'ion nickeleux $Ni^{2+}$
  - 7.2.3. L'oxyde nickeleux $NiO_{(s)}$ et l'hydroxyde nickeleux $Ni(OH)_{2(s)}$
- 7.3. Les solubilités de $NiO_{(s)}$ et de $Ni(OH)_{2(s)}$ p.112
- 7.4. Les diagrammes d'équilibres E-pH du système Ni-$H_2O$ en fonction de la température p.115
- 7.5. Conclusion p.116

8. Références p.118-131

9. Liste des figures p.160-172

10. Liste des tableaux p.160-172

# 1. Introduction

Les matériaux métalliques envisagés par l'Andra pour les conteneurs ou surconteneurs de déchets de haute activité et à vie longue sont les aciers non ou faiblement alliés ou les alliages de Fe-Ni-Cr (aciers inoxydables et alliages de nickel). Dans un domaine de température, compris entre 25 et 150°C, représentatif de la température des conteneurs durant le stockage, le comportement de ces matériaux vis-à-vis de la corrosion et celui des produits de corrosion constituent un enjeu fondamental pour le stockage profond.

La détermination expérimentale des constantes d'équilibre des réactions chimiques et électrochimiques en fonction de la température présente fréquemment des difficultés. Pour limiter le nombre des travaux expérimentaux, il est souvent plus aisé de rechercher des modes de calcul prévisionnel en s'appuyant sur les lois et données thermodynamiques. Pour modéliser, entre autres, le comportement physico-chimique des produits de corrosion des conteneurs métalliques l'Andra se doit de constituer une banque de données thermodynamiques fiables présentant une cohérence interne.

Dans ce cadre nous avons cherché à élaborer un jeu de fonctions thermodynamiques standard ($\Delta_f G°$, $\Delta_f H°$, S° et Cp°) fiables concernant les espèces chimiques, solides ou dissoutes dans l'eau, liées aux produits de corrosion des conteneurs métalliques. Les systèmes métal-eau retenus dans un premier temps, en relation avec les matériaux envisagés ci-dessus, sont Fe-$H_2O$, Ni-$H_2O$, Cr-$H_2O$, que nous avons complétés par les systèmes C-$H_2O$ et S-$H_2O$ représentatifs de la composition des eaux susceptibles d'être au contact des produits de corrosion.

Les diagrammes de Pourbaix, ou diagrammes d'équilibres E-pH, résultats des relations thermodynamiques existant entre les composants des systèmes métal-eau, sont des outils d'une grande utilité pour l'étude de la corrosion des métaux en milieu aqueux. Ils permettent, pour un système chimique prédéfini, la localisation des domaines de corrosion, d'immunité et de passivation du métal considéré en fonction du pH et du potentiel. Les domaines de corrosion sont liés aux régions où les espèces métalliques solubles sont concentrées. Le domaine d'immunité correspond à la zone où le métal conserve son intégrité. Les domaines de passivité sont les régions où la forme stable solide n'est pas le métal mais un oxyde, un hydroxyde ou un sel formant sur le métal une couche plus ou moins protectrice. Rappelons que le caractère protecteur de ces espèces oxydées stables ne peut se déduire des diagrammes d'équilibres E-pH ; il dépend de la nature structurale, de l'adhérence, de la porosité, de l'épaisseur du film passivant.

Sachant que ces diagrammes sont couramment utilisés pour guider la réalisation d'études et/ou l'interprétation de résultats expérimentaux, on perçoit immédiatement l'avantage de la mise à jour constante des valeurs des données thermodynamiques. L'emploi de données thermodynamiques plus fiables concernant des composés solides ou solubles, appartenant à un système donné métal-eau, peut modifier sensiblement les diagrammes d'équilibres E-pH et de solubilité des oxydes métalliques établis par M. Pourbaix à 25°C dans son Atlas d'équilibres électrochimiques publiés en 1963, ouvrage de référence dans ce domaine [1].

La recherche de données thermodynamiques sur un composé chimique donné montre que la littérature peut nous proposer des valeurs significativement différentes. Si la première étape de compilation de données sur les substances chimiques appartenant à un système métal-eau, accompagnées du plus de renseignements expérimentaux possibles, peut être relativement aisée, la seconde étape de sélection critique des valeurs à retenir, tout en s'assurant de la cohérence interne des données des diverses substances appartenant au système, représente un travail très lourd et délicat. C'est pourquoi nous avons limité, dans un premier temps, notre recherche de données à un nombre restreint de substances.

Les difficultés rencontrées pour valider une donnée thermodynamique plutôt qu'une autre proviennent :

- des diverses méthodes, et donc de leurs précisions, utilisées par les chercheurs pour déterminer les données thermodynamiques des substances (calorimétrie, mesures de solubilité, mesures de potentiels normaux, études des réactions entre phases minérales, etc.) ;
- de la qualité des renseignements expérimentaux fournis par les auteurs ;

# Introduction

- de l'origine des fonctions thermodynamiques des substances chimiques "clés" ($H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$ etc.) utilisées dans les calculs ;
- des moyens de calcul employés ; l'exploitation d'un même ensemble de résultats expérimentaux par divers auteurs peut aboutir à des écarts de quelques kJ, par exemple, pour le $\Delta_f G°$ d'une substance donnée.

Une autre des difficultés pour discuter ou comparer des valeurs extrapolées à partir d'une détermination de la solubilité d'un solide par exemple, est liée à :

- la pureté des substances utilisées ;
- l'origine du solide (naturelle ou synthétique) ;
- les procédés de préparation synthétique ;
- l'état cristallin (amorphe ou non), la taille et l'état de surface des grains ou cristallites du solide étudié.

S'il existe de nombreux articles ou ouvrages de compilations de données thermodynamiques des composés appartenant, par exemple, aux systèmes fer-eau, nickel-eau et chrome-eau, ceux-ci ne présentent pas, le plus souvent, un état de référence commun. Cette situation peut générer des résultats erronés lorsque l'on utilise des données provenant de ces diverses compilations. La constitution d'un jeu de données thermodynamiques fiable pour un système déterminé métal-eau implique donc l'existence d'une cohérence interne de l'ensemble des données sélectionnées.

Les valeurs thermodynamiques que nous nous proposons, par la suite, de sélectionner seront en cohérence avec les valeurs recommandées par "The Committee on Data for Science and Technology" (CODATA) [2]. Ces valeurs, unanimement reconnues, ne concernent qu'environ 160 substances "clés" d'où les composés du fer, du nickel et du chrome sont actuellement exclus. Nous avons regroupé dans le tableau 1 les données thermodynamiques des substances "clés" extraites de cette base qui nous seront utiles pour constituer notre sélection. Dans ce tableau les enthalpies libres de formation présentées sont calculées, à partir des enthalpies standard de formation et des entropies standard des composés ou corps simples exposées dans ce même tableau.

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'exposer successivement des rappels succincts de thermodynamique nécessaires à la compréhension du travail effectué et les fonctions thermodynamiques sélectionnées pour les différents systèmes retenus. Puis, à partir du jeu de données sélectionnées offrant une cohérence interne, nous établirons les diagrammes de :

- Pourbaix pour les systèmes Fe-$H_2O$, Fe-$CO_2$-$H_2O$, Fe-S-$H_2O$, Cr-$H_2O$ et Ni-$H_2O$ en fonction de la température ;
- solubilité des oxydes métalliques et de répartition des espèces solubles du fer, chrome et nickel en milieu aqueux non complexant en fonction de la température et du pH.

Les fonctions thermodynamiques finalement retenues, l'enthalpie libre standard de formation ($\Delta_f G°$), l'enthalpie standard de formation ($\Delta_f H°$) et l'entropie standard de formation (S°) sont données à 298,15 K et 1 bar ($10^5$ Pascals).

Dans ce rapport, nous ferons suivre le symbole chimique de la notation (g) pour symboliser l'état gazeux, de (l) et (s) pour les états liquide et solide. Pour les espèces solubles ioniques nous utiliserons z+ et z- pour indiquer la charge des ions et l'indice ° pour les espèces dissoutes non chargées.

La conversion en joules de certaines données de la littérature exprimées en calories a été effectuée à partir de 1 cal = 4,184 J. ■

## Tableau 1. Fonctions thermodynamiques standard de quelques substances "clés" extraites de CODATA [2]

| Substances | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$) | $\Delta_f G°$ (*) (kJ.mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $H_2O_{(l)}$ | -285,830±0,040 | 69,95±0,03 | -237,140±0,041 |
| $H_2O_{(g)}$ | -241,826±0,040 | 188,835±0,010 | -228,582±0,040 |
| $H_{2(g)}$ | 0 | 130,680±0,003 | 0 |
| $H^+$ | 0 | 0 | 0 |
| $OH^-$ | -230,015±0,040 | -10,90±0,20 | -157,220±0,042 |
| $O_{2(g)}$ | 0 | 205,152±0,005 | 0 |
| $C_{(s)}$ (graphite) | 0 | 5,74±0,10 | 0 |
| $CO_{2(g)}$ | -393,51±0,13 | 213,785±0,010 | -394,373±0,13 |
| $CO_2$° (**) | -413,26±0,20 | 119,36±0,6 | -385,97±0,20 |
| $HCO_3^-$ | -689,93±2,0 | 98,4±0,5 | -586,85±2,0 |
| $CO_3^{2-}$ | -675,23±0,25 | -50,0±1,0 | -527,90±0,39 |
| $S_{(s)}$ (rhomb) | 0 | 32,054±0,050 | 0 |
| $SO_{2(g)}$ | -296,81±0,20 | 248,223±0,050 | -300,095±0,20 |
| $H_2S_{(g)}$ | -20,60±0,50 | 205,81± | -33,44±0,50 |
| $H_2S$°(**) | -38,6±1,5 | 126±5 | -27,6±2,1 |
| $HS^-$ | -16,3±1,5 | 67±5 | 12,2±2,1 |
| $HSO_4^-$ | -886,9±1,0 | 131,7±3,0 | -755,3±1,3 |
| $SO_4^{2-}$ | -909,34±0,40 | 18,50±0,40 | -744,00±0,42 |
| $Cl^-$ | -167,080±0,10 | 56,60±0,20 | -131,218±0,116 |
| $F^-$ | -335,35±0,65 | -13,8±08 | -281,52±0,67 |
| $Br^-$ | -121,41±0,15 | 82,55±0,20 | -89,887±0,167 |
| $I^-$ | -56,78±0,05 | 106,45±0,30 | -30,175±0,055 |
| $HPO_4^{2-}$ | -1299,0±1,5 | -33,5±1,5 | -1095,99±1,5 |
| $H_2PO_4^-$ | -1320,6±1,5 | 92,5±1,5 | -1137,15±1,5 |
| $Ag^+$ | 105,79±0,08 | 73,45±0,40 | |
| $K^+$ | -252,14±0,08 | 101,20±0,20 | -282,1±0,1 |
| $Cu^{2+}$ | 64,9±1,0 | -98±4,0 | 65,10±0,05 |

(s) = solide
(g) = gaz
(l) = liquide
(*) valeurs calculées
(**) gaz carbonique ou hydrogène sulfuré non dissocié dissous dans l'eau

# 2. Rappels de thermodynamique

## 2.1 Equilibre chimique

La détermination expérimentale des constantes d'équilibre présente souvent des difficultés qui conduisent, pour limiter le nombre des essais, à rechercher des procédures de calcul prévisionnelles à partir des lois et des fonctions thermodynamiques.

Considérons la réaction chimique la plus générale :

$$\nu_A A + \nu_B B + ..... \Leftrightarrow \nu_{A'} A' + \nu_{B'} B' + .... \text{ avec } K_T = (A')^{\nu A'}(B')^{\nu B'}/[(A)^{\nu A}(B)^{\nu B}]$$

où $\nu$ et ( ) représentent respectivement les coefficients stœchiométriques et les activités des composés participant à la réaction.

A une température T donnée, la constante d'équilibre $K_T$ de la réaction est liée à l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ_T$ par l'expression :

$$\text{Ln } K_T = - \Delta_r G^\circ_T/(RT)$$

où R est la constante molaire des gaz parfaits (8,3144 J $mol^{-1}$ $K^{-1}$). La constante d'équilibre est une grandeur sans dimension qui ne dépend que de la température.

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ_T$ peut être calculée à partir des enthalpies libres de formation $\Delta_f G^\circ_T$ des produits et réactifs qui participent à la réaction par :

$$\Delta_r G^\circ_T = \Sigma \nu_i \Delta_f G^\circ_T \text{ (produits)} - \Sigma \nu_i \Delta_f G^\circ_T \text{ (réactifs)}$$

Les enthalpies libres de formation $\Delta_f G°_T$ peuvent elles mêmes être déterminées à partir de la relation suivante :

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f H^\circ_T - T \Delta_f S^\circ_T$$

où $\Delta_f H^\circ_T$ est l'enthalpie standard de formation, qui correspond à l'enthalpie standard de la réaction : corps simples à l'état standard $\rightarrow$ composé, et $\Delta_f S^\circ_T$ est l'entropie standard de formation définie comme la somme de

l'entropie standard $S^\circ$ du composé moins la somme des entropies standard $S^\circ$ des corps simples.

Lorsque l'on connaît les chaleurs spécifiques $Cp^\circ$ des corps purs solides à différentes températures, les $\Delta_f G^\circ_T$ peuvent être déterminés à partir des valeurs connues à 298,15 K par :

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f G^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta Cp^\circ dT$$

$$- \Delta S^\circ_{298} (T - 298{,}15) - \int_{298}^{T} \Delta Cp^\circ dT / T$$

Le cas des espèces dissoutes dans l'eau est plus complexe, car la fonction $Cp^\circ = f(T)$ n'est généralement pas connue. Certains auteurs [3,4] ont établi une corrélation entre les propriétés chimiques à 25°C par exemple et celles observées aux températures plus importantes. Ils ont ainsi pu établir un principe de correspondance qui permet d'évaluer, connaissant les entropies des ions à 25°C, leurs entropies jusqu'à 200°C environ.

Pour des températures supérieures à 150°C, les modèles plus sophistiqués développés par Helgelson et al. [5-7] permettent d'évaluer les propriétés thermodynamiques des espèces dissoutes à des pressions et des températures très élevées. Ces modèles prennent en compte les volumes partiels des ions, l'interaction des ions avec le solvant, les phénomènes électrostatiques et d'électrostriction des ions sur le solvant, etc. ■

## 2.2 Réaction électrochimique

A une température T donnée, le potentiel normal $E^\circ$ d'un système électrochimique du type :

$$\nu_1 Ox_1 + ne^- \rightarrow \nu'_1 Red_1$$

peut être déterminé à partir de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ_T$ du système électrochimique par la relation :

$$\Delta_r G^\circ_T = - n F E^\circ_{(T)}$$

où n est le nombre d'électron(s) impliqué dans le système électrochimique et F la constante de Faraday (96484,5 C. $mol^{-1}$).

Les relations citées ci-dessus permettant d'exprimer l'enthalpie libre de formation $\Delta_f G^\circ_T$, on voit que la connaissance des constantes d'équilibre des réactions chimiques et des potentiels normaux des réactions électrochimiques se ramène à celle des $\Delta_f G^\circ_T$ ou des autres données thermodynamiques $\Delta_f G^\circ_{298}$, $\Delta_f H^\circ_{298}$, $S^\circ_{298}$ et $Cp^\circ$.

Dans un travail publié en 1989 [8], Bratsch présente une sélection de potentiels normaux et de coefficients de température $dE_0/dT$ pour un grand nombre de systèmes redox minéraux. Cette sélection s'appuie principalement sur les données thermodynamiques retenues par le NBS [9,10] et les résultats exposés par Baes et Messmer [11,12] d'une part, et Bard et al. [13] d'autre part.

La connaissance des potentiels normaux et des coefficients de température standards, $E^\circ_{298}$ et $(dE^\circ/dT)_{298}$, autorise l'estimation des potentiels normaux et des enthalpies libres de réaction à des températures T :

$$E^\circ_T = E^\circ_{298} + (T - 298{,}15)\,(dE^\circ/dT)_{298}$$

$$\Delta_f G^\circ_T = - n F [E^\circ_{298} + (T - 298{,}15)\,(dE^\circ/dT)_{298}]$$

Sachant que l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ_{298}$ est liée au coefficient de température par la relation :

$$\Delta_r S^\circ_{298} = d(\Delta_r G^\circ_{298})/dT = n F (dE^\circ/dT)_{298}$$

il est aisé d'atteindre l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_{298}$ :

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_r G^\circ_{298} + 298{,}15\ \Delta_r S^\circ_{298} =$$

$$- n F [E^\circ_{298} - 298{,}15\,(dE^\circ/dT)_{298}]$$

Pour terminer ce chapitre, notons que la prise en compte des potentiels normaux (donc des enthalpies libres de réaction), compilés dans divers ouvrages, pourrait, comme facteur de contrainte, aider au choix de telles ou telles valeurs trouvées dans la littérature pour les enthalpies libres de formation des espèces participant aux réactions. ■

# 3. Données thermodynamiques concernant le système Fe-$H_2O$

## 3.1. Généralités

Le fer (groupe VIIIB de la classification périodique : Fe, Co, Ni) ne se trouve pas dans la nature à l'état natif, mais sous forme de combinaisons. Les principaux minerais contenant du fer sont l'hématite $Fe_2O_{3(s)}$ de couleur rouge, la magnétite $Fe_3O_{4(s)}$ noire, la limonite $(Fe_2O_3)_2,3H_2O_{(s)}$ de coloration brune, la pyrite $FeS_{2(s)}$ jaune, la sidérose $FeCO_{3(s)}$ blanche, etc. Le fer, obtenu industriellement par réduction de ses oxydes, est un métal blanc argent ductile et ferromagnétique. La configuration électronique du fer, [Ar] $3d^6$ $4s^2$, explique les diverses valences 2, 3, 4 ou 6 qu'il peut présenter dans ses composés.

En milieu aqueux, les ions ferreux (divalents) et ferriques (trivalents) sont les plus usuellement observés. Les solutions fortement alcalines peuvent renfermer des ions tétravalents et hexavalents.

L'ion $Fe^{2+}$ existe en solution acide, il s'hydrolyse majoritairement sous les formes :

- $FeOH^+$ et $Fe(OH)_2°$ (ou FeO°) en milieu neutre et précipite sous la forme d'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_{2(s)}$ ;
- $Fe(OH)_3^-$ (ou $HFeO_2^-$) et $Fe(OH)_4^{2-}$ (ou $FeO_2^{2-}$) en milieu alcalin.

## 3.2. Les fonctions thermodynamiques des ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$

L'ion $Fe^{3+}$ n'existe sous cette forme qu'en milieu très acide. L'hydroxyde $Fe(OH)_{3(s)}$ précipite dès pH 2 ($10^{-2}$M). Les espèces hydroxylées monomères reconnues en solution sont $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ (ou $FeO^+$), $Fe(OH)_3°$ (ou $HFeO_2°$) et $Fe(OH)_4^-$ (ou $FeO_2^-$). Pour les solutions très concentrées en fer ferrique diverses espèces polynucléaires sont proposées : $Fe_2(OH)_2^{4+}$ et $Fe_3(OH)_4^{5+}$.

Les ions ferreux et ferriques peuvent être complexés par de nombreux ligands minéraux comme les chlorures, les sulfates, les acétates, etc. Les complexes formés sont souvent peu stables. ■

Une modélisation correcte aussi bien des processus de corrosion des aciers que de dissolution des composés du fer en milieu aqueux, ou encore de la spéciation du fer dans des eaux de compositions diverses, nécessite en premier lieu l'utilisation de données thermodynamiques fiables pour les ions « clés » $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$. Les tableaux 2 et 3 présentent les principales données thermodynamiques proposées par divers auteurs pour ces ions lors de ces cinquante dernières années. On peut observer des différences notables entre ces valeurs.

S'il n'est pas toujours aisé de connaître les travaux analysés ou/et la démarche utilisée pour atteindre les valeurs préconisées pour $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ dans les compilations effectuées par Rossini et al. [14], Naumov et al. [15] et Wagman et al. [10], par contre celles proposées par Parker et Khodakovsky [16] sont le résultat d'une analyse critique détaillée d'un grand nombre de travaux concernant les composés du fer.

Les fonctions thermodynamiques retenues par Shock et al. [7,17] :

- pour $Fe^{2+}$, résultent de la combinaison des grandeurs thermodynamiques $\Delta_rG°$, $\Delta_rH°$, et $\Delta_rS°$ obtenues par Larson et al. [18] lors de leur étude sur la dissolution de $FeSO_4,7H_2O_{(s)}$ avec une sélection de données thermodynamiques des espèces, autres que $Fe^{2+}$, participant à la réaction de dissolution $FeSO_4, 7H_2O_{(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O_{(l)}$ ; l'écart (Tableau 2) entre les valeurs obtenues par Shock et al. et celles calculées par Larson et al. [2] est lié à l'utilisation de données auxiliaires différentes ;
- pour $Fe^{3+}$, proviennent de l'association des données de $Fe^{2+}$ obtenues ci-dessus avec les grandeurs thermodynamiques $\Delta_rG°$, $\Delta_rH°$, et $\Delta_rS°$ de la réaction $Fe^{3+} + 0{,}5\ H_{2(g)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + H^+$ déterminées par Whittemore et Langmuir [19].

Pour l'ion $Fe^{2+}$, les données thermodynamiques proposées par :

- Larson et al. [18] résultent de l'association de l'enthalpie de dissolution standard de $FeSO_4,7H_2O_{(s)}$ dans l'eau, déterminée par les auteurs, avec le produit de solubilité de ce sel retenu par Seidell [20] et une sélection de données thermodynamiques concernant les espèces participant à la réaction de dissolution $FeSO_4,7H_2O_{(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O_{(l)}$ ;
- Sweeton et Baes [21], Tremaine et Leblanc [22] et Ziemniak et al. [23] sont liées aux mesures de solubilité de la magnétite, $Fe_3O_{4(s)}$, dans l'eau en milieu réducteur acide et basique dans un domaine de température compris entre 50 et 300 °C ;
- Thornton et Walker [24] sont le produit d'un nouveau traitement des données expérimentales de Sweeton et Baes [21] d'une part et de Tremaine et Leblanc [22] d'autre part ;

- Cobble et al. [25] proviennent de la mesure de l'enthalpie standard de dissolution de $FeCl_{2(s)}$, déterminée par les auteurs dans des solutions d'acide perchlorique dilué, combinée avec diverses données thermodynamiques concernant les espèces participant à la réaction de dissolution de $FeCl_{2(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2\ Cl^-$.

Diakonov [26] (Tableaux 2 et 3) retient pour :

- $Fe^{2+}$, le $\Delta_f H°$ proposé par Cerruti et Hepler [27], le S° déterminé par Larson et al. [18], le Cp° obtenu par Hovey [28] et calcule le $\Delta_f G°$ ;
- $Fe^{3+}$, les données générées par la combinaison des fonctions thermodynamiques sélectionnées ci-dessus pour $Fe^{2+}$ avec les grandeurs thermodynamiques $\Delta_f G°$, $\Delta_f H°$, et $\Delta_r S°$ de la réaction $Fe^{3+} + 0,5\ H_{2(g)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + H^+$ obtenues par Whittemore et Langmuir [19], ainsi que le Cp° déterminé par Hovey [28].

Le $\Delta_f H°$ proposé par Cerruti et Hepler [27] pour $Fe^{2+}$ est calculé en combinant l'enthalpie de dissolution standard de $FeCl_{2(s)}$ obtenue par les auteurs et des $\Delta_f H°$ proposés par la littérature pour les espèces auxiliaires $Cl^-$ et $FeCl_{2(s)}$. Les $\Delta_f H°$ publiés par Vasil'ev et al. [29,30] pour $Fe^{2+}$ découlent de l'exploitation des mesures de l'enthalpie standard de dissolution des sels $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,6H_2O_{(s)}$ [29] et $FeSO_4,7H_2O_{(s)}$ [30] en milieu perchlorique avec des données auxiliaires pour les sels, $SO_4^{2-}$, $HSO_4^-$, et $H_2O_{(l)}$ ; un des deux $\Delta_f H°$ (Tableau 2) publiés par ces auteurs [30] provient des résultats expérimentaux antérieurs [29] combinés avec un $\Delta_f H°$ différent pour $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,6H_2O_{(s)}$.

## Tableau 2. Données thermodynamiques standard concernant l'ion $Fe^{2+}$

| Espèce | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Fe^{2+}$ | -84,94 | -87,86 | -113,4 | - | [14] (1952) |
| | -84,94 | - | - | - | [1] (1963) |
| | -91,21±2,09 | -92,47 | -107,1 | - | [18] (1968) |
| | -91,84±1,46 | -92,68±2,09 | -2,9±0,5 | - | [21] (1970) |
| | -92,2 | - | -107 | - | [15] (1974) |
| | - | -90,42 | - | - | [27] (1977) |
| | - | -94,89±2,9 | - | - | [29] (1978) |
| | -88,92±0,53 | - | -107,1 | 83 | [22] (1980) |
| | -78,90 | -89,1 | -137,7 | - | [10] (1982) |
| | -91,55 | - | -107,1 | - | [25] (1982) |
| | - | -90,96±1,32<br>-91,10±2,63 | - | - | [30] (1985) |
| | -90,49<br>-84,59 | - | -109,3<br>-71,49 | 6,77<br>28,72 | [24] (1987)(21)<br>[24] (1987)(22) |
| | -91,504 | -92,26 | -105,86 | -33,05 | [7] (1988)<br>[17] (1997) |
| | - | - | - | -28,0±4,2 | [28] (1988) |
| | -88,14 | - | -149,6 | -51,2 | [23] (1995) |
| | -90,53±1,0 | -90,0±0,5 | -101,6±3,7 | - | [16] (1995) |
| | -89,33±2,22 | -90,41±0,50 | -107,1±7,1 | -28,0±4,2 | [26] (1995) |

Les données thermodynamiques pour l'ion $Fe^{3+}$ (Tableau 3) publiées par Larson et al. [18] proviennent de la combinaison :

- du potentiel normal E° (0,771V/ENH) du couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ estimé par Latimer [31] avec le $\Delta_f G°$ de $Fe^{2+}$ obtenu par les auteurs (§ Tableau 2 et ci-dessus) ;
- d'un $\Delta_f H°$ estimé le " meilleur " (41,84 kJ.mol$^{-1}$) pour la réaction $Fe^{3+} + 0,5\ H_{2(g)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + H^+$ avec le $\Delta_f H°$ calculé par les auteurs pour $Fe^{2+}$ (§ Tableau 2 et ci-dessus).

## Tableau 3. Données thermodynamiques standard concernant l'ion $Fe^{3+}$

| Espèce | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Fe^{3+}$ | -10,54 | -47,70 | -293,3 | - | [14] (1952) |
| | -10,58 | -47,69 | -293,3 | - | [31] (1952) |
| | -10,58 | - | - | - | [1] (1963) |
| | -16,74 | -50,21 | -280,3 | - | [18] (1968) |
| | -17,8 | - | -279 | - | [15] (1974) |
| | -17,28 | -52,11 | -285,5 | - | [10] (1982) |
| | -17,24 | -49,58 | -277,4 | -142,7 | [7] (1988)<br>[17] (1997) |
| | - | - | - | -104,6±15,1 | [28] (1988) |
| | -16,28±1,1 | -49,0±1,5 | -278,4±7,7 | - | [16] (1995) |
| | -15,02±2,0 | -47,74±2,0 | -278,2± | -104,6±15,1 | [26] (1995) |
| | -17,24 | -52,93 | -288,3 | - | [32] (2000) |

Récemment, Tagirov et al. [32], à partir de mesures potentiométriques effectuées entre 20 et 90°C, ont déterminé les grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G°$, $\Delta_r H°$, et $\Delta_r S°$ de la réaction $Fe^{3+} + 0,5\ H_{2(g)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + H^+$, qui associées avec les $\Delta_f G°$ de $Fe^{2+}$, $H^+$ et $H_{2(g)}$ retenues par Shock et al. [7,17] permettent d'atteindre les fonctions thermodynamiques de $Fe^{3+}$ exposées dans le tableau 3. ■

### Notre sélection

*En accord avec la démarche et les arguments développés par Parker et Khodakovsky [16] lors de leur travail critique, le seul existant sur le sujet à notre connaissance, des divers résultats publiés concernant les composés du fer, nous retenons les fonctions thermodynamiques préconisées par ces auteurs pour les ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$, qui sont en cohérence avec celles de CODATA que nous avons retenues initialement.*

*Pour garder la cohérence interne souhaitée à l'ensemble du jeu de données que nous désirons établir pour le système Fe-$H_2O$, nous retenons également les données préconisées par ces auteurs pour Fe(s). La valeur proposée par Parker et Khodakovsky [16] pour le S° du fer (27,319 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) est peu différente de celle habituellement retenue (27,28 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) [11]. Enfin, nous retenons pour $Fe_{(s)}$ le Cp° conseillé par Chase [33].*

*Les grandeurs thermodynamiques sélectionnées pour $Fe_{(s)}$, $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ sont regroupées dans le tableau 15.*

# 3.3. Les fonctions thermodynamiques des complexes hydroxylés monomères des ions ferreux et ferriques

## 3.3.1. Les complexes hydroxylés monomères du fer divalent

Pour évaluer les propriétés thermodynamiques des espèces hydroxylées monomères du fer (II) il faut prendre en compte les résultats des travaux potentiométriques menés sur des solutions de Fe(II) et des études réalisées sur la solubilité de la magnétite et de l'hydroxyde ferreux.

L'étude de la solubilité de la magnétite en milieu aqueux réducteur en fonction du pH et de la température a été conduite par divers auteurs [21-23]. Les réactions de solubilité dans ces conditions en tenant compte des espèces monomères du fer (II) peuvent être décrites par les équilibres, accompagnées de leurs produits de solubilité, qui suivent :

$$1/3\ Fe_3O_{4(s)} + 2\ H^+ + 1/3\ H_{2(g)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 4/3\ H_2O_{(l)}$$
$$\text{avec } Ks^{II}_{1,0} = (Fe^{2+})/[(H^+)^2\ p(H_2)^{1/3}]$$

$$1/3\ Fe_3O_{4(s)} + H^+ + 1/3\ H_{2(g)} \Leftrightarrow FeOH^+ + 1/3\ H_2O_{(l)}$$
$$\text{avec } Ks^{II}_{1,1} = (FeOH^+)/[(H^+)\ p(H_2)^{1/3}]$$

$$1/3\ Fe_3O_{4(s)} + 1/3\ H_{2(g)} + 2/3\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_2°$$
$$\text{avec } Ks^{II}_{1,2} = (Fe(OH)_2°)/p(H_2)^{1/3}$$

$$1/3\ Fe_3O_{4(s)} + 1/3\ H_{2(g)} + 5/3\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_3^- + H^+$$
$$\text{avec } Ks^{II}_{1,3} = (Fe(OH)_3^-)\ (H^+)/p(H_2)^{1/3}$$

$$1/3\ Fe_3O_{4(s)}) + 1/3\ H_{2(g)} + 8/3\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_4^{2-} + 2\ H^+$$
$$\text{avec } Ks^{II}_{1,4} = (Fe(OH)_4^{2-})\ (H^+)^2/p(H_2)^{1/3}$$

Les constantes de stabilité cumulatives $\beta_{1,q}$ des réactions d'hydrolyse du fer (II) peuvent se déduire des équilibres précédents :

$$Fe^{2+} + H_2O \Leftrightarrow FeOH^+ + H^+$$
$$\text{avec } \beta^{II}_{1,1} = (FeOH^+)\ (H^+)/(Fe^{2+}) = Ks^{II}_{1,1}/Ks^{II}_{1,0}$$

$$Fe^{2+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2° + 2\ H^+$$
$$\text{avec } \beta^{II}_{1,2} = (Fe(OH)_2°)\ (H^+)^2/(Fe^{2+}) = Ks^{II}_{1,2}/Ks^{II}_{1,0}$$

$$Fe^{2+} + 3\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3^- + 3\ H^+$$
$$\text{avec } \beta^{II}_{1,3} = (Fe(OH)_3^-)\ (H^+)^3/(Fe^{2+}) = Ks^{II}_{1,3}/Ks^{II}_{1,0}$$

$$Fe^{2+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_4^{2-} + 4\ H^+$$
$$\text{avec } \beta^{II}_{1,4} = (Fe(OH)_4^{2-})\ (H^+)^4/(Fe^{2+}) = Ks^{II}_{1,4}/Ks^{II}_{1,0}$$

Le tableau 4 regroupe les valeurs des constantes $\beta_{1,q}$ obtenues à partir de mesures potentiométriques menées sur des solutions de Fe(II) ou déduites de mesures de solubilité de la magnétite et de l'hydroxyde ferreux, ainsi que la sélection opérée par Baes et Mesmer [11].

Ces derniers auteurs proposent dans le tableau 10.18 de leur ouvrage « The hydrolysis of cations » [11] une sélection de valeurs concernant les constantes de stabilité cumulatives $\beta^{II}_{1,q}$ à 25°C à force ionique nulle, résultat d'une analyse des données expérimentales de la littérature [21,34-37] sur l'hydrolyse des ions $Fe^{2+}$. Nous exposons dans le tableau 4 pour log $\beta^{II}_{1,3}$ la valeur **-31,9** obtenue dans leur analyse mais mal retranscrite (-31) dans leur tableau 10.18. Nos propres calculs en combinant, comme le font Baes et Mesmer, les résultats de Leussing et Kolthoff [34] et ceux de Gayer et Woonter [35] confirment la valeur –31,9 retenue ci-dessus.

Les valeurs proposées par Leussing et Kolthoff d'une part et par Tremaine et Leblanc d'autre part pour $\beta^{II}_{1,1}$ sont significativement différentes des valeurs obtenues par les autres chercheurs. En ce qui concerne la valeur proposée par Tremaine et Leblanc, elle résulte du choix fait par ces auteurs, comme facteur de contrainte dans leur traitement des résultats, d'un S° pour $FeOH^+$ en désaccord avec les données de la littérature (voir [26] pour plus de détails).

Nous sélectionnons pour $\beta^{II}_{1,1}$ et $\beta^{II}_{1,2}$ les valeurs recommandées, $10^{-9,5}$ et $10^{-20,6}$ respectivement, par Baes et Mesmer [11]. Pour $\beta^{II}_{1,3}$ et $\beta^{II}_{1,4}$ nous retenons respectivement les valeurs $10^{-31,8}$ et $10^{-46,3}$, déterminées par le calcul en combinant les produits de solubilité :

- obtenus par Gayer et Wonntner [35] ;

$$K^{II}s^{b}_{1,3} = 10^{-5,08} \text{ pour } Fe(OH)_{2(s)} + OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_3^-$$

$$K^{II}s^{b}_{1,4} = 10^{-5,54} \text{ pour } Fe(OH)_{2(s)} + 2\ OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_4^{2-}$$

- sélectionnés par nous-mêmes dans la suite de ce travail (§ 3.2.4) ;

$$K^{II}s^{b}_{1,0} = 10^{-15,24} \text{ pour } Fe(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2\ OH^-$$

et la constante de dissociation de l'eau.

Les constantes $\beta^{II}_{1,1}$, $\beta^{II}_{1,2}$et $\beta^{II}_{1,3}$ nous donnent accès aux $\Delta_r G°$ des trois premières réactions d'hydrolyse qui, combinées aux $\Delta_r H°$ déduits des résultats de Sweeton et Baes sur la solubilité de la magnétite [21], permettent d'atteindre les $\Delta_r S°$ de ces réactions. L'utilisation de ces données avec les fonctions thermodynamiques standard sélectionnées pour $Fe^{2+}$, H+ et $H_2O_{(l)}$ autorise le calcul des fonctions thermodynamiques des complexes $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2°$ et $Fe(OH)_3^-$.

## Tableau 4. Valeurs des constantes $\beta^{II}_{1,q}$ obtenues par divers auteurs

$$Fe^{2+} + q\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_q^{(2-q)} + q\ H^+ \quad \text{avec } \beta^{II}_{1,q} = (Fe(OH)_q^{(2-q)})\ (H^+)^q/(Fe^{2+})$$

**Solubilité de la magnétite**

| | Sweeton et Baes 1970 [21] | Thorton et Walker 1987 [24] (*) | Tremaine et Leblanc 1980 [22] | Thorton et Walker 1987 [24] (**) | Ziemniak et al. 1995 [23] |
|---|---|---|---|---|---|
| $\log \beta^{II}_{1,1}$ | -9,3±0,5 | -9,06±0,19 | -10,2±1,0 | -9,20±0,17 | -8,95±0,5 |
| $\log \beta^{II}_{1,2}$ | -20,6±1,0 | -23,39±1,13 | -20,8±0,6 | -20,89±0,29 | -20,4±0,4 |
| $\log \beta^{II}_{1,3}$ | -29,4±1,2 | -29,97±0,56 | -33,4±1,0 | -34,24±0,39 | -32,2 |
| $\log \beta^{II}_{1,4}$ | - | - | - | - | - |

| | **Solubilité de $Fe(OH)_{2(s)}$** | | **Potentiométrie** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Leussing et Kolthoff 1953 [34] | Gayer et Wonntner 1956 [35] (***) | Hedström 1953 [36] | Mesmer 1971 [37] | Johnson et Bauman 1978 [38] | Sélection de Baes et Mesmer 1976 [11] |
| $\log \beta^{II}_{1,1}$ | -8,3±0,2 | - | -9,5 | -9,49±0,08 | -9,2±0,1 | -9,5 |
| $\log \beta^{II}_{1,2}$ | - | - | - | - | - | -20,6 |
| $\log \beta^{II}_{1,3}$ | - | -31,8 | - | - | - | -31,9 (****) |
| $\log \beta^{II}_{1,4}$ | - | -46,3 | - | - | - | -46 |

(*) valeurs obtenues en retraitant les résultats expérimentaux de Sweeton et Baes
(**) valeurs obtenues en retraitant les résultats expérimentaux de Tremaine et Leblanc
(***) valeurs obtenues à partir des résultats de ces auteurs en utilisant le produit de solubilité $\log K^{II}s^{b}_{1,0} = -15,24$ pour $Fe(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2\ OH^-$
(****) voir texte

## Tableau 5. Fonctions thermodynamiques standard retenues pour les espèces hydroxylées monomères du fer (II) (obtenues à partir des données de la littérature, voir texte et (*))

**$Fe^{2+} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow FeOH^+ + H^+$ avec $\beta^{II}_{1,1} = (FeOH^+)\,(H^+)/(Fe^{2+})$**

| $\beta^{II}_{1,1}$ | $\Delta_rG°_{1,1}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_rH°_{1,1}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_rS°_{1,1}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $10^{-9,5}$ | *54,226* | *55,229* | **3,4** |
| | $\Delta_fG°_{FeOH+}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_fH°_{FeOH+}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $S°_{FeOH+}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
| | **-273,44** | **-320,60** | **-28,3** |

**$Fe^{2+} + 2\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_2° + 2\,H^+$ avec $\beta^{II}_{1,2} = (Fe(OH)_2°)\,(H^+)^2/(Fe^{2+})$**

| $\beta^{II}_{1,2}$ | $\Delta_rG°_{1,2}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_rH°_{1,2}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_rS°_{1,2}$(J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $10^{-20,6}$ | 117,585 | 119,662 | **6,97** |
| | $\Delta_fG°_{Fe(OH)2°}$(kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_fH°_{Fe(OH)2°}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $S°_{Fe(OH)2°}$(J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
| | **-447,23** | **-542,00** | **45,27** |

**$Fe^{2+} + 3\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_3^- + 3\,H^+$ avec $\beta^{II}_{1,3} = (Fe(OH)_3^-)\,(H^+)^3/(Fe^{2+})$**

| $\beta^{II}_{1,3}$ | $\Delta_rG°_{1,3}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_rH°_{1,3}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_rS°_{1,3}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $10^{-31,8}$ | 181,514 | 138,07 (**) | **-145,7** |
| | $\Delta_fG°_{Fe(OH)3-}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_fH°_{Fe(OH)3-}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $S°_{Fe(OH)3-}$ (J.mol-1.K$^{-1}$) |
| | **-620,44 (**)** | **-809,42** | **-37,5** |

**$Fe^{2+} + 4\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_4^{2-} + 4\,H^+$ avec avec $\beta^{II}_{1,4} = (Fe(OH)_4^{2-})\,(H^+)^4/(Fe^{2+})$**

| $\beta^{II}_{1,4}$ | $\Delta_rG°_{1,4}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_rH°_{1,4}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_rS°_{1,4}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $10^{-46,3}$ | 264,280 | **160,46** | **-348,2** |
| | $\Delta_fG°_{Fe(OH)42-}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_fH°_{Fe(OH)42-}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $S°_{Fe(OH)42-}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
| | **-774,81** | **-1072,86** | -170 |

(*) en italique les valeurs utilisées pour le calcul, en gras les données obtenues

(**) signalons une erreur typographique dans la valeur du $\Delta_rH°_{1,3}$ exposée dans le tableau 10.13 (30,3 kcal/K) de [11], il faut lire 33,0 kcal/K

Pour l'espèce $Fe(OH)_4^{2-}$, nous retenons le S° obtenu par Beverskog et Puigdomenech [39] pour atteindre la valeur du $\Delta_rS°$ de la quatrième réaction d'hydrolyse, résultat que nous associons au $\Delta_rG°$, obtenu à partir de la constante $\beta^{II}_{1,4}$, pour calculer le $\Delta_rH°$ de la réaction. Ces deux dernières données permettent de déterminer les $\Delta_fG°$ et $\Delta_fH°$ de $Fe(OH)_4^{2-}$. Une partie des données utilisées pour le calcul et les fonctions thermodynamiques standard obtenues pour les espèces hydrolysées monomères du Fe(II) sont regroupées dans le tableau 5.

L'incertitude qui affecte les fonctions thermo-

dynamiques des espèces hydrolysées du fer (II) peut être importante, en particulier pour les espèces $Fe(OH)_3^-$ et $Fe(OH)_4^{2-}$, car calculées à partir de résultats obtenus dans des conditions expérimentales difficiles (milieu basique concentré, tendance de Fe(II) à s'oxyder, imprécision du produit de solubilité de l'hydroxyde ferreux, etc.).

Les grandeurs thermodynamiques standard sélectionnées pour les espèces hydroxylées monomères du fer (II) sont également exposées dans le tableau 15.

### 3.3.2. Les complexes hydroxylés monomères du fer trivalent

Comme pour les espèces hydrolysées monomères du fer divalent, Baes et Mesmer, après analyse des résultats de la littérature, recommandent (Tableau 6) des constantes d'hydrolyse cumulatives, à 25°C et à dilution infinie, des réactions d'hydrolyse du fer (III), qui peuvent se traduire par l'équilibre général suivant :

$$Fe^{3+} + q\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_q^{(3-q)} + q\ H^+$$
$$\text{avec } \beta^{III}_{1,q} = (Fe(OH)_q^{(3-q)})\ (H^+)^q/(Fe^{3+})$$

où q prend les valeurs 1, 2, 3 et 4 pour la formation des espèces monomères.

Le tableau 6 présente également les $\beta^{III}_{1,q}$ proposés récemment [40-43] et ceux sélectionnés par l'Andra [44]. Les travaux cités confirment les valeurs de $\beta^{III}_{1,1}$ et de $\Delta_rH°$ [43] (43,5±0,8 kJ.mol$^{-1}$) retenues par Baes et Mesmer pour la première réaction d'hydrolyse du fer (III). Notons que Liu et Millero [42] obtiennent un $\Delta_rH°$ significativement différent (25,1 kJ.mol$^{-1}$) comparé aux $\Delta_rH°$ connus [11, 43] (entre 41,4 et 51,4 kJ.mol$^{-1}$). La combinaison des données thermodynamiques sélectionnées précédemment pour $H^+$, $H_2O_{(l)}$ et $Fe^{3+}$ (Tableaux 1 et 15) avec les valeurs de $\beta^{III}_{1,1}$ et de $\Delta_rH°$ retenues par Baes et Mesmer permet la détermination des valeurs des fonctions thermodynamiques standard de $Fe(OH)^{2+}$ exposées dans le tableau 7.

Pour atteindre les fonctions thermodynamiques des autres espèces hydrolysées du fer (III) nous associons les données thermodynamiques sélectionnées pour les espèces $H^+$, $H_2O_{(l)}$ et $Fe^{3+}$ (Tableaux 1 et 15) avec les valeurs des $\Delta_fG°_{1,x}$, $\Delta_fH°_{1,x}$ et $\Delta_fS°_{1,x}$, ou x = 2, 3 et 4, estimées par l'Andra [44], plutôt que celles proposées par Liu et Millero [42] qui demandent, nous semble-t-il, confirmation.

Les données nécessaires aux calculs et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7. Les grandeurs thermodynamiques standard sélectionnées pour les espèces hydroxylées monomères du fer (III) sont regroupées dans le tableau 15. ■

## Tableau 6. Valeurs des constantes $\beta^{II}_{1,q}$ obtenues par divers auteurs

$$Fe^{3+} + q\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_q^{(3-q)} + q\ H^+ \quad \text{avec} \quad \beta^{III}_{1,q} = (Fe(OH)_q^{(3-q)})\ (H^+)^q/(Fe^{3+})$$

| | Baes et Mesmer 1976 [11] | Daniele et al. 1994 [40] | Millero et al. 1995 [41] |
|---|---|---|---|
| $\log \beta^{III}_{1,1}$ | -2,19 | -2,2 | -2,2 |
| $\log \beta^{III}_{1,2}$ | -5,67 | - | - |
| $\log \beta^{III}_{1,3}$ | <-12 | - | - |
| $\log \beta^{III}_{1,4}$ | -21,6 | - | - |

| | Liu et Millero 1999 [42] | Byrne et al. 2000 [43] | ANDRA 1995 [44] |
|---|---|---|---|
| $\log \beta^{III}_{1,1}$ | -2,1±0,03 | -2,18±0,01 | -2,19 |
| $\log \beta^{III}_{1,2}$ | -6,3±0,1 | - | -5,67 |
| $\log \beta^{III}_{1,3}$ | -14,3±0,3 | - | -12,56 |
| $\log \beta^{III}_{1,4}$ | -22,3±0,2 | - | -21,60 |

## Tableau 7. Fonctions thermodynamiques standard retenues pour les espèces hydroxylées monomères du fer (III) (obtenues à partir des données de la littérature, voir texte et (*))

**$Fe^{3+} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+$ avec $\beta^{III}_{1,1} = (FeOH^{2+})\,(H^+)/(Fe^{3+})$**

| $\beta^{III}_{1,1}$ | $\Delta_f G°_{1,1}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°_{1,1}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f S°_{1,1}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $10^{-2,19}$ | *12,50* | *43,51* | **104,0** |
| | $\Delta_f G°_{FeOH2+}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°_{FeOH2+}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $S°_{FeOH2+}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
| | **-240,92** | **-291,33** | **-104,45** |

**$Fe^{3+} + 2\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2\,H^+$ avec $\beta^{III}_{1,2} = (Fe(OH)_2^+)\,(H^+)^2/(Fe^{3+})$**

| $\beta^{III}_{1,2}$ | $\Delta_f G°_{1,2}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°_{1,2}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f S°_{1,2}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $10^{-5,67}$ | *32,364* | *71,546* | *131,4* |
| | $\Delta_f G°_{Fe(OH)2+}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°_{Fe(OH)2+}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $S°_{Fe(OH)2+}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
| | **-458,191** | **-549,114** | **-7,10** |

**$Fe^{3+} + 3\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_3° + 3\,H^+$ avec $\beta^{III}_{1,3} = (Fe(OH)_3°)\,(H^+)^3/(Fe^{3+})$**

| $\beta^{III}_{1,3}$ | $\Delta_f G°_{1,3}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°_{1,3}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f S°_{1,3}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $10^{-12,56}$ | *71,692* | *103,764* | *107,6* |
| | $\Delta_f G°_{Fe(OH)3°}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°_{Fe(OH)3°}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $S°_{Fe(OH)3°}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
| | **-656,017** | **-802,726** | **39,05** |

**$Fe^{3+} + 4\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe(OH)_4^- + 4\,H^+$ avec $\beta^{III}_{1,4} = (Fe(OH)_4^-)\,(H^+)^4/(Fe^{3+})$**

| $\beta^{III}_{1,4}$ | $\Delta_f G°_{1,4}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°_{1,4}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f S°_{1,4}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $10^{-21,6}$ | *123,293* | *133,471* | *34,1* |
| | $\Delta_f G°_{Fe(OH)4-}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°_{Fe(OH)4-}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $S°_{Fe(OH)4-}$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
| | **-841,536** | **-1058,849** | **35,50** |

(*) en italique les valeurs utilisées pour le calcul, en gras les données obtenues

## 3.4. Les fonctions thermodynamiques des complexes ferreux et ferriques en solution

Sverjensky, Shock et Helgeson [45] proposent, après l'utilisation de méthodes de régression sur des données expérimentales publiées sur la complexation des cations métalliques en fonction de la température et la recherche de corrélations entre les propriétés thermodynamiques des espèces considérées, un ensemble de fonctions thermodynamiques sur les complexes halogénure et acétate de certains cations métalliques en solution aqueuse. De cet ensemble, nous retenons les constantes de dissociation et les entropies standard des complexes ferreux et ferriques pour atteindre les $\Delta_f G°$ et $\Delta_f H°$ des complexes à l'aide des fonctions thermodynamiques sélectionnées pour $Cl^-$, $F^-$, $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$, (Tableaux 1 et 15) et celles proposées par Shock [46] pour $CH_3COO^-$. Le tableau 8 regroupe les données utilisées et obtenues.

Dans une étude récente Tagirov et al. [32], pour la réaction de formation à 25°C du complexe $FeCl^{2+}$, proposent une constante $\log \beta_{1,1}$ égale à 1,52±0,1, valeur proche de celle que nous avons retenue (Tableau 8) ; pour le complexe $FeCl_2^+$ ils estiment, en réinterprétant des résultats expérimentaux de la littérature, une constante $\log \beta_{1,2}$ égale à 2,4±0,3 et un $\Delta_r S$ égal à 149,79 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

L'association de ces données avec les fonctions thermodynamiques sélectionnées pour $Cl^-$ et $Fe^{3+}$ (Tableaux 1 et 15) permet de déterminer les fonctions thermodynamiques du complexe $FeCl_2^+$ exposées dans le tableau 8.

Pour le complexe $FeSO_4°$, nous retenons les résultats, exprimés à dilution infinie, de Izatt et al. [47], $\Delta_r H° = 2,34±0,08$ $kJ.mol^{-1}$ et $\Delta_r S° = 50,21±0,83$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$, obtenus lors d'une étude calorimétrique de la complexation du Fe(II) par les sulfates en milieu aqueux acide. La combinaison de ces résultats avec les données thermodynamiques sélectionnées pour $SO_4^{2-}$ et $Fe^{2+}$ (Tableaux 1 et 15) génère les fonctions thermodynamiques présentées dans le tableau 8.

Willix [48], à partir de mesures potentiométriques et spectrophotométriques en milieu perchlorique acide et en intégrant d'autres résultats de la littérature, propose, à 25°C et à dilution infinie, pour la formation du complexe $FeSO_4^+$ les valeurs suivantes :

$\log \beta_{1,1} = 4,15$ et $\Delta_r H° = 25,94±1,26$ $kJ.mol^{-1}$

Ces données associées avec les valeurs retenues pour $SO_4^{2-}$ et $Fe^{3+}$ (Tableaux 1 et 15) produisent les fonctions thermodynamiques présentées dans le tableau 8. ■

## 3.5. Les hydroxydes ferreux et ferriques

Un précipité blanc d'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_{2(s)}$ ne peut être obtenu en ajoutant une base à une solution de sel ferreux qu'en absence totale d'oxygène. Sans cette précaution, l'hydroxyde étant oxydable, on obtient un précipité gris vert qui contient du fer ferrique. Cet hydroxyde est le produit de corrosion primaire de l'oxydation du fer, qui se transforme, selon les conditions d'oxygénation et de pH du milieu, en rouille de composition diverse (voir ci-dessous). Le produit de solubilité de $Fe(OH)_{2(s)}$, $K^{II}s^b_{1,0} = (Fe^{2+})(OH^-)^2$, serait de l'ordre de $10^{-15}$ [49]. Bohnsack [50] dans son analyse des produits de solubilité de $Fe(OH)_{2(s)}$ concluait qu'il lui était difficile de recommander une des valeurs de la littérature consultée. Cette situation est directement liée aux difficultés inhérentes aux mesures de la solubilité de certains solides, difficultés décrites plus haut (§ 1), et aux précautions prises pour éviter l'oxydation partielle de l'hydroxyde ferreux.

L'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_{3(s)}$, ou sesquioxyde de fer hydraté, brun rouge, est obtenu par l'action d'une base sur une solution chaude d'un sel ferrique. Il peut exister dans la rouille comme composé transitoire. Son produit de solubilité dans l'eau, $K^{III}s^b_{1,0} = (Fe^{3+})(OH^-)^3$, serait voisin de $10^{-37}$ [49].

## Tableau 8. Fonctions thermodynamiques standard retenues pour divers complexes du fer (II) et (III) (obtenues à partir des données de la littérature, voir texte et (*))

| Espèces | $\log \beta_{diss}$ ($MXq^{(n-q)} \Leftrightarrow M^{n+} + q\,X^-$) | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3COO^-$ | - | **-369,322** | **-486,013** | *86,2* | |
| $FeCH_3COO^-$ | *-1,29* | **-467,21** | **-580,66** | *-6,3* | |
| $Fe(CH_3COO)_2°$ | *-2,49* | **-883,33** | **-1082,92** | *48,2* | |
| $FeCl^+$ | *0,16* | **-220,83** | **-255,31** | *-42,1* | |
| $FeCl_2°$ | *8,17* | **-306,34** | **-327,36** | *179,9* | |
| $FeCl^{2+}$ | *-1,48* | **-155,95** | **-211,71** | *-178,8* | |
| $FeF^+$ | *-1,43* | **-380,21** | **-425,19** | *-87,5* | |
| $FeF^{2+}$ | *-6* | **-332,05** | **-363,53** | *-107,5* | |
| | $\log \beta_{1,q}$ ($M^{n+} + q\,X^- \Leftrightarrow MXq^{(n-q)}$) | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | $\Delta_r S°$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
| $FeCl_2^+$ | *2,4* | **-292,42** | **-352,20** | **-15,4** | *149,79* |
| $FeSO_4°$ | *2,21* | **-847,16** | **-997,0** | **-32,89** | *50,21* |
| | $\log \beta_{1,q}$ ($M^{n+} + q\,X^- \Leftrightarrow MXq^{(n-q)}$) | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | $\Delta_r H°$ (kJ.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
| $FeSO_4^+$ | *4,15* | **-783,97** | **-932,40** | **-93,45** | *25,94* |

(*) en italique les valeurs utilisées pour le calcul, en gras les données obtenues

Le tableau 9 regroupe les fonctions thermodynamiques de ces hydroxydes collectées dans la littérature. Les données proposées par Ziemniak et al. [23,52] et par Refait et al. [53,55], ne nous apparaissent pas devoir être retenues, car elles sont obtenues, nous semble-t-il, de manière trop indirecte.

Pour $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$ nous retenons les $\Delta_f H°$ et S° proposés par Chase [33]. En combinant ces données avec les S° sélectionnés pour $H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ et $Fe_{(s)}$ (Tableaux 1 et 15) à partir de la réaction de formation des hydroxydes :

$$Fe_{(s)} + n/2\ O_{2(g)} + n/2\ H_{2(g)} \Leftrightarrow Fe(OH)_{n(s)}$$
avec n = 2 ou 3

nous obtenons les $\Delta_f G°$ exposés dans le tableau 9, peu différents de ceux retenus par Chase.

Ces $\Delta_f G°$ associés avec ceux sélectionnés pour $OH^-$ et $Fe^{2+}$ (Tableaux 1 et 15) nous donnent, pour :

- $Fe(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2\ OH^-$, un produit de solubilité égal à $10^{-15,24}$ compatible avec celui déterminé par Leussing et Kolthoff [34] ($10^{-15,1}$) ;
- $Fe(OH)_{3(s)} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3\ OH^-$, un produit de solubilité à $10^{-38,11}$, proche de celui obtenu à partir d'une synthèse des résultats de la littérature par Diakonov [26] ($10^{-37,7}$). ■

## 3.6. Les composés Fe(II)-Fe(III) de type « rouille verte »

L'oxydation du fer en milieu aqueux neutre et basique débute par la formation de l'hydroxyde ferreux qui, en fonction des conditions d'oxygénation et de pH du milieu, et de la nature des anions ($X^-$, $CO_3^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$) présents, se transforme :

- d'abord en un composé ferreux-ferrique intermédiaire instable, la "rouille verte I ou II" ;
- puis en un produit final principalement constitué, selon les conditions, de goethite, de lépidocrocite ou de magnétite, ou d'un mélange de ces composés.

Les "rouilles vertes" sont classées selon leurs structures cristallines, en deux catégories :

- Rouille verte I (RV1) : structure rhomboédrique ;
- Rouille verte II (RV2) : structure trigonale.

L'importance de ces composés intermédiaires dans les processus de corrosion des aciers et d'oxydoréduction du fer dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles a donné lieu à de nombreuses études. En France, des travaux menés par le groupe de Nancy, nous pouvons extraire certaines données thermodynamiques concernant ces composés, regroupées dans le tableau 10. ■

## 3.7. La magnétite

▷ *La magnétite*

La magnétite $Fe_3O_{4(s)}$ ($Fe^{(II)}Fe_2^{(III)}O_4$), composé naturel présent dans de nombreux minerais de fer, est l'un des principaux produits de corrosion couramment rencontré. Elle est l'un des constituants de la rouille. La magnétite peut être obtenue par diverses voies :

- oxydation restreinte du $Fe(OH)_{2(s)}$ ;
- oxydation du fer par la vapeur d'eau ;
- réduction de la lépidocrocite ($\gamma$-$FeOOH_{(s)}$).

La recherche bibliographique entreprise sur les données thermodynamiques de la magnétite a permis de récolter un grand nombre de valeurs regroupées dans le tableau 11. Les valeurs des enthalpies de formation proposées présentent un écart maximum d'environ 6 $kJ.mol^{-1}$. Les valeurs proposées pour l'entropie se situent entre 146 et 151 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

La valeur de $\Delta_f H°$ recommandée par Holland et Powell [65], accompagnée de son incertitude (±0,4%), recouvre l'ensemble des données exposées dans le tableau 11. Pour une première sélection cette valeur pourrait être un compromis acceptable, d'autant plus qu'elle est proche de la majorité des valeurs proposées.

Comme Parker et Khodakovsky [16] et Saxena et al. [67] nous préférons retenir les $\Delta_f H°$ et $S°$ présentés par Haas [61] au groupe de travail sur les fonctions thermodynamiques de CODATA. Ce choix est totalement arbitraire.

L'enthalpie libre de formation sélectionnée, présentée dans le tableau 11, tient compte des entropies retenues pour $O_{2(g)}$ et $Fe_{(s)}$ (Tableaux 1 et 15). Pour la variation de $Cp°$ de la magnétite en fonction de la température nous retenons l'équation proposée par Saxena et al. [67] : $Cp° = 73,372 + 0,22668\,T + 9,5360.10^5\,T^{-2} + 6,988.10^6\,T^{-3} + 1,5476.10^2\,T^{-1}$.

Avec la valeur d'enthalpie libre standard retenue et celles sélectionnées pour $H^+$, $H_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$ $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ (Tableaux 1 et 15) nous pouvons calculer les produits de solubilité de la magnétite à 25 °C :

- en milieu réducteur :

$$1/3\ Fe_3O_{4(s)} + 2\ H^+ + 1/3\ H_{2(g)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 4/3\ H_2O_{(l)} \quad \text{avec} \quad Ks^{II}_{1,0} = (Fe^{2+})\,(H^+)^{-2},$$
$$\log Ks_{Fe304} = 12,05$$

- en milieu oxydant :

$$1/3\ Fe_3O_{4(s)} + 3\ H^+ \Leftrightarrow Fe^{3+} + 1/6\ H_{2(g)} + 4/3\ H_2O_{(l)} \quad \text{avec} \quad Ks^{III}_{1,0} = (Fe^{3+})\,(H^+)^{-3},$$
$$\log Ks_{Fe304} = -0,95$$

De même, on peut déterminer (§ 2.2) à 25°C le potentiel normal du système :

$$Fe_3O_{4(s)} + 8\,H^+ + 2\,e^- \Leftrightarrow 3\,Fe^{2+} + 4\,H_2O_{(l)}$$
$$E = E° - 0{,}236\,pH - 0{,}088\,\log(Fe^{2+})$$
avec $E° = 1{,}07$ V/ENH

significativement différent des potentiels normaux proposés par Pourbaix [1] (0,98 V/ENH) et par Charlot et al. [49] (1,23 V/ENH) pour le même système électrochimique.

Les fonctions thermodynamiques sélectionnées pour la magnétite sont regroupées dans le tableau 15. ■

## Tableau 9. Données thermodynamiques standard concernant les hydroxydes ferreux et ferriques

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Fe(OH)_{2(s)}$ | -483,54 | -568,19 | 79,5 | - | [14] 1952 |
| | -483,54 | - | - | - | [1] 1963 |
| | -486,5 | -569,0 | 88 | - | [10] 1982 |
| | -501,85 | -585,87 | 81,4 | - | [52] 1992 |
| | -500,16 | -583,39 | 84,0 | - | [23] 1995 |
| | -486,98 | -569,00 | 88,0 | 97,04 | [51] 1993 |
| | -491,98 | | 88 | | [39] 1996 (55) |
| | -489,8±1 | - | - | - | [55] 1997 |
| | -491,97 | -574,04 | 87,864 | 97,069 | [33] 1998 |
| | -490±1 | - | - | - | [53] 1999 |
| | **-491,96** | **-574,04** | **87,864** | **97,069** | **notre sélection** |
| $Fe(OH)_{3(s)}$ | - | -824,25 | - | - | [14] 1952 |
| | -694,54 | -824,25 | 96,2 | - | [31] 1952 |
| | -694,54 | - | - | - | [1] 1963 (31) |
| | -696,5 | -823,0 | 106,7 | - | [10] 1982 |
| | -696,49 | -823,00 | 106,7 | - | [51] 1986-1993 |
| | -705,47 | -832,62 | 104,6 | 101,67 | [52] 1992 (56) |
| | -705,29 | - | 106,7 | - | [39] 1996 (55) |
| | -705,47 | -832,62 | 104,6 | 101,67 | [33] 1998 |
| | **-705,47** | **-832,62** | **104,6** | **101,67** | **notre sélection** |

## Tableau 10. Données thermodynamiques standard concernant les composés Fe(II)-Fe(III) de type rouille verte

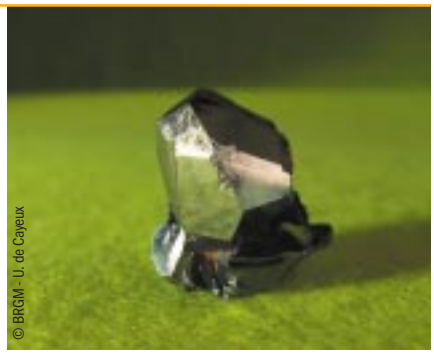
| Composés (nature) | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|
| $Fe(OH)_2$,2FeOOH | -1447,92 | [58] 1988 |
| $3(FeOH)_2$,$Fe(OH)_2Cl$ (RV1) | -2131,75 | [59] 1993 |
| $[Fe^{(II)}_4Fe^{(III)}_2(OH)_{12}][CO_3,2H_2O]$ (RV1) | -4042,79 | [60] 1995 |
| $[Fe^{(II)}_4Fe^{(III)}_2(OH)_{12}][SO_4,2H_2O]$ (RV2) | -4244,67±10,46 | [61] 1996 |
| $[Fe^{(II)}_6Fe^{(III)}_2(OH)_{16}][SO_3,4H_2O]$ (RV1) | -5465±14 | [55] 1997 |

## Tableau 11. Données thermodynamiques standard concernant la magnétite

| Espèce | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_3O_{4(s)}$ **Magnétite** | -1014,20 | -1117,13 | 146,4 | - | [14] 1952 |
| | -1012,566 ± 2,10 | -1115,726 ± 2,09 | 146,140 ± 0,420 | - | [57] 1979 |
| | -1015,4 | -1118,4 | 146,4 | 143,43 | [10] 1982 |
| | -1013,30 | -1115,548 | 150,64 | 152,5 | [62] 1988 |
| | -1014,20 | -1117,403 | 146,114 | - | [63] 1988 |
| | -1015,227 | -1118,383 | 146,147 | 150,73 | [51] 1989-1993 |
| | - | -1115,479 | 146,231 | 151,78 | [54] 1991 |
| | -1015,23 | -1118,38 | 146,15 | 150,73 | [23] 1995 (50) |
| | -1013,30 | - | - | - | [16] 1995 (61) |
| | -1012,566 | -1115,726 | 146,14 | 150,87 | [64] 1990 (56) |
| | -1012,60 ± 4,20 | -1115,810 ± 4,200 | 146,100 | - | [65] 1990 |
| | -1012,98 | -1114,956 | 150,240 | - | [66] 1992 |
| | - | -1115,548 ± 0,592 | 150,64 ± 0,40 | 152,5 | [67] 1993 (61) |
| | -1010,88 | -1114,073 ± 0,151 | 146,139 ± 0,149 | - | [68] 1997 |
| | -1017,438 | -1120,86 ± 0,8 | 145,266 | 147,235 | [33] 1998 |
| | **-1013,73 (*)** | **-1115,548** | **150,640** | **152,5** | **notre sélection** |

(*) calculé avec $S°_{Fe}$ = 27,319 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ et $S°_{O2}$ = 205,152 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$

## 3.8. L'hématite et la maghémite




▷ *Hématite*

L'hématite ($\alpha$-$Fe_2O_{3(s)}$), qui est le plus important des minerais de fer rencontrés dans l'écorce terrestre, est également, comme la magnétite, l'un des produits de corrosion des aciers. En milieu humide, elle se présente sous la forme d'un oxyde hydraté $Fe_2O_3,H_2O_{(s)}$ ou $FeOOH_{(s)}$.

La maghémite naturelle ($\gamma$-$Fe_2O_{3(s)}$) est formée le plus souvent lors de l'oxydation de la magnétite en hématite, comme phase métastable intermédiaire. La formation de maghémite comme phase intermédiaire lors de la transformation de la magnétite en lépidocrocite, à la surface des aciers corrodés, a été mise en évidence par Nasrazadani et Raman [69], dans le cadre de la corrosion atmosphérique.

On trouvera dans le tableau 12 des fonctions thermodynamiques concernant l'hématite qui sont extraites de jeux de données thermodynamiques, le plus souvent récents, obtenus par des traitements mathématiques appliqués aux résultats expérimentaux d'études opérées à hautes températures sur des équilibres chimiques de phases solides où l'hématite est une des phases présentes, ou lors de travaux consacrés à la solubilité de cet oxyde.

Mentionnons que les travaux récents répertoriés sur la solubilité de l'hématite :

- en milieu carbonate de Bruno et al. [70] ;
- en milieu sulfurique de Papangelakis et al. [71] ;
- de Ishikawa et al. [72] dans des solutions concentrées (1 à 10M) de LiOH, NaOH et KOH ;
- de Taylor et Owen [73] en milieu nitrique dilué en présence de maghémite ;

n'apportent pas directement des jeux de données thermodynamiques sur l'hématite.

Les résultats des premiers auteurs permettent de calculer les $\Delta_fG°$ des complexes $FeCO_3OH°$ et $Fe(CO_3)_2^-$. Le travail de Papangelakis et al. consiste à modéliser la solubilité de l'hématite en présence ou non de sulfate de zinc dans un domaine de température compris entre 170 et 200°C, et de comparer la prévision aux résultats expérimentaux obtenus. La valeur retenue par les auteurs pour $\Delta_fG°_{Fe3+}$ (4,6 kJ.mol$^{-1}$) ne nous apparaît pas être le bon choix.

L'étude entreprise par Ishikawa et al. aboutit à la détermination des enthalpies et entropies standard de réaction de :

$$Fe_2O_{3(s)} + 2\,NaOH_{(aq)} \Leftrightarrow 2\,FeO_2^- + 2\,Na^+ + H_2O_{(l)}$$

Le dernier travail cité [73] conduit, entre autres résultats, à la détermination de l'écart entre les produits de solubilité de l'hématite ($\alpha$-$Fe_2O_{3(s)}$) et de la maghémite ($\gamma$-$Fe_2O_{3(s)}$) :

$$pKs_{\alpha\text{-}Fe203} - pKs_{\gamma\text{-}Fe203} = 1{,}14 \pm 0{,}14$$

Enfin, notons, comme nous le verrons par la suite, que dans leur analyse critique des travaux sur la transformation de la goethite en hématite ($2\,FeOOH_{(s)} \Leftrightarrow Fe_2O_{3(s)} + H_2O_{(l)}$), Diakonov et al. [74] utilisent pour l'hématite les fonctions thermodynamiques recommandées par Hemingway [64] pour déterminer celles de la goethite.

La lecture du tableau 12 montre qu'une relative unanimité se fait sur les valeurs proposées par Hemingway [64]. N'ayant pas d'argumentation à opposer, nous retenons également les $\Delta_fH°$, S° et Cp° de cet auteur. Le $\Delta_fG°$ sélectionné (Tableau 12) tient compte des S° retenus pour $O_{2(g)}$ et $Fe_{(s)}$ (Tableaux 1 et 15).

Nous proposerons une équation pour le calcul de Cp° en fonction de la température valable entre 298,15 et 950 K : $Cp = 994{,}70993 + 7{,}0553331.10^6\ T^2 - 13262{,}145\ T^{-0,5} - 0{,}79812656\ T + 4{,}0271834.\ 10^{-4}\ T^2$. Elle a été obtenue en appliquant une méthode mathématique de régression linéaire sur les données exposées dans le tableau 6 de l'article de Hemingway [64].

▷ *Hématite*

## Tableau 12. Données thermodynamiques standard concernant l'hématite

| Espèce | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$-$Fe_2O_{3(s)}$ **Hématite** | -740,99 | -822,16 | 89,956 | 104,6 | [14], [31] 1952 |
| | -745,40 | -827,26 | 87,613 | - | [77] 1978 |
| | - | -824,640 ±1,25 | 87,400 ±0,210 | - | [57] 1979 |
| | -742,2 | -824,2 | 87,40 | 103,85 | [10] 1982 |
| | | -824,782 | 87,40 | - | [62] 1988 |
| | -743,681 | -825,627 | 87,437 | - | [63] 1988 |
| | - | -822,540 ±2,820 | 87,400 | - | [65] 1990 |
| | -744,273 ±1,25 | -826,230 ±1,25 | 87,40 ±0,210 | 103,85 | [64] 1990 |
| | - | -825,590 | 88,06 | - | [66] 1992 |
| | - | -824,782 | 87,40 | 105,0 ($) | [67] 1993 (62) |
| | -742,294 | -824,248 | 87,404 | 103,866 | [51] 1989-1993 |
| | -744,27 | -825,4 | 87,40- | - | [71] 1994 (75) |
| | -744,273 | -826,230 | 87,40 | 103,85 | [74]1994 (64)<br>[76] 1995 (64) |
| | -744,3 | - | 87,40 | - | [39] 1996 (64,57) |
| | -744,273 | -826,230 | 87,40 | 103,85 | [73] 1997 (64) |
| | - | -824,611 | 87,400 | - | [68] 1997 |
| | -743,52 | -825,50±1,3 | 87,400 | 103,763 | [33] 1998 |
| | **-744,249 (*)** | **-826,230** | **87,40** | **103,85** | **notre sélection** |

(*) calculé avec $S°_{Fe}$ = 27,319 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ et $S°_{O2}$ = 205,152 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$

## Tableau 13. Données thermodynamiques standard concernant la maghémite

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma$-$Fe_2O_{3(s)}$ **Maghémite** | -731,3 ± 2 | -809 ± 3 | 102,4 | - | [73] 1997 |
| | -725,4 | - | - | - | ce travail (78) |
| ordonnée | -723,9 ± 6,4 | -805,8 ± 5,7 | 87,4±10 | 110,3 ± 4 | [79] 1998 |
| désordonnée | -725,1 ± 6,4 | -805,8 ± 5,7 | 91,4±10 | 104,0 ± 2,5 | [79] 1998 |
| ordonnée | **-723,8(*)** | **-805,8** | **87,4** | **110,3** | **notre sélection** |
| désordonnée | **-725,0(*)** | **-805,8** | **91,4** | **104,0** | **notre sélection** |

(*) calculé avec $S°_{Fe}$ = 27,319 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ et $S°_{O2}$ = 205,152 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$

Les données concernant la maghémite sont souvent très anciennes. Les travaux recensés les plus récents sont ceux de :

- Sadiq et Linsay [78] qui déterminent le produit de solubilité d'une maghémite naturelle extraite d'un sol : log Ks = - 40,37±0,07 pour la réaction de dissolution 0,5 $\gamma$-$Fe_2O_{3(s)}$ + 1,5 $H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3\ OH^-$ ;
- de Diakonov [79] qui calcule log Ks = - 40,06±0,16 à partir des résultats de Sadiq et Linsay et qui préconise des fonctions thermodynamiques pour la maghémite à partir d'une analyse critique des résultats de la littérature ;
- de Taylor et Owen [73], déjà cités ci-dessus, qui obtiennent un pKs compris entre 40,19 et 40,79 expérimentalement, mais qui utilisent un pKs de 40,8±0,5 pour déterminer les fonctions thermodynamiques de la maghémite à partir des valeurs recommandées par Hemingway [64] pour l'hématite.

Diakonov [79] distingue la maghémite ordonnée (tétragonal cubique), log Ks = - 40,4±1,1, et désordonnée (cubique), log Ks = - 40,5± 1,1. Il propose des fonctions thermodynamiques pour les deux formes.

Les différentes fonctions thermodynamiques collectées sont regroupées dans le tableau 13. Le calcul de l'enthalpie libre de formation $\Delta_fG°$ de la maghémite à partir du produit de solubilité déterminé par Sadiq et Linsay (voir ci-dessus) et des $\Delta_fG°$ sélectionnés pour $H_2O_{(l)}$, $OH^-$ et $Fe^{3+}$ (Tableaux 1 et 15) aboutit à la valeur suivante : -725,4 $kJ.mol^{-1}$.

L'analyse effectuée par Diakonov nous apparaissant solidement argumentée, nous retenons les $\Delta_fH°$, S° et Cp° préconisés par l'auteur pour les maghémites. Nous avons recalculé les $\Delta_fG°$ en utilisant les S° retenus pour $O_{2(g)}$ et $Fe_{(s)}$ (Tableaux 1 et 15). Avec les valeurs sélectionnées pour $OH^-$, $H_2O_{(l)}$, $\alpha$-$Fe_2O_{3(s)}$, $\gamma$-$Fe_2O_{3(s)}$ et $Fe^{3+}$ (Tableaux 1 et 15), nous pouvons déterminer les produits de solubilité de l'hématite et des deux types de maghémite :

$$0,5\ Fe_2O_{3(s)} + 1,5\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3\ OH^-$$
$$\text{avec } Ks_{Fe2O3} = (Fe^{3+})\ (OH^-)^3$$

- l'hématite, $Ks_{\alpha\text{-}Fe2O3} = (Fe^{3+})\ (OH^-)^3 = 10^{-42,0}$ ;
- la maghémite, $Ks_{\gamma\text{-}Fe2O3ord} = 10^{-40,2}$ et $Ks_{\gamma\text{-}Fe2O3\ desord} = 10^{-40,3}$.

On peut également calculer (§ 2.2) le potentiel normal du système à 25°C :

$$\alpha\text{-}Fe_2O_{3(s)} + 6\ H^+ + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ Fe^{2+} + 3\ H_2O$$
$$\text{avec } E = E° - 0,177\ pH - 0,059\ \log (Fe^{2+})$$

où E° = 0,768 V/ENH, significativement différent des potentiels normaux proposés par Pourbaix [2] (0,728 V/ENH) et par Bratsch [7] (0,72 V/ENH) pour le même système électrochimique. ■

## 3.9. La goethite et la lépidocrocite

Parmi les composés naturels du fer, le sesquioxyde de fer hydraté ($Fe_2O_3$,$H_2O_{(s)}$ ou encore $FeOOH_{(s)}$) se présente sous deux formes orthorhombiques (rapports axiaux différents) : la goethite ($\alpha$-$FeOOH_{(s)}$) et la lépidocrocite ($\gamma$-$FeOOH_{(s)}$). Ces deux composés sont, avec la magnétite, les composants principaux de la rouille ; ils sont très souvent présents sous forme de phases amorphes.

Dans le tableau 14 on trouvera les données thermodynamiques proposées par divers auteurs pour la goethite.

Parmi les fonctions thermodynamiques préconisées par Parker et Khodakovsky [16] pour certains composés du fer, qui constituent un jeu de données cohérent compatible avec les valeurs recommandées par CODATA, on trouve celles concernant la goethite.

L'essai critique entrepris par Diakonov et al. [74] sur les travaux concernant la réaction de déshydratation de la goethite en hématite à hautes températures et pressions génère le jeu de données pour la goethite exposé dans le tableau 14.

On notera l'écart important entre les données préconisées par ces deux équipes. Si les premiers auteurs s'appuient sur un $\Delta_fH°$ pour la formation de la goethite à partir de l'hématite de 7,87±0,84 $kJ.mol^{-1}$ et un $\Delta_fH°_{Fe2O3(s)}$ de -824,9±3,2 $kJ.mol^{-1}$; les seconds rejettent la première valeur pour retenir celle

d'autres travaux ($\Delta_fH°$ = 13,7 ±2,4 kJ.mol$^{-1}$) et un $\Delta_fH°_{Fe2O3(s)}$ de -826,230 ±1,25 kJ.mol$^{-1}$. Ajoutons que la seconde équipe prend en compte dans sa démonstration la taille des grains des oxydes. Le travail produit par Diakonov et al. nous apparaissant particulièrement argumenté et convaincant, nous retenons les $\Delta_fH°$, S° et Cp° proposés par ces auteurs pour la goethite.

Avec les valeurs retenues pour $OH^-$, $H_2O_{(l)}$, $\alpha$-$FeOOH_{(s)}$, $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, (Tableaux 1 et 15) nous pouvons déterminer à 25°C :

- le produit de solubilité de la goethite :

$$\alpha\text{-}FeOOH_{(s)} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3\ OH^-$$
$$\text{avec } Ks_{\alpha\text{-}FeOOH} = (Fe^{3+})\ (OH^-)^3 = 10^{-42,3}$$

- le potentiel normal du système électrochimique :

$$\alpha\text{-}FeOOH_{(s)} + 3\ H^+ + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2\ H_2O_{(l)}$$
$$\text{avec } E = E° - 0,177\ pH - 0,059\ \log (Fe^{2+})$$

E° = 0,754 V/ENH, peu différent de celui proposé par Bratsch [8] (0,74 V/ENH).

Le même type d'analyse critique et d'exploitation des résultats des travaux sur la lépidocrocite a été récemment publié par Diakonov [82]. Les $\Delta_fH°$, S° et Cp° préconisés par cet auteur, exposés dans le tableau 14, sont également retenus pour notre sélection.

Comme précédemment, nous pouvons calculer le produit de solubilité de la lépidocrocite :

$$\gamma\text{-}FeOOH_{(s)} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3\ OH^-$$
$$\text{avec } Ks_{\gamma\text{-}FeOOH} = (Fe^{3+})\ (OH^-)^3 = 10^{-41,3}$$

Kuma et al. [83] déterminent un produit de solubilité de la lépidocrocite dans l'eau de mer à 20°C de $10^{-37,7}$. ■

## Tableau 14. Données thermodynamiques standard concernant la goethite et la lépidocrocite

| Espèces | $\Delta_fG°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_fH°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$-$FeOOH_{(s)}$ Goethite | -490,34 | -556,52 | 75,8 | 69,8 | [80] 1959 |
| | -518,52 | -576,714 | 59,413 | 175,728 | [10] 1982 |
| | -487,369 | -558,146 | 60,375 | - | [56] 1991 |
| | -485,3 | - | 60,4 | 74,3 | [81] 1993 |
| | -492,1 ± 1,5 | -562,9 ± 1,5 | 60,38 ± 0,63 | 74,33 ± 0,4 | [74] 1994 |
| | -488,51 ± 1,7 | -559,3 ± 1,7 | 60,4 ±10,6 | - | [16] 1995 |
| | **-492,1(*)** | **-562,9** | **60,38** | **74,33** | **notre sélection** |
| $\gamma$-$FeOOH_{(s)}$ Lépidocrocite | -486,3 ± 2,5 | -556,4 ± 2,0 | 62,5 ± 5,0 | 76,2 ±1,5 | [82] 1998 |
| | **-486,2(*)** | **-556,4** | **62,5** | **76,2** | **notre sélection** |

(*) calculé avec $S°_{Fe}$ = 27,319 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ et $S°_{O2}$ = 205,152 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ et $S°_{H2}$ = 130,680 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$

# 3.10. Ensemble des données thermodynamiques standard retenues pour le système Fe-$H_2O$

Le tableau 15 regroupe les données thermodynamiques standard sélectionnées au cours de ce travail pour le système Fe-$H_2O$. Cette sélection présente une cohérence interne et une compatibilité avec les fonctions thermodynamiques recommandées par CODATA.

La littérature offre très peu de renseignements sur l'ion ferrate, $FeO_4^{2-}$ ; pour compléter notre sélection nous privilégions les données retenues par Beverskog et Puigdomenech [39] plutôt que celles fournies par Pourbaix [1]. Pour les Cp° des autres espèces solubles du fer nous retenons en première approximation les valeurs proposées par le groupe de Helgeson [7,17, 45].

Cet ensemble de données a été enregistré, sous la forme d'une base de données spécifique, dans le logiciel « HSC CHEMISTRY® FOR WINDOWS Version 4.1 » (noté par la suite HSC 4.1). Ce logiciel permet, entre autres possibilités, à partir de la base de données spécifique constituée, le calcul des $\Delta_rG_T$, $\Delta_rH_T$ et $\Delta_rS_T$ des réactions chimiques et électrochimiques envisagées pour le système Fe-$H_2O$ et la construction des diagrammes E-pH à la température T. ■

Tableau 15. Fonctions thermodynamiques standard sélectionnées pour diverses espèces appartenant au système Fe-$H_2O$

| Substances | $\Delta_fG°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_fH°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_{(s)}$ | 0 | 0 | 27,319 | 25,094 |
| $Fe(OH)_{2(s)}$ | -491,96 | -574,04 | 87,864 | 97,009 |
| $Fe(OH)_{3(s)}$ | -705,47 | -832,62 | 104,6 | 101,67 |
| $Fe_3O_{4(s)}$ | -1013,73 | -1115,548 | 150,64 | 152,5 |
| $\alpha$-$Fe_2O_{3(s)}$ | -744,249 | -826,230 | 87,40 | 103,85 |
| $\gamma$-$Fe_2O_{3(s)ord}$ | -723,8 | -805,8 | 87,40 | 110,3 |
| $\gamma$-$Fe_2O_{3(s)desord}$ | -725,0 | -805,8 | 91,40 | 104,0 |
| $\alpha$-FeOOH | -492,1 | -562,9 | 60,38 | 74,33 |
| $\gamma$-FeOOH | -486,2 | -556,4 | 62,5 | 76,2 |
| $Fe^{2+}$ | -90,53 | -90,0 | -101,6 | -33,0 |
| $FeOH^+$ | -273,44 | -320,60 | -28,3 | 62,8 |
| $Fe(OH)_2°$ | -447,23 | -542,00 | 45,27 | 75,3 |
| $Fe(OH)_3^-$ | -620,44 | -809,42 | -37,5 | 167,3 |
| $Fe(OH)_4^{2-}$ | -774,81 | -1072,86 | -170 | - |
| $FeF^+$ | -380,21 | -425,19 | -87,5 | 87,2 |
| $FeCl^+$ | -220,83 | -255,31 | -42,1 | 86,2 |
| $FeCl_2°$ | -306,34 | -327,36 | 179,9 | 122,2 |
| $FeCH_3COO^+$ | -467,21 | -580,66 | -6,3 | 340,2 |
| $Fe(CH_3COO)_2°$ | -883,33 | -1082,92 | 48,2 | 770,7 |
| $FeSO_4°$ | -847,16 | -997,0 | -32,89 | - |
| $Fe^{3+}$ | -16,28 | -49,0 | -278,4 | -77,8 |
| $FeOH^{2+}$ | -240,92 | -291,33 | -104,5 | -106,3 |
| $Fe(OH)_2^+$ | -458,191 | -549,114 | -7,1 | -125,9 |
| $Fe(OH)_3°$ | -656,017 | -802,726 | 39,05 | -236,8 |
| $Fe(OH)_4^-$ | -841,536 | -1058,849 | 35,50 | -84,9 |
| $FeF^{2+}$ | -332,05 | -363,53 | -107,5 | 32,0 |
| $FeCl^{2+}$ | -155,95 | -211,71 | -178,8 | 14,1 |
| $FeCl_2^+$ | -292,42 | -352,20 | -15,4 | - |
| $FeSO_4^+$ | -783,97 | -932,40 | -93,45 | - |
| $FeO_4^{2-}$ | -322 | -481 | 37,7 | -212 |

# 3.11. Evolution de la distribution des espèces monomères solubles du fer (II) et (III) et de la solubilité des oxydes et hydroxydes de fer en fonction du pH et de la température

Les figures 1 à 6 montrent l'évolution de la répartition des espèces monomères du fer (II) et (III) et la solubilité des oxydes ou hydroxydes de fer dans l'eau pure en fonction du pH et de la température. Elles ont été obtenues par l'intermédiaire du logiciel Mathematica® à partir des valeurs, déterminées à l'aide du logiciel HSC 4.1, des constantes de stabilité cumulatives des complexes hydroxylés monomères ferreux et ferriques et des produits de solubilité des oxydes et hydroxydes du fer obtenus aux températures indiquées.

Le pH de neutralité (pH = pKw/2) qui accompagne les graphes a été obtenu à partir de l'équation mise au point par Marshall et Frank [91], exprimant log Kw en fonction de la température et la densité de l'eau. Nous n'utilisons un domaine de pH étendu, de -2 à 16, que pour souligner les modifications apportées par l'élévation de la température du milieu.

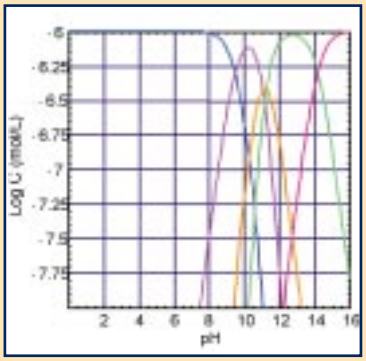
L'examen des diagrammes de la figure 1 révèle que l'élévation de la température du milieu a pour effet de :

- déplacer, globalement, tous les domaines de prédominance des espèces vers les pH plus acides ;
- diminuer les domaines d'existence majoritaire des espèces $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ ;
- augmenter, au contraire, ceux des espèces $Fe(OH)_4^{2-}$ et $Fe(OH)_4^-$ ;
- élargir les domaines de prédominance des espèces neutres, ce phénomène étant plus marqué pour $Fe(OH)_2^\circ$ que pour $Fe(OH)_3^\circ$.

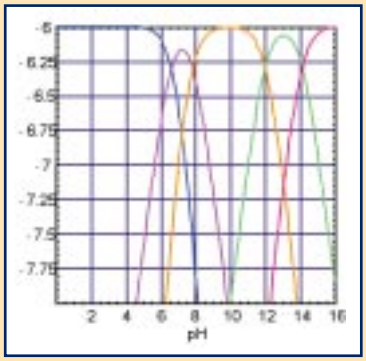
L'élargissement des domaines de prédominance des espèces neutres est lié à la diminution de la constante diélectrique de l'eau avec l'élévation de la température, qui favorise la formation de ces espèces.

## Figure 1.

**Diagrammes de répartition des espèces hydrolysées du fer (II) et (III) à 25 et 150°C en fonction du pH pour une concentration totale de Fe(II) ou de Fe(III) de $10^{-6}$ mol.L$^{-1}$ en solution aqueuse**

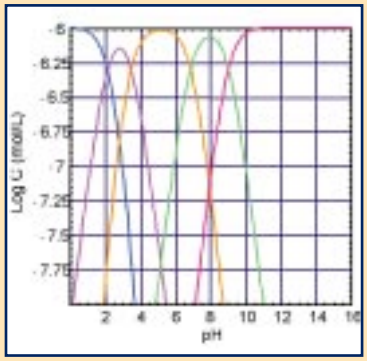



a) Fe(II) 25°C, pH de neutralité : 7,00

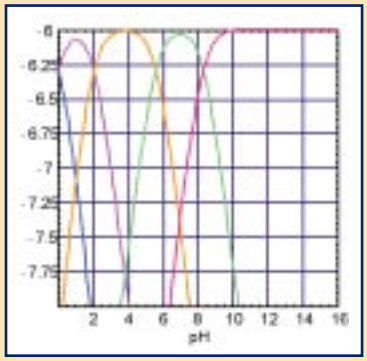



b) Fe(II) 150°C, pH de neutralité : 5,82

**(bleu) $Fe^{2+}$, (mauve) $FeOH^+$, (orange) $Fe(OH)_2^\circ$, (vert) $Fe(OH)_3^-$, (rouge) $Fe(OH)_4^{2-}$**




c) Fe(III) 25°C, pH de neutralité : 7,00




d) Fe(III) 150°C pH de neutralité : 5,82

**(bleu) $Fe^{3+}$, (mauve) $FeOH^{2+}$, (orange) $Fe(OH)_2^+$, (vert) $Fe(OH)_3^\circ$, (rouge) $Fe(OH)_4^-$**

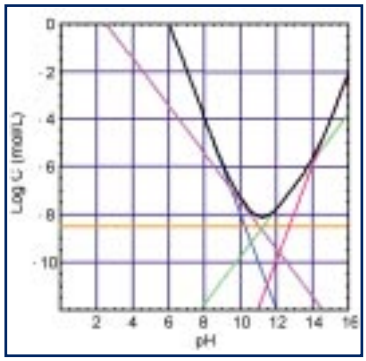
Les figures 2 à 6 présentent les solubilités de la magnétite, de l'hématite, de la goethite et des hydroxydes de fer en fonction du pH et de la température. On observe sur ces figures que :

- la solubilité de la magnétite présente un minimum dont la valeur varie peu en fonction de la température, qui se déplace vers les pH plus acides avec l'élévation de la température ;
- les solubilités de l'hématite, de la goethite et des hydroxydes passent par des minima dont les valeurs augmentent et migrent vers les pH acides avec la température ;
- l'hématite et la goethite présentent des solubilités comparables inférieures à celle de l'hydroxyde ferrique ;
- la magnétite est plus insoluble que l'hydroxyde ferreux ;
- pour une concentration totale donnée de fer en solution (par exemple $10^{-6}$ mol.$L^{-1}$), si le domaine d'existence de la magnétite croît lorsque la température augmente, ceux de l'hématite, de la goethite et de l'hydroxyde ferrique décroissent. ■

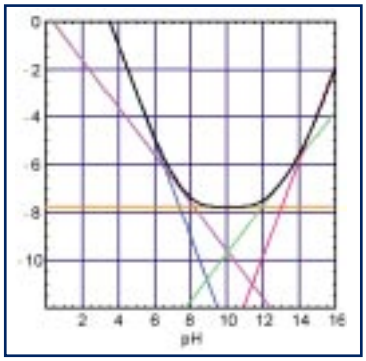
## Figure 2.

**Diagrammes de solubilité de la magnétite ($Fe_3O_{4(s)}$) entre 25 et 150 °C en milieu aqueux réducteur en fonction du pH**

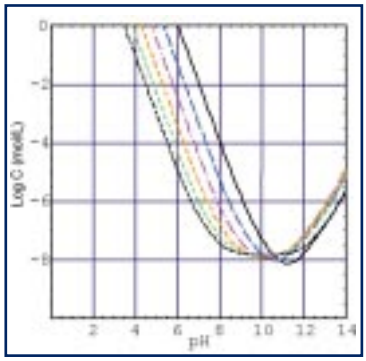
**(bleu) $Fe^{2+}$, (mauve) $FeOH^+$, (orange) $Fe(OH)_2^\circ$, (vert) $Fe(OH)_3^-$, (rouge) $Fe(OH)_4^{2-}$ et (noir) $Fe(II)_{total}$**




a) 25°C, pH de neutralité : 7,00




b) 150°C, pH de neutralité : 5,82

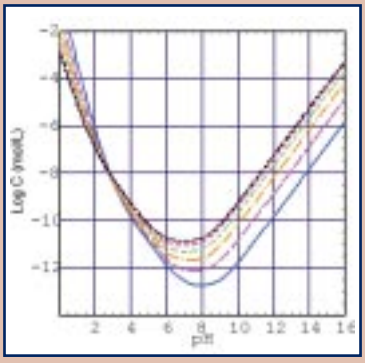



c) entre 25 et 150°C

**(noir) 25°C, (mauve) 75°C, (vert) 125°C, (bleu) 50°C, (orange) 100°C et (noir) 150°C**

## Figure 3.

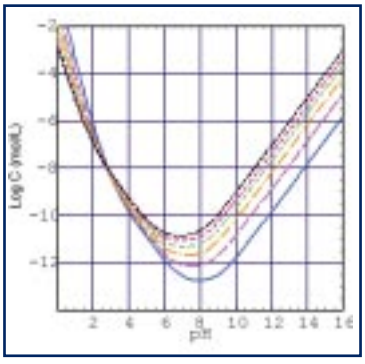
**Diagramme de solubilité de l'hématite ($Fe_2O_{3(s)}$), entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH**




(bleu) 25°C
(mauve) 50°C
(orange) 75°C
(vert) 100°C
(rouge) 125°C
et (noir) 150°C

## Figure 4.

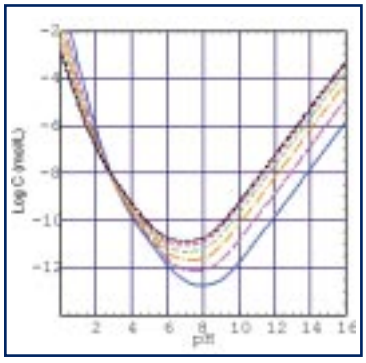
**Diagramme de solubilité de la goethite, ($\alpha$-$FeOOH_{(s)}$), entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH**




(bleu) 25°C
(mauve) 50°C
(orange) 75°C
(vert) 100°C
(rouge) 125°C
et (noir) 150°C

## Figure 5.

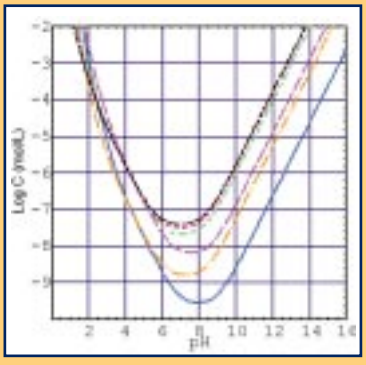
**Diagramme de solubilité de l'hydroxyde ferreux ($Fe(OH)_{2(s)}$), entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH**




(bleu) 25°C
(mauve) 50°C
(orange) 75°C
(vert) 100°C
(rouge) 125°C
et (noir) 150°C

## Figure 6.

**Diagramme de solubilité de l'hydroxyde ferrique ($Fe(OH)_{3(s)}$), entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH**




(bleu) 25°C
(mauve) 50°C
(orange) 75°C
(vert) 100°C
(rouge) 125°C
et (noir) 150°C

# 3.12. Les diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-$H_2O$ en fonction de la température

Les diagrammes E-pH que nous présentons (Figures 7 à 10) ont été obtenus par l'intermédiaire du logiciel HSC 4.1 qui utilise le code de calcul STABAL [92]. Les diagrammes, tracés entre 25 et 150°C, sont établis en utilisant le principe de correspondance d'entropie formulé par Criss et Cobble [3,4].

Nous fixons la concentration totale en fer dissous en solution à $10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$, considérée dans ce travail comme la limite pratique de la corrosion du fer. Le choix de cette limite implique dans l'interprétation des diagrammes qu'il y a corrosion du métal lorsque la concentration à l'équilibre des espèces dissoutes du fer en solution est supérieure à $10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$, et qu'il n'y a pas corrosion du métal pour des concentrations inférieures à cette limite.

Les potentiels reportés dans les diagrammes sont exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Le pH de neutralité (pH = pKw/2) indiqué est calculé à partir de l'équation de Marshall et Frank [91]. Les réactions électrochimiques et chimiques envisageables prises en compte pour la construction des diagrammes E-pH du système Fe-$H_2O$ sont celles publiées par Chivot [90] ou par Le et Ghali [93].

Nous avons conservé le formalisme adopté par Pourbaix [1] pour l'établissement des diagrammes E-pH :

- tracé des lignes a et b en pointillé (rouge) qui expriment respectivement, sous une pression d'hydrogène ou d'oxygène de 1 bar, les équilibres de réduction de l'eau selon la réaction $2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_{2(g)}$ avec $E^0a = 0 - 0{,}0591$ pH, et de son oxydation suivant $^1/_2\ O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2O_{(l)}$ avec $E^0b = 1{,}23 - 0{,}0591$ pH, et qui délimitent le domaine de stabilité de l'eau ;
- tracé des lignes en pointillé (bleu) marquant les domaines de prédominance des espèces dissoutes du fer (II) et (III) ;
- tracé des lignes (noir) représentant les domaines de stabilité des corps solides ;
- un domaine de pH compris entre -2 et 16.

## 3.12.1. Evolution des phases solides

L'examen des figures 7 à 10 montre que la zone étroite de stabilité de $Fe(OH)_{2(s)}$, située entre celles du fer et de la magnétite, disparaît avec l'élévation de la température du milieu. Le calcul indique que la décomposition totale de l'hydroxyde ferreux se produit pour une température comprise entre 70 et 75°C. Ce résultat est proche des températures de 65°C et ≤ 85°C évaluées respectivement par Le et Ghali [93] et par Beverskog et Puigdomenech [39] pour la décomposition totale de l'hydroxyde ferreux selon :

$$4Fe(OH)_{2(s)} \rightarrow Fe_{(s)} + Fe_3O_{4(s)} + 4H_2O_{(l)}$$

Cette réaction de décomposition, qui devient complète vers 75°C, rend obsolète une partie des courbes de solubilité de l'hydroxyde ferreux présentées dans la figure 5.

L'analyse de l'ensemble des figures 7 à 10 indique que :

- la phase stable pour l'oxyde ferrique évolue avec la température : pour T< 100°C la goethite est thermodynamiquement plus stable que l'hématite, pour T>100°C c'est l'inverse ;
- les domaines de stabilité de ces oxydes ferriques se contractent progressivement et migrent vers les pH acides avec l'augmentation de la température ;
- le domaine d'immunité du fer diminue avec l'élévation de la température ;
- le fer et la magnétite peuvent se corroder, au-delà de 75°C, en générant les espèces $Fe^{2+}$, $FeOH^+$, $Fe(OH)_3^-$ et $Fe(OH)_4^{2-}$, et $Fe(OH)_4^-$ pour la magnétite ;
- le domaine d'existence de la magnétite s'élargit peu à peu avec l'augmentation de la température et se déplace vers des potentiels plus négatifs et des pH moins basiques.

Globalement, les observations faites sont en accord avec celles notées par Le et Ghali [93] et par Beverskog et Puigdomenech [39], bien que les morphologies des diagrammes présentés par ces auteurs soient légèrement différentes. Un résultat important différencie nos résultats de ceux obtenus par Le et Ghali [93] et par Beverskog et Puigdomenech [39] : l'élargissement de la zone de stabilité de la magnétite observée est contraire aux observations effectuées par ces auteurs.

## 3.12.2. Evolution des espèces dissoutes

L'examen des figures 7 à 10 montre que dans le domaine de pH exploré :

- si les zones de prédominance des espèces $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ se resserrent avec l'accroissement de la température du milieu, celles des espèces $Fe(OH)_4^{2-}$ et $Fe(OH)_4^-$ augmentent ;
- les domaines d'existence des espèces neutres $Fe(OH)_2°$ et $Fe(OH)_3°$ s'élargissent avec la température ;
- les espèces $FeOH^+$, et $Fe(OH)_4^-$ avec l'élévation de la température viennent s'ajouter aux espèces solubles habituelles ($Fe^{2+}$, $Fe(OH)_3^-$ et $Fe(OH)_4^{2-}$) générées par la dissolution de la magnétite dans certaines zones de pH.

Une partie de ces observations recoupe celles exposées plus haut. ■

## 3.13. Conclusion

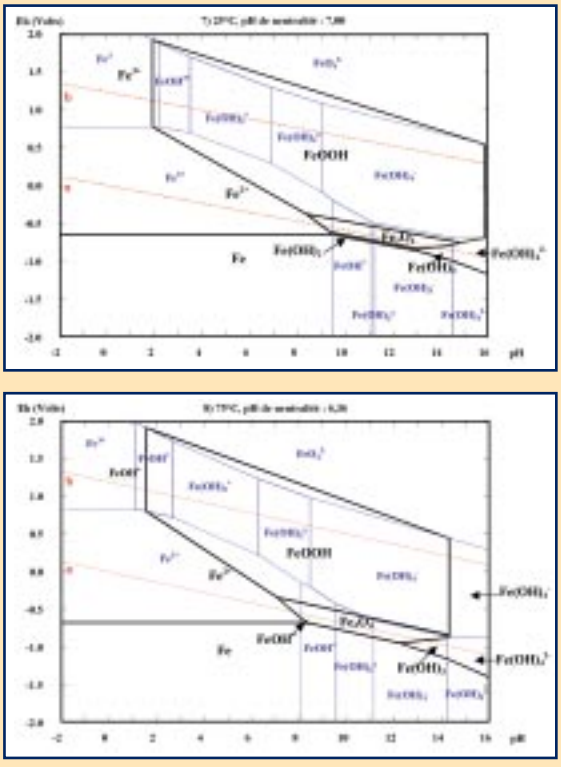
L'analyse des diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-$H_2O$ obtenus à partir des fonctions thermodynamiques sélectionnées pour une concentration totale de $10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$ de fer en solution, dans un domaine de température compris entre 25 et 150°C, montre que :

- pour les composés solides du fer (III), la stabilité de la goethite ($FeOOH_{(s)}$) est limitée à des températures inférieures à 100°C, celle de l'hématite ($Fe_2O_{3(s)}$) est favorisée par l'élévation de la température du milieu ;
- l'hydroxyde ferreux ($Fe(OH)_{2(s)}$) est stable jusqu'à environ 70-75°C ;
- le domaine de stabilité de la magnétite augmente peu à peu avec la température ;
- les domaines de prédominance des espèces hydrolysées ou non du fer (II) et (III) sont déplacés vers des pH plus acides lorsque la température croît ;
- les zones de prédominance des espèces solubles neutres $Fe(OH)_2°$ et $Fe(OH)_3°$ s'élargissent avec l'élévation de la température ;
- en milieu très alcalin, le fer peut être dissous sous les formes ferriques $Fe(OH)_4^-$ et ferreuses $Fe(OH)_3^-$ et $Fe(OH)_4^{2-}$. ■

### Figure 7 et 8.

**Diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-$H_2O$ à 25 et 75°C**

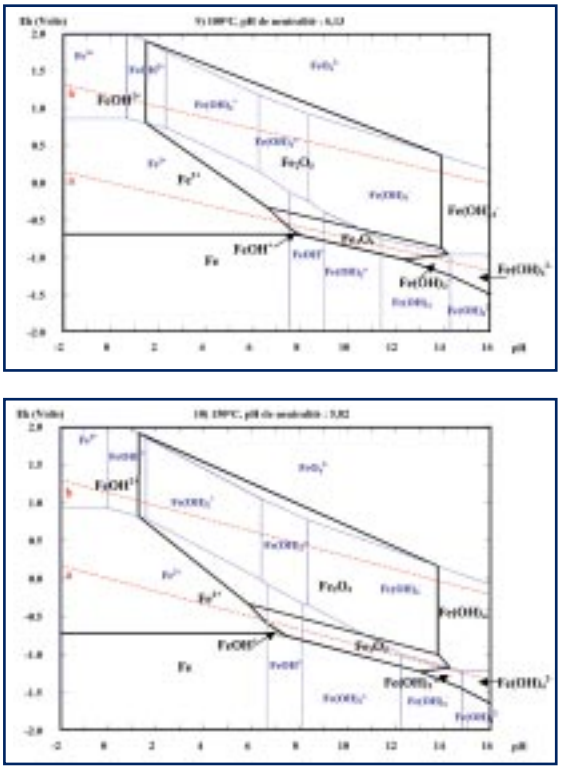
Phases solides prises en compte : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$ et $Fe_3O_4$




### Figure 9 et 10.

**Diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-$H_2O$ à 100 et 150°C**

Phases solides prises en compte : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$ et $Fe_3O_4$



# 4. Données thermodynamiques concernant le système $Fe-CO_2-H_2O$

## 4.1. Les équilibres $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$

Une eau en contact avec une atmosphère « infinie » de gaz carbonique à la pression $P_{CO2}$ va dissoudre une partie de ce gaz. Il s'établira un équilibre entre le gaz et sa forme dissoute :

$$CO_{2(g)} \Leftrightarrow CO_2° \text{ avec } \alpha = (CO_2°)/P_{CO2}$$

La première constante de dissociation de l'acide carbonique formé est donnée par :

$$CO_2° + H_2O\ (l) \Leftrightarrow H_2CO_3° \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
$$\text{avec } K_1 = (H^+)\ (HCO_3^-)/(CO_2°)$$

la seconde par :

$$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$$
$$\text{avec } K_2 = (H^+)\ (CO_3^{2-})/(HCO_3^-)$$

Avec les fonctions thermodynamiques recommandées par CODATA (Tableau 1) nous pouvons obtenir les valeurs des constantes $\alpha$, $K_1$ et $K_2$ en fonction de la température ; ces valeurs déterminées à l'aide du logiciel HSC 4.1 sont exposées dans le tableau 16. L'examen des équations ci-dessus indique que dans le cas d'une eau en contact avec un milieu ouvert où la pression $P_{CO2}$ est fixée, qui entraîne $|CO_2°|$ constant, la somme des concentrations des espèces carbonatées $\Sigma C = |CO_2°| + |HCO_3^-| + |CO_3^{2-}|$ varie en fonction du pH. Dans le cadre d'un système isolé (eaux souterraines profondes), la conservation des carbonates, c'est-à-dire $\Sigma C = |CO_2°| + |HCO_3^-| + |CO_3^{2-}| = Cte$, en fonction du pH s'établira avec une pression $P_{CO2}$ variable. ■

## 4.2. La sidérite

▷ *Sidérite*

Dans la nature, la sidérite ($FeCO_{3(s)}$), isomorphe de la calcite ($CaCO_{3(s)}$), présente une structure rhomboédrique. En présence d'eau carbonatée le produit de corrosion formé à la surface des aciers peut être du carbonate ferreux. Le tableau 17 regroupe les fonctions thermodynamiques relevées dans la littérature.

Ptacek et Reardon [88] déterminent les produits de solubilité de la sidérite dans des solutions de NaCl et de $Na_2SO_4$ de concentrations variables (0,01 à 6 $mol.kg^{-1}$ pour NaCl et 0,01 à 2,2 $mol.kg^{-1}$ pour $Na_2SO_4$). Dans les domaines de concentration utilisés, les produits de solubilité obtenus ne varieraient quasiment pas : log Ks = -11,06±0,13 avec NaCl et log Ks = -11,09±0,12 avec $Na_2SO_4$.

La solubilité de la sidérite en milieu $NaClO_4$ acide, neutre et alcalin a été récemment étudiée par Bruno et al. [70] à 25°C et 1 atm.

Le produit de solubilité (log Ks = -9,45 à force ionique 1M) obtenu pour la réaction :

$$FeCO_{3(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-}$$

par ces auteurs à dilution infinie donne : log $Ks_{FeCO3}$ = -10,8±0,2 , soit un $\Delta_f G°$ de 61,646 $kJ.mol^{-1}$.

En utilisant ce dernier résultat et les fonctions thermodynamiques retenues pour $CO_3^{2-}$ et $Fe^{2+}$ (Tableaux 1 et 15) nous obtenons : $\Delta_f G°_{FeCO3(s)}$ = -680,076 $kJ.mol^{-1}$.

Dans sa sélection de données thermodynamiques pour modéliser les équilibres minéral-solution [76], Trotignon détermine également $\Delta_f G°_{FeCO3(s)}$ à partir du produit de solubilité mesuré par Bruno et al. [70], et des $\Delta_f G°Fe^{2+}$ et $\Delta_f G°_{CO3^{2-}}$ préconisés respectivement par Parker et Khodakovsky [16] et CODATA [2]. En retenant les valeurs S° et Cp° de Robie et al. [89], il obtient $\Delta_f H°_{FeCO3(s)}$ (Tableau 17).

### Tableau 16. Les constantes d'équilibre du système $CO_2°/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ en fonction de la température

$$CO_{2(g)} \Leftrightarrow CO_2° \quad \text{avec } \alpha = (CO_2°)/p(CO_2)$$
$$CO_2° + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \quad \text{avec } K_1 = (H^+)(HCO_3^-)/(CO_2°)$$
$$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad \text{avec } K_2 = (H^+)(CO_3^{2-})/(HCO_3^-)$$

| Température °C | log α | log $K_1$ | log $K_2$ |
|---|---|---|---|
| 25 | -1,47 | -6,35 | -10,33 |
| 50 | -1,69 | -6,31 | -10,17 |
| 75 | -1,77 | -6,41 | -10,10 |
| 100 | -1,74 | -6,63 | -10,09 |
| 125 | -1,63 | -6,95 | -10,13 |
| 150 | -1,44 | -7,35 | -10,22 |

## Tableau 17. Données thermodynamiques standard concernant la sidérite

| Espèce | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $FeCO_{3(s)}$ Sidérite | -676,88 | -747,68 | 92,88 | 105,85 | [14] (1952) |
| | -679,44 | - | 105,02 | - | [85] (1978) |
| | -666,670 | -740,568 | 92,885 | 76,722 | [86] (1982) |
| | -666,67 | -740,57 | 92,9 | 82,13 | [10] (1982) |
| | -666,670 | -740,568 | 92,885 | 82,082 | [51] (1989-1993) |
| | - | -761,18 | 95,50 | 82,3 | [65] (1990) |
| | - | -740,522 | 92,902 | 82,08 | [54] (1991) |
| | - | -750,6 | - | - | [87] (1994) |
| | -680,076 | -753,217 | 95,47 | 82,44 | [76] (1995) |
| | **-680,076** | **-753,208(*)** | **95,5** | **82,3** | **notre sélection** |

(*) calculé avec $S°_{Fe}$ = 27,319 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$, $S°_{O2}$ = 205,152 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ et $S°_{c}$ = 5,74 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$

Chai et Navrotsky [87] déduisent le $\Delta_f H°_{FeCO3(s)}$ à partir d'une étude calorimétrique sur la décomposition de la sidérite en hématite à 978 et 1075 K en atmosphère d'oxygène.

Comme Saxena et al. [67] dans leur base de données thermodynamiques récentes, nous préférons retenir pour la sidérite les fonctions thermodynamiques établies en 1990 par Holland et Powell [65] exposées dans le tableau 17.

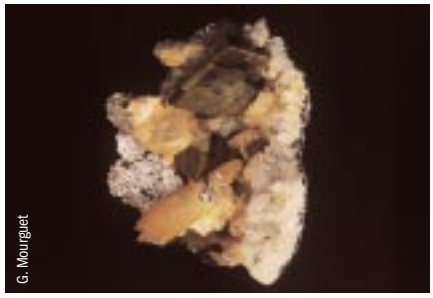
A partir du $\Delta_f G°_{FeCO3(s)}$ = -680,076 kJ.mol$^{-1}$ calculé ci-dessus, en utilisant les S° sélectionnés pour le fer (Tableau 15), le carbone graphite et l'oxygène (Tableau 1) et celui préconisé par Holland et Powell [65] (Tableau 17) pour la sidérite, nous calculons $\Delta_f H°_{FeCO3(s)}$ = -753,208 kJ.mol$^{-1}$. Ce sont ces données que nous proposons de retenir. Cette sélection s'appuie donc sur les travaux de Bruno et al. [84], considérés comme fiables.

L'utilisation des fonctions thermodynamiques retenues (Tableaux 1, 15 et 17) pour les espèces $CO_3^{2-}$, $Fe^{2+}$ et $FeCO_{3(s)}$ permet d'atteindre le produit de solubilité de la sidérite en fonction de la température. Les résultats obtenus, à l'aide du logiciel HSC 4.1, sont exposés dans le tableau 18. L'analyse de ces résultats montre que le produit de solubilité de la sidérite est d'autant plus faible que la température des solutions augmente. La formation de sidérite sera donc favorisée par une élévation de la température des solutions.

Pour conclure, notons que la solubilité de la sidérite peut être également exprimée sous la forme de l'équation suivante :

$$FeCO_{3(s)} + 2H^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$
$$\text{avec } ks^*_{FeCO3(s)} = (Fe^{2+})\, P_{CO2}/(H^+)^2 = Ks_{FeCO3(s)}\, \alpha^{-1}\, K_1^{-1}\, K_2^{-1}$$

résultat de la somme des équilibres suivants :




▷ *Sidérite, Calcite*

$$FeCO_{3(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-}$$
$$\text{avec } Ks_{FeCO3(s)} = (Fe^{2+})\,(CO_3^{2-})$$

$$CO_2° \Leftrightarrow CO_{2(g)} \quad \text{avec } \alpha^{-1} = P_{CO2}/(CO_2°)$$

$$H^+ + HCO_3^- \Leftrightarrow CO_2° + H_2O_{(l)}$$
$$\text{avec } K_1^{-1} = (CO_2°)/[(H^+)\,(HCO_3^-)]$$

$$H^+ + CO_3^{2-} \Leftrightarrow HCO_3^-$$
$$\text{avec } K_2^{-1} = (HCO_3^-)/[(H^+)\,(CO_3^{2-})]$$

Avec cet équilibre, on observe que la stabilité de la sidérite est favorisée par des atmosphères riches en gaz carbonique. ■

Tableau 18. Données thermodynamiques concernant la réaction de solubilité de la sidérite et son produit de solubilité en fonction de la température

$$FeCO_{3(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-} \text{ avec } Ks_{FeCO3(s)} = (Fe^{2+})\,(CO_3^{2-})$$

| Température °C | $\Delta_r H$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_r S$ (J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$) | $\Delta_r G$ (kJ.mol$^{-1}$) | log $Ks_{FeCO3(s)}$ |
|---|---|---|---|---|
| 25 | -12,02 | -247,10 | 61,65 | -10,80 |
| 50 | -21,28 | -276,95 | 68,21 | -11,02 |
| 75 | -30,04 | -303,06 | 75,47 | -11,32 |
| 100 | -39,28 | -328,68 | 83,36 | -11,67 |
| 125 | -49,70 | -355,68 | 91,91 | -12,06 |
| 150 | -62,03 | -385,69 | 101,17 | -12,49 |

## 4.3. Les complexes carbonates du fer (II)

Les publications consacrées aux complexes carbonates du fer (II) sont relativement peu nombreuses. Le tableau 19 regroupe les constantes de formation collectées dans la littérature pour les complexes $FeHCO_3^+$, $FeCO_3°$, $Fe(CO_3)_2^{2-}$ et $FeCO_3OH^-$. La lecture de ce tableau montre que les log $\beta$ proposés peuvent présenter des écarts importants.

### 4.3.1. Le complexe $FeHCO_3^+$

Fouillac et Criaud [94] retiennent pour la formation à 25°C de $FeHCO_3^+$ selon :

$$Fe^{2+} + HCO_3^- \Leftrightarrow FeHCO_3^+ \text{ avec } \beta_{FeHCO3+} = (FeHCO_3^+)/[(Fe^{2+})\,(HCO_3^-)] = 10^{2,17}$$

des $\Delta_r G°$ et $\Delta_r H°$ qui prennent respectivement les valeurs -12,386 kJ.mol$^{-1}$ et 4,351 kJ.mol$^{-1}$, soit un $\Delta_r S°$ de 56,1 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$. Ces données sont obtenues à partir de corrélations empiriques relevées entre les données thermodynamiques des complexes oxalates et carbonates des cations divalents et l'utilisation d'un modèle théorique caractérisant les interactions coulombiques entre les cations et les ligands.

## Tableau 19. Constantes de formation des complexes carbonates du fer (II) de la littérature

| Constantes de formation (log β) à 298 K | | | | Références |
|---|---|---|---|---|
| $FeHCO_3^+$ | $FeCO_3°$ | $Fe(CO_3)_2^{2-}$ | $FeCO_3OH^-$ | |
| 2,00 | 4,00 | - | - | [100] |
| 2,05 | 6,57 | 9,51 | - | [95] |
| 2,17 | 4,73 | - | - | [94,101] |
| - | 4,73 | - | - | [102] |
| 1,44 | - | - | - | [25] |
| 2,00 | 4,38 | - | - | [96,97] |
| - | 5,5 | 7,1 | - | [84] |
| 1,47 | 5,45 | 7,17 | - | [99] |
| 1,47 | 5,69 | 7,45 | 9,97 | [98] |

En utilisant une équation empirique, validée pour le système $Cu^{2+}$-$HCO_3^-$-$CO_3^{2-}$, qui lie la première constante de formation d'un complexe donné avec le nombre de coordinats intervenant dans les autres étapes successives de complexation, Mattigod et Sposito [95] proposent la valeur $10^{2,05}$ pour $\beta_{FeHCO3+}$.

Cobble et al. [25] sélectionnent pour la formation du complexe $FeHCO_3^+$ à 25°C des $\Delta_rG$ et $\Delta_rS$, respectivement égaux à -8,22 kJ.mol$^{-1}$ et 39,75 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$. Ces données sont estimées à partir d'une analyse des travaux effectués entre 25 et au plus 90°C sur la formation de complexes bicarbonates avec $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Zn^{2+}$ et $Mn^{2+}$.

La constante de formation sélectionnée par Langmuir [96] ou par Nordstrom et al. [97], $\beta_{FeHCO3+}$ = $10^{2,0}$ ou encore $\Delta_rG°$ = -11,416 kJ.mol$^{-1}$, serait obtenue à partir de la valeur proposée par Fouillac et Criaud [94].

King dans un article récent [98] retient pour $FeHCO_3^+$ la constante de formation , $\beta_{FeHCO3+}$ = $10^{1,47}$, établie par Millero et Hawke [99], soit un $\Delta_rG°$ égal à -8,391 kJ.mol$^{-1}$. C'est à partir d'une corrélation observée entre les constantes de formation des complexes $MHCO_3^+$ et $MCO_3°$, où M = $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Zn^{2+}$ et $Cu^{2+}$, que Millero et Hawke [99], avec les résultats de Bruno et al. [84] obtenus pour $FeCO_3°$, estiment la constante de formation de $FeHCO_3^+$.

Notons que Bruno et al., lors de l'exposé de leurs travaux sur la solubilité de la sidérite [84], doutent de l'existence à 25°C de $FeHCO_3^+$ dans le domaine de pH utilisé, de 6 à 9. Ils considèrent cette espèce incompatible avec leurs résultats.

Les constantes relevées dans le travail de Serebrennikov [100] sont des constantes estimées, aucun détail n'est donné sur leurs origines.

### 4.3.2. Les complexes $FeCO_3°$, $Fe(CO_3)_2^{2-}$ et $FeCO_3OH^-$

Fouillac et Criaud [101] pour l'équilibre à 25°C :

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow FeCO_3°$$

proposent un $\Delta_rG°$ égal à -27 kJ.mol$^{-1}$ (log $\beta_{FeCO3°}$ = 4,73) et un $\Delta_rH°$ égal à -0,293 kJ.mol$^{-1}$, d'où $\Delta_rS°$ = 89,6 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$. La méthode utilisée pour atteindre ces valeurs est identique à celle exposée ci-dessus pour obtenir celles du complexe $FeHCO_3^+$. Turner et al. [102] retiennent ces données pour établir la spéciation du fer dans l'eau de mer.

Les données retenues par Mattigod et Sposito [95] pour les espèces $FeCO_3°$ et $Fe(CO_3)_2^{2-}$, sont obtenues en utilisant la méthode décrite ci-dessus pour estimer la constante de formation de $FeHCO_3^+$. Les données proposées par Bruno et al. [84] pour les espèces $FeCO_3°$ et $Fe(CO_3)_2^{2-}$ sont générées par leur étude

expérimentale sur la solubilité de la sidérite à 25°C.

Millero et Hawke [99] proposent les constantes de formation $\beta_{FeCO3°} = 10^{5,45}$ et $\beta_{Fe(CO3)22-} = 10^{7,17}$. Ces valeurs ont été obtenues à partir des résultats de Bruno et al. [84] en appliquant la méthode utilisée pour atteindre la constante de formation de $FeHCO_3^+$ (voir ci-dessus).

King [98] propose pour $FeCO_3°$, $Fe(CO_3)_2^{2-}$ et $FeCO_3OH^-$ des constantes de formation obtenues par le réexamen des résultats expérimentaux de Bruno et al. [84]. La constante retenue par Langmuir [96] et par Nordstrom et al. [97] serait liée à celle choisie par Fouillac et Criaud [101].

### 4.3.3. Sélection des données thermodynamiques concernant les complexes carbonates du fer (II)

Comme nous pouvons l'observer ci-dessus, il existe trop peu de résultats expérimentaux permettant d'atteindre sans ambiguïté les valeurs des $\Delta_fH°$ ou des S° des diverses espèces carbonatées du fer (II). L'absence de données thermodynamiques validées, liées à la formation de complexes carbonates avec divers cations métalliques (II+) ($Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$ etc.), n'autorise pas la recherche d'éventuelles corrélations entre les données thermodynamiques de ces espèces, pour conforter le choix d'une donnée plutôt que d'une autre pour les complexes carbonatés du fer (II). Il nous est donc difficile d'assurer que la sélection que nous nous proposons de faire soit fiable.

**Pour $FeHCO_3^+$**, nous sélectionnons :

- le $\Delta_fG°$ proposé par Cobble et al. [25] (-8,22 kJ.mol$^{-1}$) équivalent à celui retenu par King [98], qui, combiné avec les $\Delta_fG°$ recommandés par CODATA pour $HCO_3^-$ (Tableau 1) et par nous même pour $Fe^{2+}$ (Tableau 15), génère un $\Delta_fG°_{FeHCO3+}$ égal à -685,60 kJ.mol$^{-1}$;
- le $\Delta_rS°$ estimé par Cobble et al. [25] (39,75 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) ; cette donnée associée avec les S° sélectionnés pour $HCO_3^-$ et $Fe^{2+}$ (Tableaux 1 et 15) permet de calculer pour $FeHCO_3^+$ un S° de 36,55 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ ;
- un $\Delta_fH°$ égal à -776,30 kJ.mol$^{-1}$, obtenu à partir des $\Delta_rG°$ et $\Delta_rS°$ définis ci-dessus associés avec les $\Delta_fH°$ sélectionnés pour $HCO_3^-$ et $Fe^{2+}$ (Tableaux 1 et 15).

Cette sélection implique que nous ne retenons pas, comme King [98], les remarques de Bruno et al. [85] qui mettent en doute l'existence à 25°C de $FeHCO_3^+$.

**Pour $FeCO_3°$**, nous retenons :

- la constante de formation proposée par King [98], log $\beta_{FeCO3°} = 5,69$, qui s'appuie sur les travaux expérimentaux de Bruno et al. [84], soit $\Delta_rG° = -32,479$ kJ.mol$^{-1}$ ;
- l'enthalpie libre de formation $\Delta_fG°$ égale à -650,91 kJ.mol$^{-1}$, obtenue à partir de la valeur de $\Delta_rG°$ déterminée ci-dessus, associée aux enthalpies libres recommandées par CODATA pour $CO_3^{2-}$ (Tableau 1) et par nous même pour $Fe^{2+}$ (Tableau 15) ;
- l'entropie S° égale à -62 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$, calculée à partir de la valeur $\Delta_rS° = 89,6$ J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ proposée par Fouillac et Criaud [94] et des valeurs des S° retenues pour $CO_3^{2}$ et $Fe^{2+}$ (Tableaux 1 et 15) ;
- l'enthalpie de formation $\Delta_fH°$ égale à -770,99 kJ.mol$^{-1}$, calculée à partir des $\Delta_fG°$ et $\Delta_rS°$ précédents et des $\Delta_fH°$ sélectionnés pour $CO_3^{2}$ et $Fe^{2+}$ (Tableaux 1 et 15).

Pour conforter le choix effectué pour $\Delta_rS°$, nous pouvons comparer sa valeur à celles obtenues pour des complexes de même nature. Pour la formation des espèces neutres $CaCO_3°$, $MgCO_3°$, $SrCO_3°$, $BaCO_3°$ en utilisant les données $\Delta_rG$ et $\Delta_rH$ à 25°C fournies par Langmuir [96], nous calculons des valeurs de $\Delta_rS$ situées entre 127 et 95 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$. La valeur sélectionnée est proche de ces valeurs.

**Pour $Fe(CO_3)_2^{2-}$**, nous sélectionnons la constante de formation $\beta_{Fe(CO3)22-}$ obtenue à 25°C par King [98], à partir des résultats de Bruno et al. [84] :

$$Fe^{2+} + 2\ CO_3^{2-} \Leftrightarrow Fe(CO_3)_2^{2-} \text{ avec } \beta_{Fe(CO3)22-} = (Fe(CO_3)_2^{2-})/[(Fe^{2+})\ (CO_3^{2-})^2] = 10^{7,45}$$

soit une enthalpie libre de réaction égale à -42,525 kJ.mol$^{-1}$. Cette valeur associée aux $\Delta_fG°$ sélectionnés pour $CO_3^{2}$ et $Fe^{2+}$ (Tableaux 1 et 15) permet d'atteindre l'enthalpie libre de formation de $Fe(CO_3)_2^{2-}$ ; elle est égale à -1188,86 kJ.mol$^{-1}$.

Certains auteurs [96,102], notant que les ligands oxalates et carbonates présentent des propriétés complexantes analogues, montrent l'existence de corrélations entre les fonctions thermodynamiques des complexes formés par les oxalates et les carbonates avec un grand nombre de cations.

Dans ce cadre, en absence de valeur fournie par la littérature pour l'entropie standard de $Fe(CO_3)_2^{2-}$, nous ferons l'hypothèse que l'écart moyen observé entre les entropies standard

des complexes oxalates des cations métalliques (II+), $MC_2O_4°$ et $M(C_2O_4)_2^{2-}$ (où M = $Mn^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Zn^{2+}$, etc.), est représentatif de celui existant entre les entropies standard de $FeCO_3°$ et $Fe(CO_3)_2^{2-}$ :

$$S°_{MC2O4°} - S°_{M(C2O4)2\,2-} \approx -190\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

Ce calcul a été effectué à partir des S° proposés par les concepteurs de la banque de données du logiciel HSC 4.1. Avec la valeur retenue pour $S°_{FeCO3°}$ (voir ci-dessus), nous obtenons pour $Fe(CO_3)_2^{2-}$ une entropie standard égale à 128 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

A partir des valeurs des $\Delta_f G°$ et S° de $CO_3^{2-}$ (Tableau 1), de $Fe^{2+}$ (Tableau 15) et de $Fe(CO_3)_2^{2-}$ (voir ci-dessus), on peut déterminer l'enthalpie de formation standard de $Fe(CO_3)_2^{2-}$ : $\Delta_f H° = -1384{,}72\ kJ.mol^{-1}$.

Les diverses fonctions thermodynamiques estimées dans ce chapitre sont regroupées dans le tableau 20.

Pour le complexe $FeCO_3OH^-$, en l'absence de données permettant l'évaluation des autres fonctions thermodynamiques, nous ne présentons dans le tableau 20 que l'enthalpie libre de formation obtenue à partir de la constante de formation publiée par King [98] :

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} + OH^- \Leftrightarrow FeCO_3OH^- \text{ avec } \beta_{FeCO3OH-} = (FeCO_3OH^-)/[(Fe^{2+})\,(CO_3^{2-})\,(OH^-)] = 10^{9,97}$$

Bien que l'étude de la solubilité de la rhodocrosite ($MnCO_{3(s)}$) effectuée par Wolfram et Krupp [103] révèle l'existence de l'espèce $MnCO_3OH^-$, il nous semble urgent d'entreprendre des travaux pour confirmer celle de l'espèce $FeCO_3OH^-$ et déterminer sa constante de formation.

L'emploi des fonctions thermodynamiques exposées dans les tableaux 1, 15 et 20 pour les espèces $CO_3^{2-}$, $HCO_3^-$, $Fe^{2+}$ , $FeHCO_3^+$, $FeCO_3°$ et $Fe(CO_3)_2^{2-}$ permet la détermination des constantes de formation des complexes carbonatés en fonction de la température. Les résultats obtenus, à l'aide du logiciel HSC 4.1, sont regroupés dans le tableau 21. ■

## 4.4. Les complexes carbonates du fer (III)

Les données concernant les complexes carbonates du fer (III) sont peu nombreuses. Turner et al. [102] proposent à 25°C pour $FeCO_3^+$ une constante de formation $\beta_{FeCO3+}$ égale à $10^{9,72}$, obtenue à partir de l'existence supposée de corrélations entre les données thermodynamiques des complexes oxalates et carbonates des cations trivalents.

Bruno et al. [70], dans leur étude, publiée en 1992, sur la solubilité de l'hématite à 25°C en milieu bicarbonate, proposaient la formation de deux complexes $FeCO_3OH°$ et $Fe(CO_3)_2^-$. L'existence du complexe mixte neutre $FeCO_3OH°$ a été remise fortement en cause par Hummel [104] grâce à une analyse méticuleuse des résultats présentés par Bruno et al.

A partir de ce travail critique publié en 2000, Bruno et Duro [105] réexploitent les résultats présentés en 1992 et reconnaissent que l'existence du complexe hydroxocarbonate n'est pas prouvée dans les conditions opératoires choisies. Pour la formation du complexe $Fe(CO_3)_2^-$ selon :

$$Fe^{3+} + 2\ CO_3^{2-} \Leftrightarrow Fe(CO_3)_2^-$$
$$\text{avec } \beta_{Fe(CO3)2-} = (Fe(CO_3)_2^-)/[(Fe^{3+})\,(CO_3^{2-})^2]$$

ces mêmes auteurs proposent une valeur de $\beta_{Fe(CO3)2-}$ égale à $10^{19,6}$ compatible avec celle évaluée par Hummel.

## Tableau 20. Données thermodynamiques standard des complexes carbonates du fer (II) et du fer (III)

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $FeHCO_3^{+\cdot}$ | -685,60 | -776,30 | 36,55 |
| $FeCO_3°$ | -650,91 | -770,99 | -62 |
| $Fe(CO_3)_2^{2-}$ | -1188,86 | -1384,72 | 128 |
| $FeCO_3OH^-$ | -832,56 | - | - |
| $FeCO_3^+$ | -599,66 | - | - |
| $Fe(CO_3)_2^-$ | -1183,96 | - | - |

## Tableau 21. Les constantes de formation des complexes carbonates du fer (II) en fonction de la température

| Température °C | log $\beta_{FeHCO3^+}$ | log $\beta_{FeCO3°}$ | log $\beta_{Fe(CO3)_2^{2-}}$ |
|---|---|---|---|
| 25 | 1,44 | 5,69 | 7,45 |
| 50 | 1,49 | 5,66 | 8,30 |
| 75 | 1,55 | 5,71 | 9,21 |
| 100 | 1,60 | 5,83 | 10,17 |
| 125 | 1,65 | 6,01 | 11,16 |
| 150 | 1,70 | 6,23 | 12,18 |

A partir de ces constantes de formation, il est aisé (§ 2) de déterminer les enthalpies libres de formation standard de ces deux complexes en utilisant les $\Delta_f G°$ de CODATA pour $CO_3^{2-}$ (Tableau 1) et de notre propre sélection pour $Fe^{3+}$ (Tableau 15). N'ayant pas d'autres données à notre disposition autorisant l'estimation des autres fonctions thermodynamiques des espèces $FeCO_3^+$ et $Fe(CO_3)_2^-$, nous ne présentons dans le tableau 20 que les enthalpies libres de formation obtenues. ■

# 4.5. Les diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-$CO_2$-$H_2O$

Comme pour le système Fe-$H_2O$ (§ 3.12) les diagrammes d'équilibres E-pH que nous présentons pour le système Fe-$CO_2$-$H_2O$ ont été réalisés à l'aide du logiciel HSC 4.1. Nous avons complété notre base spécifique de données avec les fonctions thermodynamiques $\Delta_f H°$ et S° des espèces du sytème Fe-C-$H_2O$ exposées dans les tableaux 1, 17 et 20. N'ayant pas à notre disposition les $\Delta_f H°$ et S° des espèces $FeCO_3OH^-$, $FeCO_3^+$ et $Fe(CO_3)_2^-$, les diagrammes en fonction de la température ne prennent pas en compte ces espèces.

Nous avons conservé le formalisme adopté précédemment pour l'établissement des diagrammes E-pH d'équilibres, mais en ajoutant un tracé en pointillé vert pour délimiter les domaines de prédominance des espèces $CO_2°$, $HCO_3^-$ et $CO_3^{2-}$. Nous utilisons une concentration totale en fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$. Le logiciel utilisé n'autorise la construction des diagrammes E-pH qu'avec une quantité totale de carbonate ΣC constante ($\Sigma C = CO_2° + HCO_3^- + CO_3^{2-}$), ce qui implique que $pCO_2$ varie en fonction du pH à partir de pH > 6. Les diagrammes E-pH présentés ont été réalisés à 25, 75, 100 et 150°C en absence du système carbonate, et pour des ΣC compris entre $10^{-2}$ et $10^{-4}$ mol.kg$^{-1}$, qui sont les valeurs de ΣC habituellement rencontrées dans les systèmes naturels.

## 4.5.1. Evolution des phases solides

L'examen de l'ensemble des diagrammes E-pH montre que le domaine de stabilité de la sidérite :

- se situe à 25°C dans une étroite zone de pH lorsque $\Sigma C = 10^{-4}$ mol.kg$^{-1}$, qui augmente lorsque ΣC croît (Figures 11 et 12) ;
- diminue (Figures 12 à 14), pour une concentration ΣC donnée, jusqu'à disparaître (Figure 15) lorsque la température du milieu augmente ;
- est borné par ceux du fer et de la magnétite, par celui de l'hydroxyde ferreux lorsque la température est inférieure à 75°C, par celui de la goethite pour des température inférieures à 100°C, par celui de l'hématite au-delà de 100°C et enfin par les ions $Fe^{2+}$.

Les domaines de stabilité obtenus pour la sidérite s'élargissent pour des $pCO_2$ plus élevés que ceux générés par les conditions choisies pour la construction des diagrammes E-pH.

La phase stable des oxydes ferriques évolue avec l'augmentation de la température : la goethite est thermodynamiquement plus stable que l'hématite pour T < 100°C. Pour T > 100°C, c'est l'inverse. Le domaine d'immunité du fer à une température donnée augmente légèrement en présence du système carbonate, mais diminue lorsque la température du milieu augmente. Certaines de ces évolutions ont déjà été commentées plus haut (§ 3.12.1) pour le système Fe-$H_2O$.

## 4.5.2. Evolution des espèces dissoutes

L'analyse de l'ensemble des diagrammes E-pH montre que :

- l'espèce carbonatée prépondérante du fer (II) à 25°C est l'espèce neutre $FeCO_3°$ qui domine les espèces hydroxylées $FeOH^+$ et $Fe(OH)_2°$ lorsque ΣC croît ;
- l'espèce $Fe(CO_3)_2^{2-}$ devient également prépondérante avec l'espèce $FeCO_3°$ lorsque la température du milieu augmente, mais à 150°C les espèces $FeOH^+$ et $Fe(OH)_2°$ retrouvent leur prépondérance par rapport aux espèces carbonatées.

Pour des concentrations ΣC supérieures à $10^{-3}$ mol.kg$^{-1}$, les espèces $Fe(CO_3)_2^{2-}$ et $FeCO_3°$ redeviennent à 150°C prépondérantes vis-à-vis des espèces $FeOH^+$ et $Fe(OH)_2°$. A cette température l'espèce $FeHCO_3^+$ présente un domaine de prédominance pour des ΣC supérieurs à $10^{-1}$ mol.kg$^{-1}$. ■

## 4.6. Conclusion

En dépit de l'incertitude de quelques données sélectionnées, nous proposons un ensemble de fonctions thermodynamiques pour le système Fe-$CO_2$-$H_2O$ en cohérence avec les données recommandées par CODATA et celles de notre propre sélection pour le système Fe-$H_2O$.

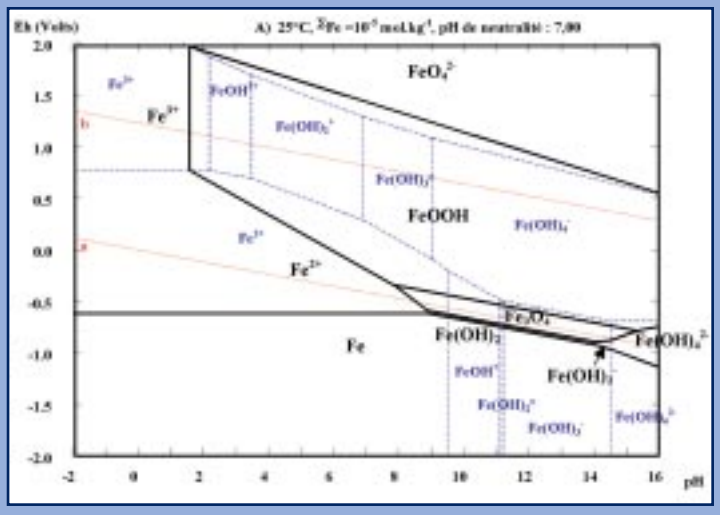
Ce jeu de données nous a permis de tracer les diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-C-$H_2O$ en fonction de la température, entre 25 et 150°C, pour des concentrations totales en carbonate fixées ($\Sigma C = |CO_2°| + |HCO_{3^-}| + |CO_3^{2-}|$).

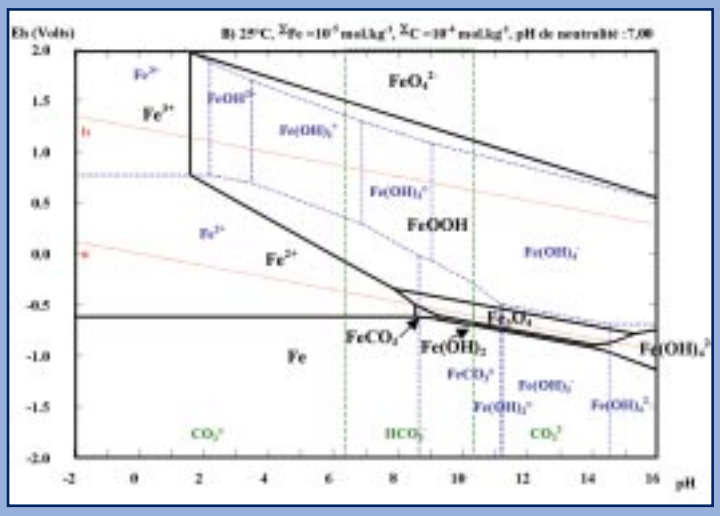
L'examen des diagrammes E-pH établis pour le système Fe-$CO_2$-$H_2O$ avec une concentration totale de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et des concentrations totales en carbonate comprises entre $10^{-2}$ et $10^{-4}$ mol.kg$^{-1}$, indique que si le domaine de stabilité de la sidérite croît à une température fixée avec l'augmentation de la concentration totale en carbonate $\Sigma C$ en solution, celui-ci se rétrécit avec l'élévation de la température du milieu pour une concentration totale en carbonate $\Sigma C$ imposée. ■

Figure 11.

**Diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes Fe-$H_2O$ (A) et Fe-$CO_2$-$H_2O$ (B) à 25°C pour des concentrations totales de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et de carbonate de $10^{-4}$ mol.kg$^{-1}$**

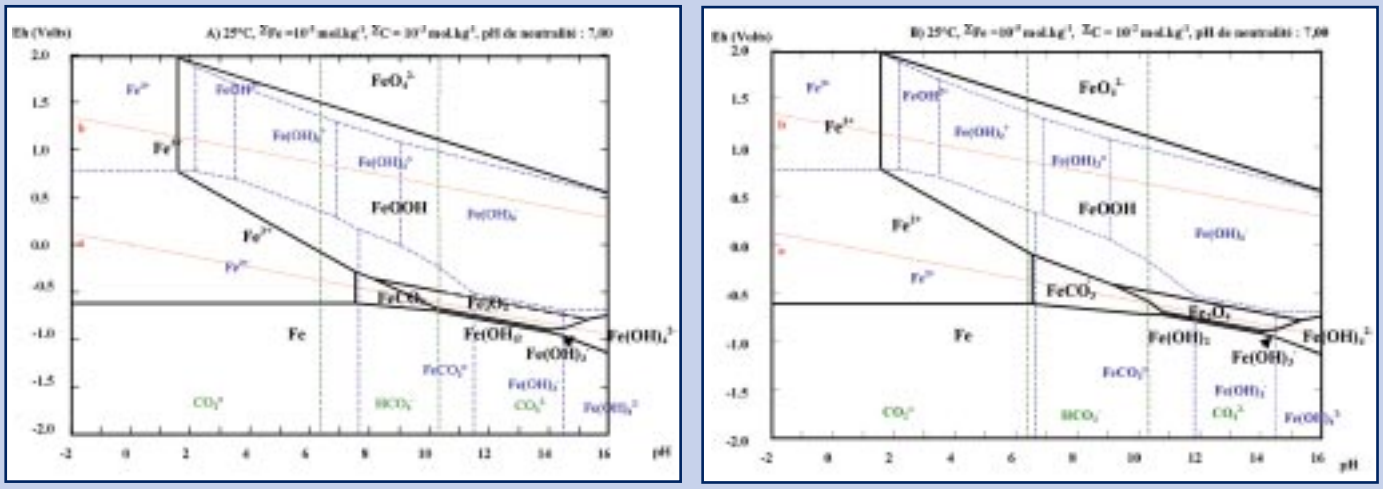
Phases solides prises en compte : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ et $FeCO_3$



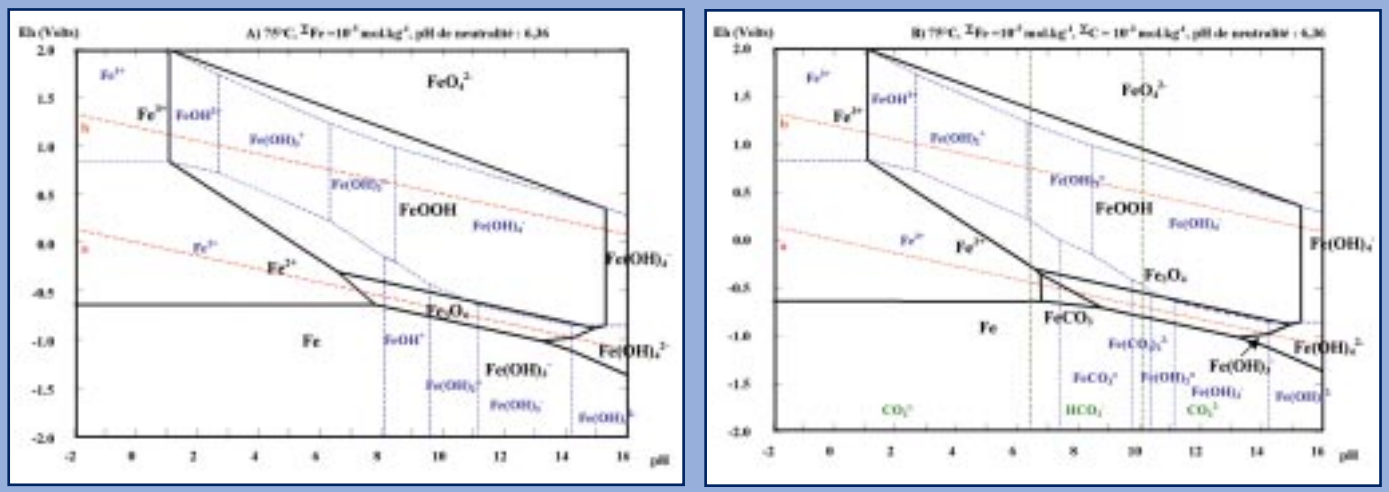
## Figure 12.

**Diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-$CO_2$-$H_2O$ à 25 °C pour des concentrations totales de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et de carbonate $10^{-3}$(A) et $10^{-2}$ mol.kg$^{-1}$(B)** Phases solides prises en compte : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ et $FeCO_3$



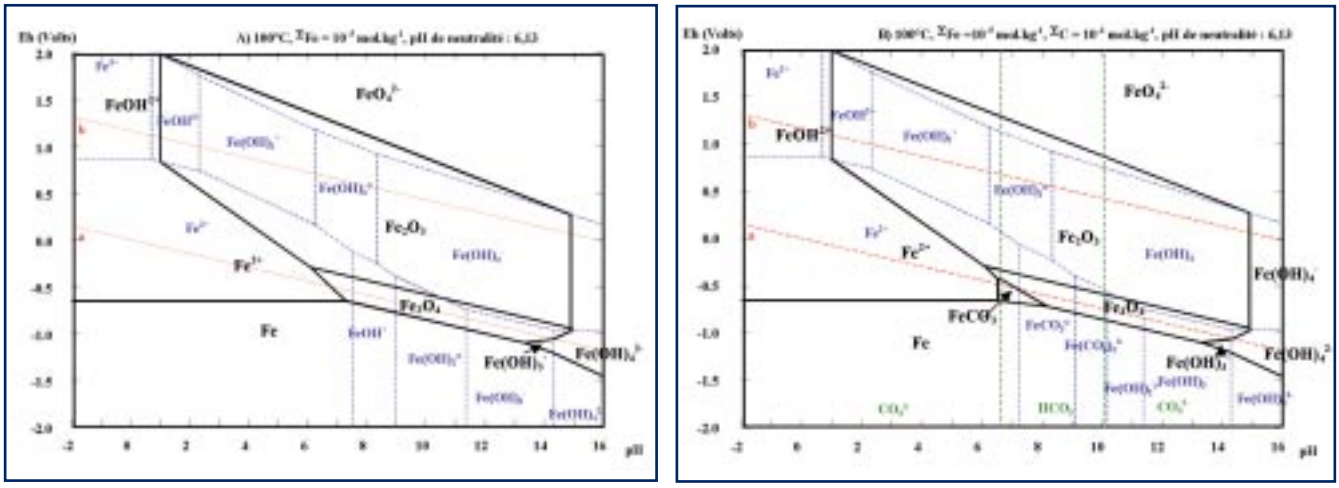

## Figure 13.

**Diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes Fe-$H_2O$ et Fe-$CO_2$-$H_2O$ à 75 °C pour des concentrations totales de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et de carbonate $10^{-3}$ mol.kg$^{-1}$** Phases solides prises en compte : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ et $FeCO_3$



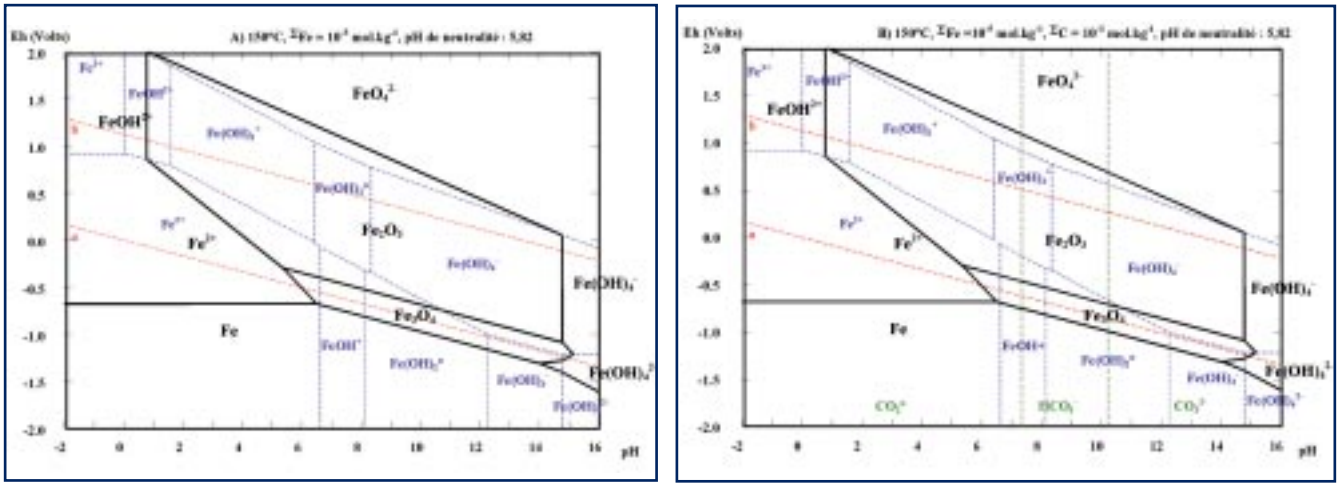
## Figure 14.

**Diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes Fe-$H_2O$ et Fe-$CO_2$-$H_2O$ à 100 °C pour des concentrations totales de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et de carbonate $10^{-3}$ mol.kg$^{-1}$** Phases solides prises en compte : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ et $FeCO_3$




## Figure 15.

**Diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes Fe-$H_2O$ et Fe-$CO_2$-$H_2O$ à 150 °C pour des concentrations totales de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et de carbonate $10^{-3}$ mol.kg$^{-1}$** Phases solides prises en compte : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ et $FeCO_3$



# 5. Données thermodynamiques concernant le système Fe-S-$H_2O$

## 5.1. Généralités

Le soufre est connu et utilisé depuis la haute antiquité. Il se rencontre dans la nature à l'état libre et sous la forme de sulfures ou sulfates. Il possède la configuration électronique [Ne] $3s^2$ $3p^4$ ; en rapport avec cette structure électronique il se présente à l'état solide sous une forme moléculaire cyclique de huit atomes $S_8$. Il offre deux principales variétés cristallines, $S_\alpha$ et $S_\beta$. La forme orthorhombique $S_\alpha$ est stable jusqu'à 95,6 °C, elle se transforme au-delà de cette température en soufre monoclinique $S_\beta$ qui fond à 119 °C. Avec l'élévation de la température, les molécules cycliques s'ouvrent et s'unissent pour former de longues chaînes $S_n$.

Les principaux sulfures métalliques naturels sont la pyrite $FeS_{2(s)}$, la blende $ZnS_{2(s)}$, la chalcopyrite $CuFeS_{2(s)}$ et la galène $PbS_{(s)}$. La pyrite, le plus abondant des sulfures métalliques, associée à d'autres minéraux, est présente dans de nombreux sites géologiques. Elle est la source de la présence d'acide sulfurique dans les eaux de drainage de certaines mines. Les sulfates naturels les plus répandus sont les sulfates de calcium anhydre $CaSO_{4(s}$ ou gypse $CaSO_4,2H_2O_{(s)}$, de baryum $BaSO_{4(s)}$, de strontium $SrSO_{4(s)}$, de magnésium $MgSO_4,H_2O_{(s)}$ et de plomb $PbSO_{4(s)}$.

© BRGM - Robert Vernet

▷ *La chalcopyrite, cristaux sur quartz*

En solution aqueuse, le soufre, présentant des degrés d'oxydation divers allant de II- à VII+, donne de très nombreux composés, dont les stabilités thermodynamiques varient. Les composés thermodynamiquement stables sont les sulfures (II-), le soufre (0) et les sulfates (VI+). Les composés métastables sont les thiosulfates ou hyposulfites (II+), les dithionites ou hydrosulfites (III+), les sulfites (IV+), les persulfates (VII+) et les thionates (II+ à V+). A l'équilibre, on ne devrait donc obtenir qu'une solution contenant des sulfures et des sulfates. Dans un article de 1992 [106], M. Pourbaix et A. Pourbaix, pour établir les diagrammes E-pH du système S-$H_2O$, retiennent 96 réactions où interviennent 35 composés du soufre.

L'hydrogène sulfuré $H_2S_{(g)}$ est soluble dans l'eau (2,6 litres par litre d'eau à 20°C). En solution, il se comporte comme un diacide faible. L'hydrogène sulfuré est un puissant réducteur. En milieu aqueux, les sulfures peuvent être oxydés à l'état de soufre par les ions ferriques, chromates et permanganates, en sulfates par des oxydants énergiques.

L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ est réducteur, il s'oxyde en tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ en milieu peu acide, en sulfate en milieu alcalin. Les dithionites $H_2S_2O_4°$, $HS_2O_4^-$ et $S_2O_4^{2-}$ sont des réducteurs forts, peu stables en milieu aqueux.

Le gaz sulfureux $SO_{2(g)}$ se dissout dans l'eau (36,2 litres par litre d'eau à 20°C). Ces solutions aqueuses sont acides par la formation d'acide sulfureux $H_2SO_3$. Les sulfites $SO_3^{2-}$ sont réducteurs en donnant des dithionates $S_4O_6^{2-}$ et/ou des sulfates $SO_4^{2-}$ ; ils s'oxydent à l'air. Les sulfites peuvent être réduits en dithionites. Les sulfates sont des espèces stables qui ne peuvent être oxydées en persulfates $S_2O_8^{2-}$ que par électrolyse. L'acide sulfurique est un diacide fort, caractère assuré surtout par sa première acidité.

Les thionates, composés condensés, répondent à la formule générale $S_mO_6^{2-}$, où m prend des valeurs comprises entre 2 et 6. Ils sont obtenus par oxydation des espèces citées précédemment. Pour obtenir plus de détails sur les réactions d'oxydation des composés du soufre, on pourra consulter l'ouvrage de G. Charlot [49].

Dans ce qui suit, nous exposerons les données thermodynamiques collectées concernant les systèmes S-$H_2O$ et Fe-S-$H_2O$, la sélection opérée et, à partir du jeu de données sélectionné, les diagrammes E-pH d'équilibres obtenus en fonction de la température pour ces systèmes. La recherche bibliographique entreprise couvre principalement les cinq dernières décennies. ■

## 5.2. Analyse et sélection des données thermodynamiques du système S-$H_2O$

### 5.2.1. Les données thermodynamiques validées disponibles pour le système S-$H_2O$

Parmi les valeurs recommandées par CODATA (Tableau 1) certaines, que nous retenons, concernent quelques composés du soufre. D'autres bases de données plus ou moins récentes [10,14,33,31,51,54,107] proposent, le plus souvent, pour les mêmes composés des fonctions thermodynamiques identiques ou proches de celles recommandées par CODATA.

### 5.2.2. Le système des sulfures (S (II-))

Une eau en contact avec une atmosphère « infinie » d'hydrogène sulfuré à la pression $P_{H2S}$ dissout une partie de ce gaz. Il s'établit un équilibre entre le gaz et sa forme dissoute :

$$H_2S_{(g)} \Leftrightarrow H_2S° \quad \text{avec } \alpha = (H_2S°)/P_{H2S}$$

La première constante de dissociation de l'acide sulfhydrique formé est donnée par :

$$H_2S° \Leftrightarrow H^+ + HS^- \quad \text{avec } K_1 = (H^+)\,(HS^-)/(H_2S°)$$

la seconde par :

$$HS^- \Leftrightarrow H^+ + S^{2-} \quad \text{avec } K_2 = (H^+)\,(S^{2-})/(HS^-)$$

L'espèce $S^{2-}$ n'est présente en solution aqueuse de manière significative qu'en milieu très alcalin, ce qui rend délicate la détermination expérimentale de la constante de dissociation $K_2$.

Les valeurs de la constante $K_2$ proposées par la littérature [108-116] présentent une dispersion importante ; elles se situent entre $10^{-13}$ et $10^{-19}$. L'argumentaire développé par Myers [116], élaboré à partir d'une analyse critique des travaux publiés sur le sujet, qui aboutit à recommander à 25°C : $\log K_2 = -19 \pm 2$, nous apparaît trop spéculatif pour être retenu.

Divers travaux expérimentaux récents, conduits avec des techniques variées, montrent, sans ambiguïté nous semble-t-il, que $K_2$ est proche de $10^{-17}$. Parmi les valeurs proposées, nous retenons celle déterminée à 25°C par Licht et al. [114] : $\log K_2 = -17{,}1 \pm 0{,}3$. Ce résultat nous permet de déterminer l'enthalpie libre de réaction de $HS^- \Leftrightarrow H^+ + S^{2-}$ qui, combinée avec les $\Delta_f G°$ de $HS^-$ et $H^+$ (Tableau 1), nous donne l'enthalpie libre de formation de $S^{2-}$ à 25°C : $\Delta_f G°_{S2-} = 109{,}850$ kJ.mol$^{-1}$.

L'entropie de réaction, $\Delta_r S° = S°_{S2-} - (S°_{H+} + S°_{HS-})$, de la seconde réaction de dissociation de $H_2S°$ est obtenue à partir des S° recommandés par CODATA pour $HS^-$ et $H^+$ (Tableau 1) et par Wagman et al. [10] pour $S^{2-}$ (–14,6 J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$). Connaissant $\Delta_r G°$ et $\Delta_r S°$, il est aisé d'atteindre $\Delta_f H°$, puis de déterminer (§ 2) l'enthalpie standard de formation de $S^{2-}$, $\Delta_f H°_{S2-} = 56{,}977$ kJ.mol$^{-1}$.

La valeur obtenue pour $\Delta_f G°_{S2-}$ est significativement différente de celle utilisée en 1992 par Pourbaix et Pourbaix [106] ($\Delta_f G°_{S2-} = 91{,}872$ kJ.mol$^{-1}$) pour établir les diagrammes E-pH du système S-$H_2O$ en fonction de la température.

L'utilisation de ces valeurs très distinctes génèreront naturellement (§ 2) :

- pour les systèmes électrochimiques où l'espèce $S^{2-}$ intervient, des potentiels normaux différents ;
- pour un sulfure métallique donné, des produits de solubilité différenciés s'ils sont déterminés à partir de l'équilibre $MS_{(s)} \Leftrightarrow M^{2+} + S^{2-}$.

Les valeurs des fonctions thermodynamiques standard obtenues pour l'ion $S^{2-}$ sont regroupées dans le tableau 28. Avec ces données et celles recommandées par CODATA nous pouvons estimer les valeurs de la constante a et des constantes de dissociation $K_1$ et $K_2$ de l'acide sulfhydrique en fonction de la température. Les résultats obtenus à l'aide du logiciel HSC 4.1 sont exposés dans le tableau 22.

## Tableau 22. Les constantes d'équilibre du système $H_2S_{(g)}/H_2S°/HS^-/S^{2-}$ en fonction de la température

$$H_2S_{(g)} \Leftrightarrow H_2S° \quad \text{avec } \alpha = (H_2S°)/P_{H2S}$$
$$H_2S° \Leftrightarrow H^+ + HS^- \quad \text{avec } K_1 = (H^+)\,(HS^-)/(H_2S°)$$
$$HS^- \Leftrightarrow H^+ + S^{2-} \quad \text{avec } K_2 = (H^+)\,(S^{2-})/(HS^-)$$

| Température °C | log α | log $K_1$ | log $K_2$ |
|---|---|---|---|
| 25 | -1,02 | -6,99 | -17,10 |
| 50 | -1,23 | -6,74 | -16,12 |
| 75 | -1,36 | -6,60 | -15,31 |
| 100 | -1,44 | -6,55 | -14,64 |
| 125 | -1,49 | -6,56 | -14,09 |
| 150 | -1,50 | -6,62 | -13,64 |

### 5.2.3. Le système des polysulfures $S_n^{2-}$ (S (I- à I/3-))

Les ions polysulfures $S_n^{2-}$, avec n compris entre 2 et 6, qui se forment selon des réactions du type suivant :

$$(n-1)/8\ S_8 + HS^- \Leftrightarrow S_n^{2-} + H^+$$

sont des espèces qui peuvent jouer un rôle important dans les eaux naturelles pour la formation, par exemple, de la pyrite [117]. Des divers travaux existants [118-121], nous sélectionnons (Tableau 23) les constantes de formation déterminées ou retenues par Boulègue et Michard à 25°C [121] que nous complétons par un résultat obtenu par Giggenbach [120].

Ces constantes de formation nous permettent d'estimer les $\Delta_r G$ des réactions de formation des polysulfures. La combinaison de ces $\Delta_r G$ avec les $\Delta_f G°_S$, $\Delta_f G°_{H+}$ et $\Delta_f G°_{HS-}$ (Tableau 1) nous donnent accès aux $\Delta_f G°$ des divers polysulfures. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 28. Certaines de ces valeurs peuvent être significativement différentes de celles proposées par Wagman et al. [10], ou par Shock et al. [7], dont nous ignorons l'origine.

Nous sélectionnons, pour les polysulfures $S_2^{2-}$ à $S_5^{2-}$, en l'absence d'autres données, les entropies standard publiées par Shock et al. [7] (Tableau 28). Pour $S_6^{2-}$ nous prenons la valeur, $S° = 177,5\ J.K^{-1}.mol^{-1}$, obtenue par extrapolation, à n = 6, de la relation quasi linéaire observée pour $S°_{Sn2-} = f(n)$. Ces valeurs combinées aux entropies standard de $S_{(s)}$, $HS^-$ et $H^+$ (Tableau 1) autorisent l'estimation des divers $\Delta_r S$ des réactions de formation des polysulfures.

L'association des $\Delta_r G$ et $\Delta_r S$ définis ci-dessus permet d'atteindre dans un premier temps les enthalpies de réaction $\Delta_r H°$, puis, à partir des $\Delta_f H°$ de $S_{(s)}$, $HS^-$ et $H^+$ (Tableau 1), les enthalpies de formation standard $\Delta_f H°$ des polysulfures. Les valeurs obtenues sont exposées dans le tableau 28.

## Tableau 23. Constantes de formation à 25°C des polysulfures $S_n^{2-}$

| Equilibres | $pK_n$ | Origines |
|---|---|---|
| $1/8\ S_8 + HS^- \Leftrightarrow S_2^{2-} + H^+$ | $pK_{n=2} = 12,68$ | [120] |
| $2/8\ S_8 + HS^- \Leftrightarrow S_3^{2-} + H^+$ | $pK_{n=3} = 12,50$ | [121] |
| $3/8\ S_8 + HS^- \Leftrightarrow S_4^{2-} + H^+$ | $pK_{n=4} = 9,52$ | [121] |
| $4/8\ S_8 + HS^- \Leftrightarrow S_5^{2-} + H^+$ | $pK_{n=5} = 9,41$ | [121] |
| $5/8\ S_8 + HS^- \Leftrightarrow S_6^{2-} + H^+$ | $pK_{n=6} = 9,62$ | [121] |

### 5.2.4. Le système des thiosulfates (S (II+))

Les résultats expérimentaux publiés sur le système des thiosulfates sont, à notre connaissance, peu nombreux. Dans son atlas de 1963 Pourbaix [1] utilisait pour $S_2O_3^{2-}$ un $\Delta_f G°$ égal à -523,2 $kJ.mol^{-1}$ sélectionné en 1952 par le NBS [14]. En 1992 [106], il retient une valeur égale à $-522,577\ kJ.mol^{-1}$, extraite de la sélection effectuée par Wagman et al. [10].

Cobble et al. [122] proposent pour $S_2O_3^{2-}$, $\Delta_f G° = -544,34\ kJ.mol^{-1}$. Cette valeur est obtenue en révisant les résultats expérimentaux anciens de trois études sur :

- la chaleur d'oxydation de $S_2O_3^{2-}$ par le brome :

$$S_2O_3^{2-} + 4\ Br_2° + 5\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow SO_4^{2-} + 8\ Br^- + 10\ H^+$$

- le comportement de $Ag_2S_{(s)}$, entre 25 et 195°C, dans des solutions de sulfites, à partir de l'équilibre :

$$2\ Ag_{(s)} + S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow Ag_2S_{(s)} + SO_3^{2-}$$

- la solubilité de $CaSO_3,0,5H_2O_{(s)}$ en présence ou non de soufre dans l'eau pure :

$$CaSO_3,0,5H_2O_{(s)} \Leftrightarrow Ca^{2+} + SO_3^{2-} + 0,5\ H_2O_{(l)}$$
$$CaSO_3,0,5H_2O_{(s)} + 1/8\ S_8 \Leftrightarrow Ca^{2+} + S_2O_3^{2-} + 0,5\ H_2O_{(l)}$$

qui aboutit en combinant ces deux réactions à étudier la réaction $SO_3^{2-} + 1/8\ S_8 \Leftrightarrow S_2O_3^{2-}$.

Ayant relevé une erreur de calcul sur la détermination de l'enthalpie de formation de $S_2O_3^{2-}$ à partir de la première réaction étudiée par Cobble et al., et une utilisation dans l'analyse des deux autres réactions de fonctions thermodynamiques pour $SO_3^{2-}$ que nous ne retenons pas, comme nous le verrons par la suite, nous rejetons les valeurs proposées par Cobble et al.

Pour $S_2O_3^{2-}$, nous avons noté une incompatibilité entre les valeurs $\Delta_fG°$ (-522,5 kJ.mol$^{-1}$) et $\Delta_fH°$ (-648,5 kJ.mol$^{-1}$), pour le S° donné (67,0 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$), retenues par Wagman et al. [10], et utilisées par Shock et al. [7]. Cette situation est très probablement le résultat d'une erreur de transcription de la valeur de $\Delta_fH°$ (-652,286 kJ.mol$^{-1}$) publiée en 1968 par le NBS [9]. Notons que la valeur de $\Delta_fH°$ publiée dans le Handbook of Chemistry and Physics, version 1998-1999, est corrigée [123].

Nous retenons pour $S_2O_3^{2-}$ les valeurs de $\Delta_fH°$ et S° égales respectivement à -652,286 kJ.mol$^{-1}$ et à 67,0 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$. Avec ces valeurs et celles des entropies standard des éléments $S_{(s)}$, $H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ de CODATA (Tableau 1), nous calculons, à partir de la réaction de formation :

$$2/8\ S_8 + 1,5\ O_{2(g)} + H_{2(g)} \Leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 2\ H^+$$

l'enthalpie libre de formation standard de $S_2O_3^{2-}$ (-522,436 kJ.mol$^{-1}$). Les fonctions thermodynamiques sélectionnées pour $S_2O_3^{2-}$ sont regroupées dans le tableau 28.

Les données expérimentales sur la dissociation de l'acide thiosulfurique sont extrêmement limitées. Nous retenons les valeurs des deux constantes de dissociation de l'acide thiosulfurique estimées à 25 °C et dilution infinie par Page [124] :

$$H_2S_2O_3° \Leftrightarrow HS_2O_3^- + H^+$$
$$\text{avec } K_1 = (HS_2O_3^-)\ (H^+)/(H_2S_2O_3°) = 0,25$$

$$HS_2O_3^- \Leftrightarrow S_2O_3^{-2} + H^+$$
$$\text{avec } K_2 = (S_2O_3^{-2})\ (H^+)/(HS_2O_3^-) = 0,019$$

A partir de la relation -2,303 RT log K = $\Delta_fG°$, en utilisant ces constantes de dissociation et les valeurs de $\Delta_fG°$ sélectionnées pour $H^+$ et $S_2O_3^{2-}$ (Tableaux 1 et 28), on peut calculer successivement les $\Delta_fG°$ de $HS_2O_3^-$ et $H_2S_2O_3°$.

La détermination des entropies de réaction $\Delta_rS°$ des équilibres exposées ci-dessus peut être obtenue à partir des valeurs des entropies standard de formation de $HS_2O_3^-$ et $H_2S_2O_3°$ proposées par Shock et al. [17] (Tableau 28) et celle de $S_2O_3^{2-}$ que nous avons sélectionnée (Tableau 28). Les entropies standard fournies par Shock et al. sont estimées à partir de corrélations observées entre les S° et Cp° et les volumes molaires d'ions de mêmes charges.

Connaissant les $\Delta_fG°$ et $\Delta_rS°$, il est aisé d'atteindre les $\Delta_fH°$, puis les enthalpies de formation standard de $HS_2O_3^-$ et $H_2S_2O_3°$. Le jeu de fonctions thermodynamiques sélectionné pour les thiosulfates est exposé dans le tableau 28. Les constantes de dissociation $K_1$ et $K_2$ de l'acide thiosulfurique en fonction de la température sont présentées dans le tableau 24 ; elles ont été calculées à l'aide du logiciel HSC 4.1.

## Tableau 24. Les constantes d'équilibre du système $H_2S_2O_3°/HS_2O_3^-/S_2O_3^{2-}$ en fonction de la température

$$H_2S_2O_3° \Leftrightarrow HS_2O_3^- + H^+ \quad \text{avec } K_1 = (HS_2O_3^-)\ (H^+)/(H_2S_2O_3°)$$
$$HS_2O_3^- \Leftrightarrow S_2O_3^{2-} + H^+ \quad \text{avec } K_2 = (S_2O_3^{2-})\ (H^+)/(HS_2O_3^-)$$

| Température °C | $pK_1$ | $pK_2$ |
|---|---|---|
| 25 | 0,600 | 1,720 |
| 50 | 0,814 | 1,871 |
| 75 | 1,025 | 2,064 |
| 100 | 1,230 | 2,284 |
| 125 | 1,433 | 2,525 |
| 150 | 1,636 | 2,783 |

### 5.2.5. Le système des dithionites (S (III+))

L'acide dithioneux, $H_2S_2O_4°$, est un acide fort, dont les constantes de dissociation, d'après G. Charlot [49], prennent les valeurs qui suivent :

$$H_2S_2O_4° \Leftrightarrow H^+ + HS_2O_4^-$$
$$\text{avec } K_1 = (H^+)\,(HS_2O_4^-)/(H_2S_2O_4°) = 10^{-0,3}$$

$$HS_2O_4^- \Leftrightarrow H^+ + S_2O_4^{2-}$$
$$\text{avec } K_2 = (H^+)\,(S_2O_4^{2-})/(HS_2O_4^-) = 10^{-2,5}$$

Ces valeurs sont compatibles avec les enthalpies libres standard retenues par Wagman et al. [10] pour les trois espèces dithionites. Si pour l'espèce $S_2O_4^{2-}$ ces auteurs donnent un ensemble cohérent de fonctions thermodynamiques ($\Delta_fG°$, $\Delta_fH°$ et S° ), ils ne proposent pour les espèces $H_2S_2O_4°$ et $HS_2O_4^-$ que les $\Delta_fG°$.

Shock et al. [17] reprennent les données de Wagman et al., qu'ils complètent à partir de l'estimation des S° des espèces $H_2S_2O_4°$ et $HS_2O_4^-$. Ils proposent également des Cp° pour chacune des espèces dithionites qu'ils obtiennent, comme pour les S°, à partir de corrélations obtenues entre le volume molaire, l'entropie et la capacité calorifique d'espèces proches des dithionites. Nous sélectionnons l'ensemble de ces fonctions thermodynamiques (Tableau 28) pour le système des dithionites. Avec ce jeu de données, à l'aide du logiciel HSC 4.1, nous avons déterminé en fonction de la température les constantes de dissociation $K_1$ et $K_2$ de l'acide dithioneux. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau 25.

### 5.2.6. Le système des sulfites et pyrosulfites (S (IV+)

Les fonctions thermodynamiques retenues pour l'anhydride sulfureux gazeux, $SO_{2(g)}$, sont celles déjà exposées dans le tableau 1. Une des sources de données thermodynamiques la plus souvent citée pour les espèces $SO_2°$, $H_2SO_3°$, $HSO_3^-$ et $SO_3^{2-}$ est celle de Wagman et al. [10] établie pour le NBS en 1982. Les données proposées par Shock et al. [17] pour les mêmes espèces sont en partie extraites de l'ensemble de Wagman et al.

Goldberg et Parker [125] ont publié en 1985 un jeu de fonctions thermodynamiques concernant les espèces du système $SO_2$-$H_2O$ ($SO_2°$, $H_2SO_3°$, $HSO_3^-$, $SO_3^{2-}$ et $S_2O_5^{2-}$). Les données proposées par ces auteurs sont cohérentes entre elles et avec celles de CODATA [2]. Elles résultent d'une analyse d'un nombre relativement grand de travaux sur le système $SO_2$-$H_2O$. Ce travail n'inclut pas les données proposées par Cobble et al. [122] pour $S_2O_3^{2-}$ (§ 5.3.3.).

Comme pour l'acide thiosulfurique, les résultats expérimentaux sur l'acide sulfureux sont rares. Pour la première réaction de dissociation de l'acide sulfureux, $H_2SO_3° \Leftrightarrow HSO_3^- + H^+$, Goldberg et Parker retiennent la constante $K_1 = 0,0139 \pm 0,002$ ($pK_1 = 1,86$) déterminée à 25°C et dilution infinie par Huss et Eckert [126]. Les fonctions thermodynamiques proposées par Goldberg et Parker pour les espèces participant à la première réaction de dissociation de l'acide sulfureux, sont compatibles avec l'équation obtenue par Barbero et al. [127], qui donne l'évolution de $\log K_1$ en fonction de la température :

$$\log K_1 = 22,771 + 2776/T - 8,058 \log T - \log Kw_T$$

où $Kw_T$ est la constante de dissociation de l'eau à la température T.

Pour la seconde réaction de dissociation, $HSO_3^- \Leftrightarrow SO_3^{2-} + H^+$, ils prennent à 25°C pour $K_2$ une valeur " ajustée " égale à $6,72.10^{-8}$ ($pK_2 = 7,17$), valeur proche de celle couramment acceptée ($pK_2 = 7,2$) [123].

Malgré les résultats récents d'un travail expérimental [128], soigneusement mené nous semble-t-il, qui aboutit à des valeurs de $pK_1$ et $pK_2$, respectivement égales à 1,88 et 7,26, un peu différentes de celles retenues par Goldberg et Parker, nous sélectionnons l'ensemble des fonctions thermodynamiques proposées par ces derniers. Elles sont exposées dans le tableau 28. Certaines de ces fonctions présentent des différences plus ou moins notables par rapport à celles proposées par Wagman et al. [10] ou par Shock et al. [17]. Notons que les fonctions thermodynamiques concernant l'acide sulfureux, $H_2SO_3°$ ou $SO_2°$ monohydraté, sont considérées égales à la somme de celles de l'anhydride sulfureux dissous et de l'eau [129].

## Tableau 25. Les constantes d'équilibre du système $H_2S_2O_4°/HS_2O_4^-/S_2O_4^{2-}$ en fonction de la température

$$H_2S_2O_4° \Leftrightarrow HS_2O_4^- + H^+ \quad \text{avec } K_1 = (HS_2O_4^-)\,(H^+)/(H_2S_2O_4°)$$
$$HS_2O_4^- \Leftrightarrow S_2O_4^{2-} + H^+ \quad \text{avec } K_2 = (S_2O_4^{2-})\,(H^+)/(HS_2O_4^-)$$

| Température °C | $pK_1$ | $pK_2$ |
|---|---|---|
| 25 | 0,39 | 2,44 |
| 50 | 0,62 | 2,53 |
| 75 | 0,84 | 2,68 |
| 100 | 1,06 | 2,87 |
| 125 | 1,27 | 3,08 |
| 150 | 1,48 | 3,31 |

## Tableau 26. Les constantes d'équilibre du système $H_2SO_3°/HSO_3^-/SO_3^{2-}$ en fonction de la température

$$H_2SO_3° \Leftrightarrow HSO_3^- + H^+ \quad \text{avec } K_1 = (HSO_3^-)\,(H^+)/(H_2SO_3°)$$
$$HSO_3^- \Leftrightarrow SO_3^{2-} + H^+ \quad \text{avec } K_2 = (SO_3^{2-})\,(H^+)/(HSO_3^-)$$

| Température °C | $pK_1$ | $pK_2$ |
|---|---|---|
| 25 | 1,86 | 7,17 |
| 50 | 2,17 | 7,27 |
| 75 | 2,55 | 7,41 |
| 100 | 3,00 | 7,60 |
| 125 | 3,50 | 7,82 |
| 150 | 4,04 | 8,06 |

## Tableau 27. Les constantes d'équilibre du système $H_2SO_4°/HSO_4^-/SO_4^{2-}$ en fonction de la température

$$H_2SO_4° \Leftrightarrow HSO_4^- + H^+ \quad \text{avec } K_1 = (HSO_4^-)\,(H^+)/(H_2SO_4°)$$
$$HSO_4^- \Leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+ \quad \text{avec } K_2 = (SO_4^{2-})\,|H^+|\,/(HSO_4^-)$$

| Température °C | $pK_1$ | $pK_2$ |
|---|---|---|
| 25 | -1,91 | 1,98 |
| 50 | -2,25 | 2,33 |
| 75 | -2,60 | 2,70 |
| 100 | -2,96 | 3,08 |
| 125 | -3,32 | 3,46 |
| 150 | -3,69 | 3,84 |

Les constantes de dissociation $K_1$ et $K_2$ de l'acide sulfureux en fonction de la température sont présentées dans le tableau 26 ; elles ont été déterminées à l'aide du logiciel HSC 4.1.

Les fonctions thermodynamiques standard proposées par Goldberg et Parker pour $S_2O_5^{2-}$ sont liées aux travaux de Connick et al. [130] sur la formation des pyrosulfites à partir des bisulfites ($\Delta_fG° = 8,53\pm0,80$ kJ.mol$^{-1}$ et $\Delta_fH° = -4,6\pm4,0$ kJ.mol$^{-1}$) :

$$2\,HSO_3^- \Leftrightarrow S_2O_5^{2-} + H_2O_{(l)}$$
avec $K = 0,032\pm0,01$ à 25 °C

La combinaison de ces résultats avec les données retenues pour $HSO_3^-$ génère les fonctions thermodynamiques de $S_2O_5^{2-}$ exposées dans le tableau 28. Ces données se différencient significativement de celles proposées par Shock et al. [17].

### 5.2.7. Le système des sulfates (S (VI+))

Les valeurs retenues pour $HSO_4^-$ et $SO_4^{2-}$ sont celles de CODATA (Tableau 1). Avec les $\Delta_fG°$ de ces espèces on peut atteindre sans difficulté la valeur de la seconde constante de dissociation de l'acide sulfurique ($HSO_4^- \Leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$), $K_2 = 0,0105$. Notons, malgré tout, que cette valeur est proche, mais différente, de la valeur 0,0102 généralement reconnue, ou encore récemment déterminée [131].

Pour $H_2SO_4°$ nous retenons les fonctions thermodynamiques $\Delta_fH°$ et S° de Wagman et al. [10] (Tableau 28). Ces valeurs combinées aux entropies standard des éléments $S_{(s)}$, $H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ de CODATA (Tableau 1), nous permettent de déterminer (Tableau 28) le $\Delta_fG°$ de $H_2SO_4°$, à partir de la réaction de formation :

$$1/8\,S_8 + 2\,O_{2(g)} + H_{2(g)} \Leftrightarrow H_2SO_4°$$

Pour compléter notre sélection de fonctions thermodynamiques consacrée aux espèces du soufre en solution aqueuse, nous retenons (Tableau 28) les fonctions proposées par Shock et al. [17] pour les espèces persulfates $S_2O_8^{2-}$ et dithionates $S_2O_6^{2-}$. Les constantes de dissociation $K_1$ et $K_2$ de l'acide sulfurique en fonction de la température sont présentées dans le tableau 27 ; elles ont été déterminées à l'aide du logiciel HSC 4.1. ■

## Tableau 28. Fonctions thermodynamiques standard sélectionnées pour diverses espèces appartenant au système S-$H_2O$

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $S_{(s)}$ (rhomb) | 0 | 0 | 32,054 |
| $H_2S_{(g)}$ | -33,44 | -20,60 | 205,81 |
| $H_2S°$ | -27,6 | -38,6 | 126 |
| $HS^-$ | 12,2 | -16,3 | 67 |
| $S^{2-}$ | 109,85 | 56,977 | -14,6 |
| $S_2^{2-}$ | 84,620 | 35,041 | 28,45 |
| $S_3^{2-}$ | 83,593 | 45,225 | 66,11 |
| $S_4^{2-}$ | 66,583 | 39,306 | 103,34 |
| $S_5^{2-}$ | 65,955 | 37,632 | 140,58 |
| $S_6^{2-}$ | 67,154 | 62,000 | 177,5 |
| $H_2S_2O_3$ | -535,679 | -629,369 | 188,28 |
| $HS_2O_3^-$ | -532,254 | -644,033 | 127,61 |
| $S_2O_3^{2-}$ | -522,436 | -652,286 | 67,0 |
| $H_2S_2O_4$ | -616,72 | -733,46 | 213,38 |
| $HS_2O_4^-$ | -614,63 | -749,35 | 152,72 |
| $S_2O_4^{2-}$ | -600,40 | -753,54 | 92,05 |
| $SO_{2(g)}$ | -300,095 | -296,81 | 248,223 |
| $SO_2°$ | -300,60±0,23 | -323,78±0,32 | 159,48±0,75 |
| $H_2SO_3°$ | -537,74±0,23 | -609,61±0,32 | 229,43±0,75 |
| $HSO_3^-$ | -527,14±0,25 | -627,41±0,32 | 134,17±0,65 |
| $SO_3^{2-}$ | -486,20±0,33 | -631,06±0,40 | -15,40±0,80 |
| $S_2O_5^{2-}$ | -808,61±0,94 | -973,6±4,1 | 154±13 |
| $S_2O_6^{2-}$ | -966,504 | -1173, 19 | 125,52 |
| $S_3O_6^{2-}$ | -958,14 | -1167,34 | 138,07 |
| $S_4O_6^{2-}$ | -1040,56 | -1224,24 | 257,32 |
| $S_5O_6^{2-}$ | -958,14 | -1175,70 | 167,36 |
| $H_2SO_4°$ | -744,41 | -909,27 | 20,1 |
| $HSO_4^-$ | -755,3 | -886,9 | 131,7 |
| $SO_4^{2-}$ | -744,00 | -909,34 | 18,50 |
| $S_2O_8^{2-}$ | -1115, 036 | -1344,77 | 244,35 |

# 5.3. Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-S

## 5.3.1. Les complexes des ions ferreux et ferriques

La littérature offre peu de données permettant d'établir un jeu de fonctions thermodynamiques des complexes formés entre les diverses espèces du soufre en solution aqueuse et les ions ferreux et ferriques. Pour les complexes sulfates, nous prenons les fonctions thermodynamiques sélectionnées antérieurement (Tableau 15).

Pour les complexes bisulfures nous nous abstenons de faire des propositions. L'état des connaissances sur ces complexes nous apparaît trop confus :

- les constantes de formation publiées sont le plus souvent des constantes conditionnelles obtenues avec des eaux naturelles (lacs, océans, ...) dont les compositions et les forces ioniques sont diverses ;
- la stœchiométrie des complexes bisulfure du fer (II) et les valeurs des constantes de formation des complexes font l'objet de controverses.

Pour illustrer cette situation nous avons regroupé dans le tableau 29 les valeurs des constantes de formation relevées dans la littérature, et nous présentons rapidement les résultats de trois études.

Une étude spectrophotométrique menée à 25°C, entre pH 4 et 12, sur des mélanges de solutions dégazées contenant l'une, des ions ferreux et l'autre, des sulfures, avec au cours des essais $1.10^{-4} \leq |Fe(II)_{total}| \geq 5.10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ et $1.10^{-4} \leq |S(II)_{total}| \leq 1.10^{-2}$ mol.L$^{-1}$, permet à Dawei Wei et Osseo-Asare [134] de déterminer la constante de formation de $FeHS^+$ à dilution infinie ($p\beta_1 = -4,34 \pm 0,15$) :

$$Fe^{2+} + HS^- \Leftrightarrow FeHS^+ \text{ avec } \beta_1 = (FeHS^+)/[(Fe^{2+})(HS^-)]$$

Davison et al. [137] précipitent, à 20°C, dans un domaine de pH compris entre 3 et 8, un monosulfure ferreux amorphe à partir de solutions aqueuses ferreuses dégazées, en présence de $NaClO_4$ 0,1 mol.L$^{-1}$, en équilibre avec des pressions partielles variées (0,1 à $1.10^{-5}$ MPa) d'hydrogène sulfuré. Durant leurs essais, dans les domaines de pH et de $P_{H2S}$ donnés ci-dessus, les concentrations à l'équilibre se situent pour Fe(II) entre $10^{-1}$ et $10^{-6}$ mol.L$^{-1}$ et pour S(II-) entre $1,2.10^{-1}$ et $1,1.10^{-5}$ mol.L$^{-1}$.

Le traitement des résultats expérimentaux permet aux auteurs de déterminer à dilution infinie :

- le produit de solubilité de $FeS_{(s)}$ ($pKs = 3,00 \pm 0,12$) :

$$FeS_{(s)} + H^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + HS^- \quad \text{avec } Ks = (Fe^{2+})(HS^-)/(H^+)$$

- la constante de formation de $Fe(HS)_2°$ ($p\beta_2 = -6,45 \pm 0,12$) :

$$Fe^{2+} + 2\,HS^- \Leftrightarrow Fe(HS)_2° \quad \text{avec } \beta_2 = (Fe(HS)_2°)/[(Fe^{2+})(HS^-)^2]$$

Le produit de solubilité obtenu par ces auteurs est compatible avec celui déterminé à 25°C, $pKs = 2,95 \pm 0,1$, lors d'un travail antérieur [139] ou encore avec celui utilisé, pKs = 2,99, par Brennan et Lindsay [140]. Davison et al. signalent n'avoir aucun indice de l'existence de l'espèce $FeHS^+$ pour leurs conditions expérimentales. Néanmoins, si l'espèce $FeHS^+$ devait être présente, ils précisent que sa constante de formation $\beta_1$ devrait être inférieure à $10^3$ pour être compatible avec leurs résultats. Ils suggèrent la possibilité pour $Fe(HS)_2°$, lorsque sa concentration est élevée, de se polymériser pour donner $Fe_x(HS)_{2x}°$ (avec $x \geq 2$).

Enfin, Luther et al. [136], dans leur travail sur la détermination des constantes de stabilité des complexes bisulfures des cations $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ et $Zn^{2+}$ dans l'eau de mer, ne retiennent pas la formation du complexe $Fe(HS)_2°$.

La mise en place de travaux expérimentaux rigoureux sur la formation de complexes bisulfures ferreux apparaît nécessaire.

## 5.3.2. La pyrite ($FeS_{2(s)}$)

▷ *La pyrite, " l'or des fous "*

Trotignon [76] a récemment analysé les données proposées pour la pyrite par la littérature [10,33,57,77,107,141-145]. En accord avec la démarche utilisée par l'auteur, nous retenons les fonctions thermodynamiques proposées par celui-ci (Tableau 30).

Ces données, cohérentes avec les fonctions thermodynamiques retenues pour $Fe_{(s)}$ et $S_{(s)}$ (Tableaux 15 et 28), s'appuient sur les valeurs standard :

- d'entropie et de capacité calorifique déterminées par Gronvold et Westrum [141,142] ;
- de l'enthalpie de formation établie par Rau [143].

Ce choix revient à privilégier les travaux de Rau par rapport à ceux de Toulmin et Barton [144] sous les recommandations de Barker et Parks [145], qui estiment les résultats de Rau plus précis.

## Tableau 29. Constantes de formation des complexes bisulfure du fer ferreux

| Espèces | log β | Méthodes d'étude | Références |
|---|---|---|---|
| $Fe(HS)^+$ | 5,3±0,1 (I = 0,7) | V | [132] |
| $Fe(HS)^+$ | 5,50±0,24 (I=0,7) | V | [133] |
| $Fe(HS)^+$ | 4,34±0,15 (I=0) | Sp | [134] |
| $Fe(HS)^+$ | 6,1(I=0,7) | V | [135] |
| $Fe(HS)^+$ | 5,07±0,09(I=0,7) | V | [136] |
| $Fe(HS)^+$ | < 3 | So | [137] |
| $Fe(HS)_2°$ | 6,45±0,12(I=0) | So | [137] |
| $Fe(HS)_2°$ | 8,94(I=0,1) | - | [138] |
| $Fe(HS)_3^-$ | 10,97(I=0,15) | - | [138] |
| $Fe_2(HS)_3^+$ | 11,08±0,25(I=0,7) | V | [133] |
| $Fe_2(HS)_3^+$ | 10,07±0,04(I=0,7) | V | [133] |
| $Fe_3(HS)_5^+$ | 16,15±0,06(I=0,7) | V | [136] |

V : voltamètrie, Sp : spectrophotomètrie, So : solubilité

## Tableau 30. Fonctions thermodynamiques standard sélectionnées pour divers composés appartenant au système Fe-S

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $FeS_{2(s)}$ Pyrite | -156,17 | -167,65 | 52,92 |
| $Fe_{S(s)}$ (amorphe) | -95,17 | - | - |
| $FeS_{(s)}$ Troïlite | -101,954(*) | -101,671 | 60,321 |

(*) calculé avec $S°_{Fe}$ = 27,319 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$, et $S°_{S}$ = 32,054 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$

La solubilité de la pyrite dans l'eau peut s'écrire de diverses manières, selon le domaine de prédominance des espèces $HS^-$ et $S^{2-}$. Avec les enthalpies libres de formation retenues pour $H^+$, $HS^-$, $S^{2-}$, $S_{(s)}$, $Fe^{2+}$ et $FeS_{2(s)}$, (Tableaux 1, 15, 28 et 30) nous pouvons évaluer à 25°C les produits de solubilité de la pyrite.

A partir de la réaction :

$$FeS_{2(s)} + H^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + HS^- + S_{(s)}$$
$$\text{avec } Ks_A = |Fe^{2+}|\,|HS^-|/|H^+| \quad (A)$$

nous obtenons un pKsA de 13,65, significativement différent des valeurs calculées pour le même équilibre, comprises entre 15,2 et 17,6, par divers auteurs utilisant des données thermodynamiques variées [139].

Si nous considérons la solubilité de la pyrite [76] à partir de l'équilibre :

$$FeS_{2(s)} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2\,HS^- + 0{,}5\,O_{2(g)}$$
$$\text{avec } Ks_B = (Fe^{2+})\,(HS^-)^2\,P_{O2}^{0,5} \quad (B)$$

le calcul nous donne un $pKs_B$ égal à 57,34.

En milieu très alcalin, où l'espèce $S^{2-}$ domine, on peut exprimer la solubilité de la pyrite sous la forme de l'équation :

$$FeS_{2(s)} + H_{2(g)} + 2\,OH^- \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2\,S^{2-} + 2\,H_2O_{(l)}$$
$$\text{avec } Ks_C = (Fe^{2+})\,(S^{2-})^2/[P_{H2}\,(OH^-)^2] \quad (C)$$

où $pKs_C$ a pour valeur 22,01.

### 5.3.3. Les monosulfures ferreux ($FeS_{(s)}$)

#### 5.3.3.1. Le monosulfure ferreux amorphe

Si nous retenons le produit de solubilité obtenu à 25°C par Davison et al. [139] (§ 5.4.1) pour le monosulfure $FeS_{(s)}$ amorphe :

$$FeS_{(s)} + H^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + HS^-$$
$$\text{avec } Ks = (Fe^{2+})\,(HS^-)/(H^+) = 10^{-2,95}$$

on peut, connaissant les $\Delta_fG°$ de $H^+$, $HS^-$ (Tableau 1) et $Fe^{2+}$ (Tableau 15), calculer le $\Delta_fG°$ de $FeS_{(s)}$, qui est égal à –95,17 kJ.mol$^{-1}$ (Tableau 30).

#### 5.3.3.2. La troïlite ($FeS_{(s)}$)

Pour la troïlite, monosulfure de fer naturel dont le rapport Fe/S est sensiblement égal à 1, nous acceptons les fonctions thermodynamiques $\Delta_fH°$ et S° sélectionnées par Chase [33] ou Barin [51]. Elles sont exposées dans le tableau 30. Nous retenons ce minéral susceptible d'être la forme stable du monosulfure ferreux amorphe.

Le calcul effectué à partir de la réaction de formation $Fe_{(s)} + 1/8\,S_{8(s)} \Leftrightarrow FeS_{(s)}$, en utilisant les S° sélectionnés pour $S_{(s)}$ et $Fe_{(s)}$ (Tableaux 1 et 15), nous donne pour la troïlite un $\Delta_fG°$ égal à -101,954 kJ.mol$^{-1}$. Avec cette dernière valeur associée aux $\Delta_fG°$ de $H^+$, $HS^-$, $S^{2-}$ et $Fe^{2+}$ sélectionnés précédemment (Tableaux 1, 15 et 28), on peut exprimer à 25°C les produits de solubilité de la troïlite :

$$FeS_{(s)} + H^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + HS^-$$
$$\text{avec } Ks_1 = (Fe^{2+})\,(HS^-)/(H^+) = 10^{-4,15}$$

$$FeS_{(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + S^{2-}$$
$$\text{avec } Ks_2 = (Fe^{2+})\,(S^{2-}) = 10^{-21,25}$$

La valeur obtenue pour $Ks_1$ est significativement différente de celle utilisée, $10^{-3,66}$, par Brennan et Lindsay [140]. ■

## 5.4. Les diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes S-$H_2O$ et Fe-S-$H_2O$

Les diagrammes d'équilibres E-pH que nous présentons ont été réalisés à l'aide du logiciel HSC 4.1 à partir des fonctions thermodynamiques sélectionnées pour les espèces retenues (§ Tableaux 1, 15, 28 et 30). Nous avons adopté le formalisme exposé précédemment (§ 3.12.), mais en ajoutant un tracé en pointillé vert pour délimiter les domaines de prédominance des espèces solubles du soufre et un tracé plein violet pour marquer le domaine de stabilité du soufre solide. Le pH de neutralité (pH = pKw/2) qui accompagne les figures est obtenu par le calcul à partir de l'équation mise au point par Marshall et Frank [91].

Les diagrammes d'équilibres E-pH du système S-$H_2O$ sont établis en prenant en compte les réactions et formules d'équilibres décrites par Pourbaix et Pourbaix [106] pour ce système. Ceux obtenus pour le système Fe-S-$H_2O$ prennent en compte les réactions et formules d'équilibres du système S-$H_2O$, accompagnées de celles déjà utilisées (§ 3.12.) pour le système Fe-$H_2O$ [90] et de celles envisagées par Chivot [146] pour $FeS_{2(s)}$ et $FeS_{(s)}$.

Le logiciel utilisé n'autorise la construction des diagrammes d'équilibres E-pH qu'avec une quantité totale de soufre dissous ΣS constante, ce qui implique que $P_{H2S}$ varie en fonction du pH. Pour les diagrammes E-pH du système S-$H_2O$, nous imposons une concentration totale de soufre dissous de $10^{-2}$ mol.kg$^{-1}$, pour ceux du système Fe-S-$H_2O$ une concentration totale de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ avec des concentrations totales comprises entre $10^{-2}$ et $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ pour le soufre dissous. Les diagrammes présentés ont été réalisés à 25, 75, 100 et 150°C.

### **5.4.1.** Diagrammes d'équilibres E-pH du système S-$H_2O$

Les figures 16 et 17 exposent les diagrammes E-pH d'équilibres stables du système S-$H_2O$ obtenus entre 25 et 150°C pour une concentration totale du soufre dissous égale à $10^{-2}$ mol.kg$^{-1}$.

Ces diagrammes ne présentent que les espèces du soufre thermodynamiquement stables dans l'eau. Globalement, les domaines de prédominance des espèces évoluent relativement peu avec la température.

La zone d'existence des ions $S^{2-}$ s'élargie vers les pH plus acides au détriment de $HS^-$ avec l'augmentation de la température. La zone de prédominance de $HSO_4^-$ augmente vers les pH plus basiques avec l'élévation de la température.

L'étroit domaine de stabilité triangulaire du soufre, situé à des pH inférieurs à 7 dans le domaine de stabilité de l'eau, se contracte avec l'élévation de la température. Dans cette zone de pH, le soufre peut se réduire en acide sulfhydrique $H_2S°$, s'oxyder en sulfates $HSO_4^-$ et $SO_4^{2-}$. En milieu alcalin, il devient instable et se dismute en $HS^-$ ou $S^{2-}$ et $HSO_4^-$ ou $SO_4^{2-}$ selon le pH.

Ces diagrammes montrent que les persulfates sont thermodynamiquement capables d'oxyder l'eau en donnant des sulfates, ce qui implique qu'une solution à l'équilibre ne devrait contenir que les espèces $H_2S°$, $HS^-$, $S^{2-}$, $HSO_4^-$ et $SO_4^{2-}$.

On peut également observer que l'oxydation des sulfures devrait aboutir suivant le pH du milieu à la production soit de soufre soit de sulfates. La formation de sulfates est théoriquement favorisée avec l'élévation de la température puisque le domaine d'existence du soufre diminue avec l'augmentation de la température.

Mais, comme l'indique Charlot [49], l'oxydation du soufre et des sulfures peut s'accompagner de la formation d'autres composés métastables. Notons que la présence dans le milieu de catalyseurs peut modifier la cinétique de certaines réactions et ainsi privilégier la formation de certaines espèces.

Les figures 18 et 19 illustrent cette situation. En omettant le système des sulfates dans l'établissement des diagrammes, on observe que l'oxydation :

- des sulfures en milieu alcalin produit des thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ ou des sulfites $SO_3^{2-}$ ;
- du soufre peut conduire à la formation de sulfite $H_2SO_3°$, de tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ ou encore de thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

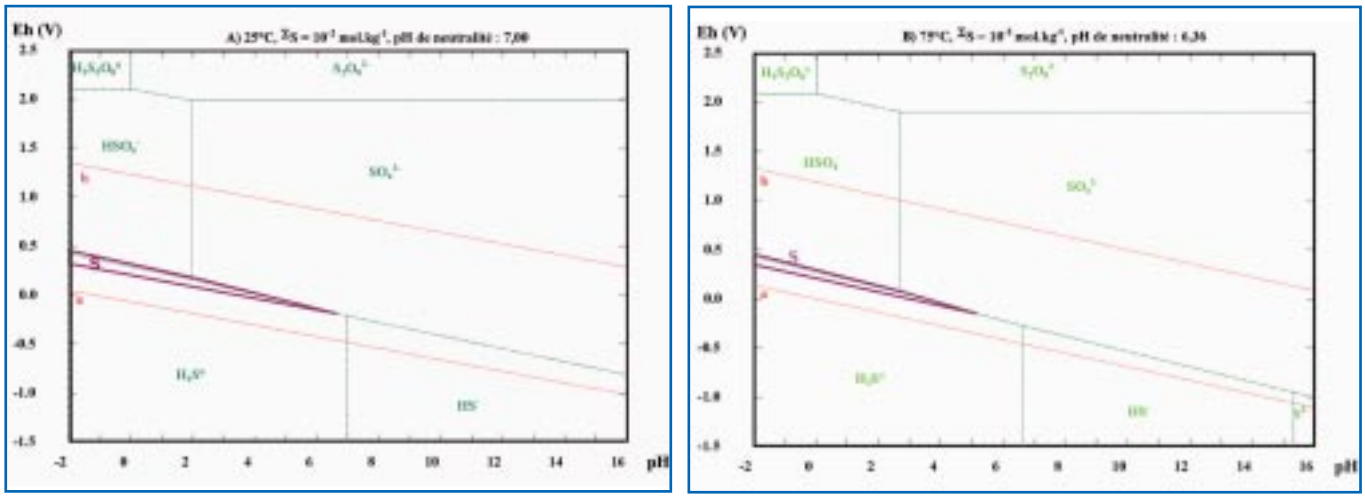
Ces graphes indiquent également que les sulfites sont des espèces réductrices qui s'oxydent en dithionate $S_2O_6^{2-}$.

La figure 20 montre l'évolution en fonction de la température des domaines d'existence des sulfites et des dithionites. Les domaines de prédominance des espèces neutres $H_2SO_3°$ et $H_2S_2O_4°$ s'élargissent au détriment des domaines des autres espèces lorsque la température du milieu s'élève. Les dithionites, extrêmement réducteurs, s'oxydent en sulfites, mais instables en solution aqueuse, ils se dismutent en soufre ou sulfures et sulfites [49].

Enfin, pour conclure ce chapitre sur le système S-$H_2O$, les figures 21 et 22 présentent les diagrammes obtenus en considérant, respectivement, les espèces sulfites et thiosulfates comme seules formes oxydantes présentes en solution vis-à-vis du système des sulfures.

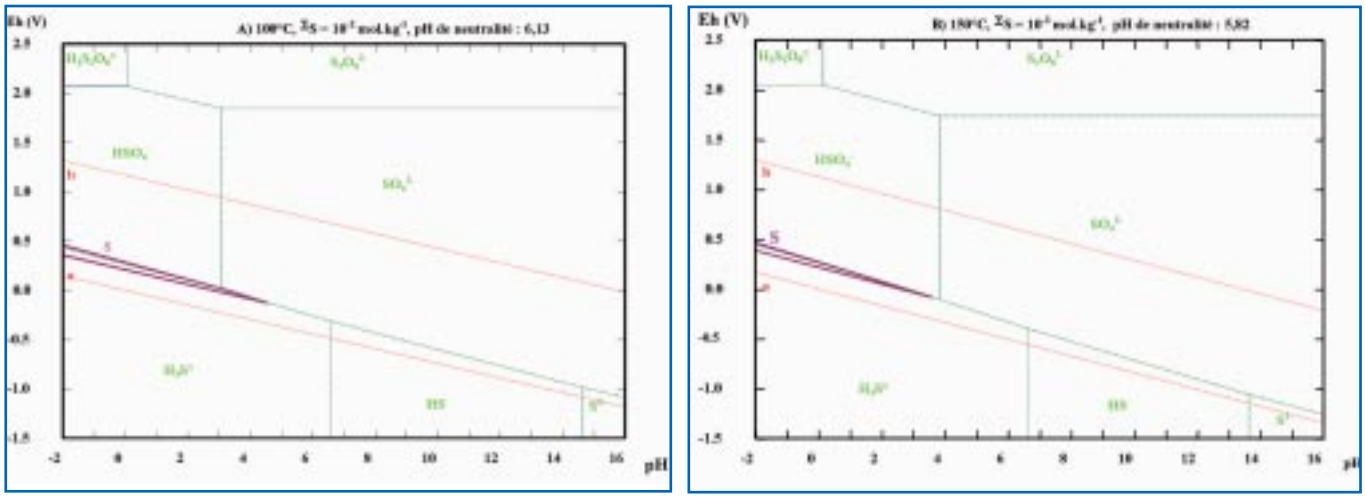
## Figure 16.

**Diagrammes E-pH d'équilibres stables du système S-$H_2O$ en fonction de la température**




## Figure 17.

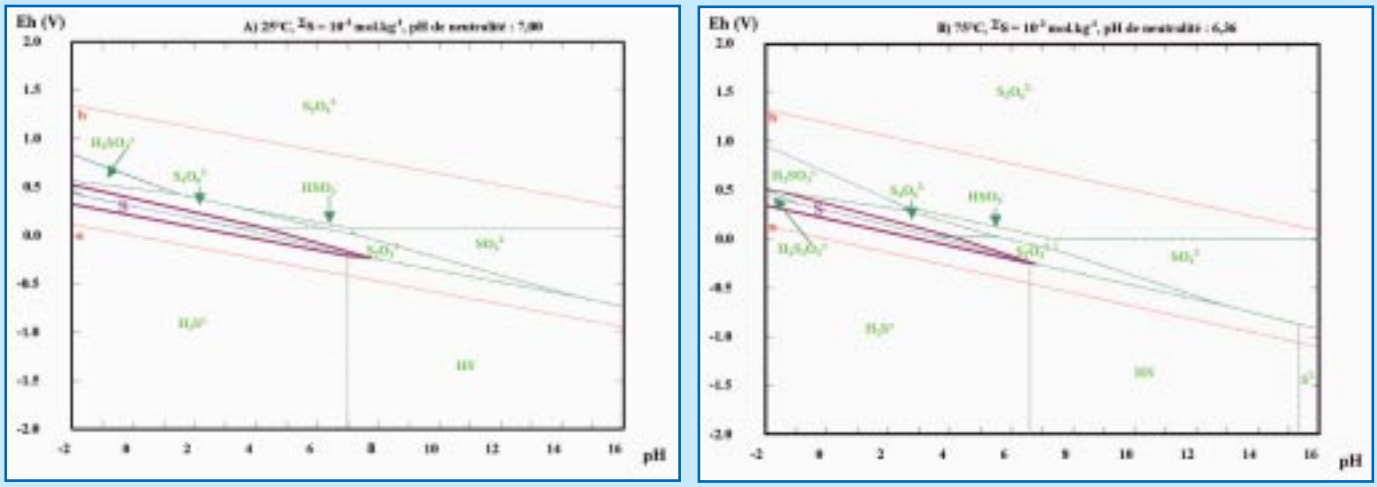
**Diagrammes E-pH d'équilibres stables du système S-$H_2O$ en fonction de la température**



## Figure 18.

**Diagrammes E-pH d'équilibres métastables du système S-$H_2O$ en fonction de la température**

*Espèces considérées : soufre, sulfure, sulfite, thiosulfate et tétrathionate*




## Figure 19.

**Diagrammes E-pH d'équilibres métastables du système S-$H_2O$ en fonction de la température**

*Espèces considérées : soufre, sulfure, sulfite, thiosulfate et tétrathionate*

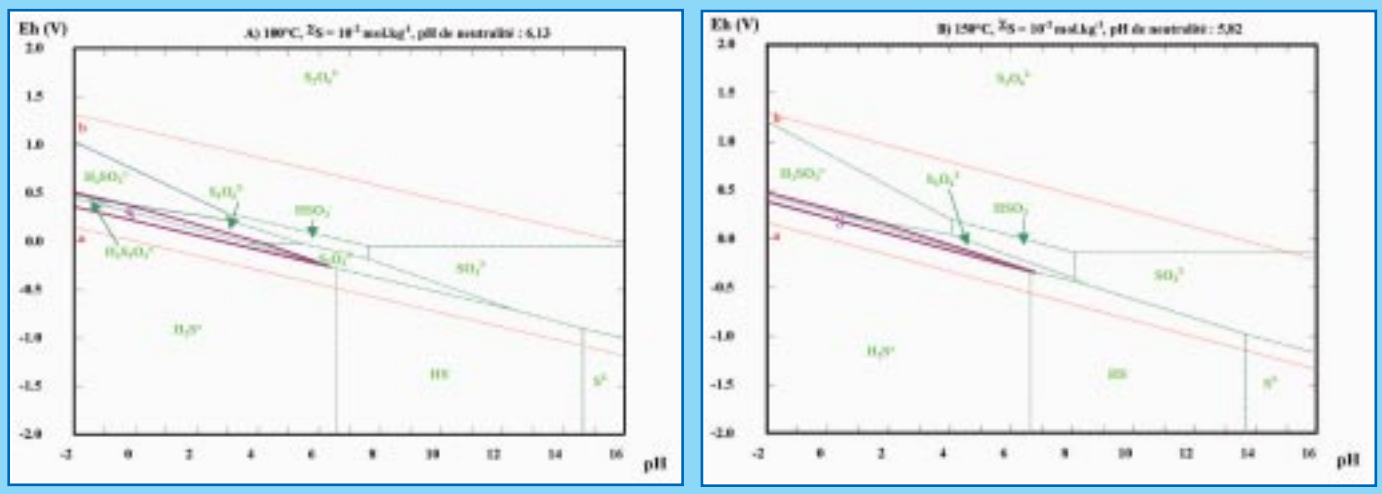


Figure 20.

**Diagrammes E-pH d'équilibres métastables du système sulfite-dithionite à 25 et 150 °C**

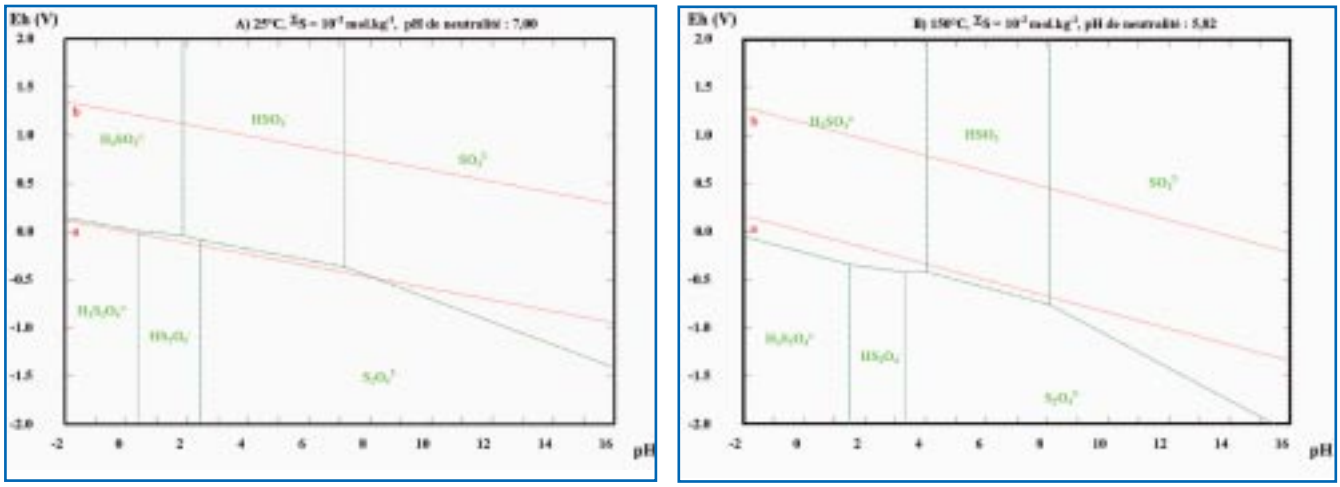



Figure 21.

**Diagrammes E-pH d'équilibres métastables du système sulfite-soufre-sulfureà 25 et 150 °C**

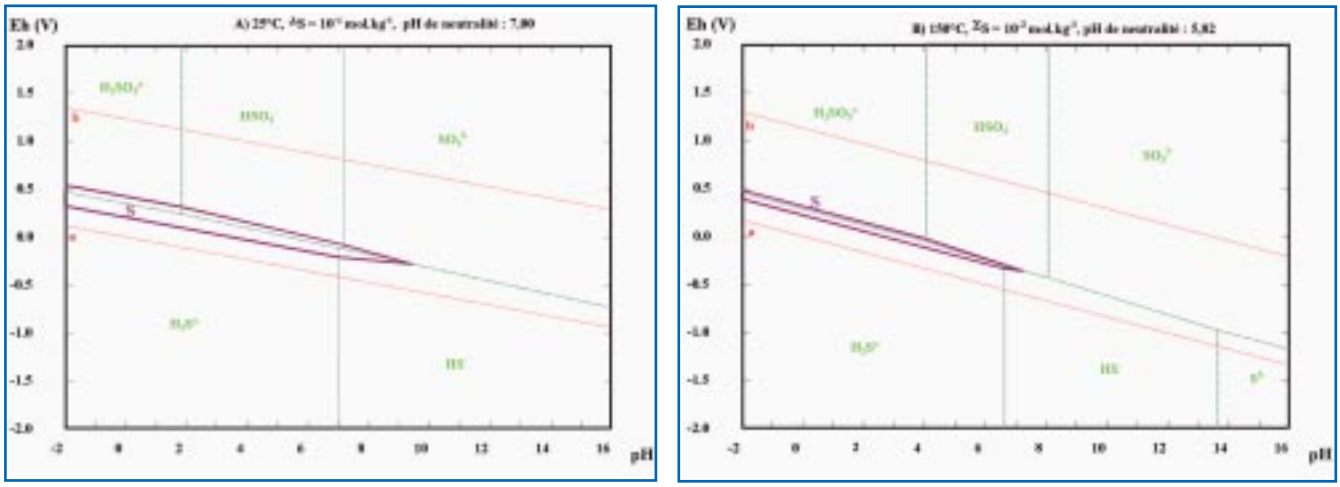
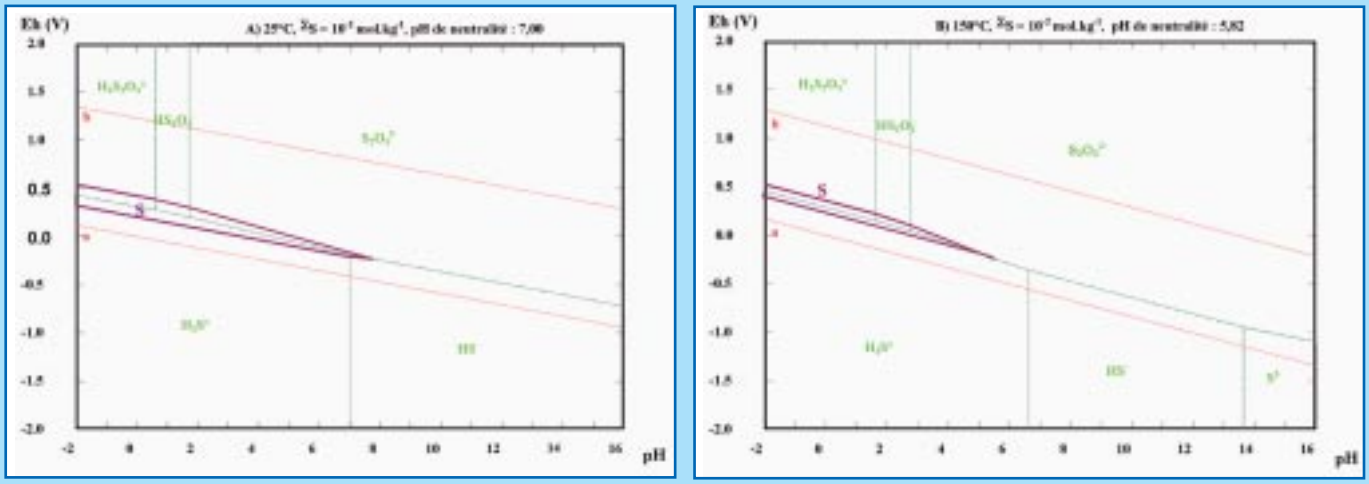


Figure 22.

**Diagrammes E-pH d'équilibres métastables du système thiosulfate-soufre-sulfure à 25 et 150 °C**




## 5.4.2. Diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-S-$H_2O$

Les figures 11A, 13A à 15A et 23 à 27 représentent les diagrammes E-pH d'équilibres stables des systèmes Fe-$H_2O$ et Fe-S-$H_2O$ pour une concentration totale de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$. L'examen de ces figures permet d'évaluer l'influence du soufre dissous en fonction de la température sur le système binaire Fe-$H_2O$.

### 5.4.2.1. Evolution des phases solides $FeOOH_{(s)}$, $Fe_2O_{3(s)}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe_3O_{4(s)}$

L'examen des diagrammes des systèmes binaire et ternaire montre que les domaines de stabilité de $FeOOH_{(s)}$ et $Fe_2O_{3(s)}$ sont très peu modifiés par les milieux sulfurés pour les conditions imposées.

A l'inverse, la zone de stabilité à 25°C de $Fe(OH)_{2(s)}$ diminue, jusqu'à disparaître dans ces milieux, avec l'augmentation de la concentration du soufre dissous en solution.

A toutes les températures retenues, on note que le domaine de stabilité de la magnétite se restreint lorsque la concentration du soufre dissous croît, au profit de la pyrite, $FeS_{2(s)}$, et de la troïlite, $FeS_{(s)}$. Cette situation, très marquée à 25°C, l'est beaucoup moins à 150°C.

### 5.4.2.2. Evolution des phases solides $FeS_{(s)}$ et $FeS_{2(s)}$

On observe que la troïlite, $FeS_{(s)}$, peut exister dans un large domaine de pH compris approximativement entre 5 et 14,5 (Figure 25).

L'analyse des figures du système Fe-S-$H_2O$ montre que si le domaine de stabilité de la troïlite s'élargit avec l'augmentation de la concentration du soufre dissous en solution à une température donnée (Figures 23 à 25), il diminue avec l'élévation de la température pour une concentration fixée de soufre solubilisé (Figures 24, 26 et 27).

La pyrite, $FeS_{2(s)}$, qui peut être stable (Figure 25) dans un domaine de pH situé entre 0 et 13,5, présente les mêmes évolutions en fonction de la température et de la concentration du soufre en solution que celles décrites ci-dessus pour la troïlite. Notons que la pyrite peut être largement présente dans la zone de prédominance des ions ferreux. La ligne inférieure de cette avancée dans le domaine des ions Fe(II) est liée à la réaction $FeS_{2(s)} + 4\ H^+ + 2\ e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} + H_2S°$, la ligne supérieure, suivant le pH, aux réactions $Fe^{2+} + 2\ HSO_4^- + 14\ H^+ + 14\ e^- \Leftrightarrow FeS_{2(s)} + 8\ H_2O_{(l)}$ et $Fe^{2+} + 2\ SO_4^- + 16\ H^+ + 14\ e^- \Leftrightarrow FeS_{2(s)} + 8\ H_2O_{(l)}$ ou $FeSO_4° + SO_4^- + 16\ H^+ + 14\ e^- \Leftrightarrow FeS_{2(s)} + 8\ H_2O_{(l)}$.

### 5.4.2.3. Corrosion du fer en milieu sulfuré

A une température donnée, en comparant les diagrammes Fe-$H_2O$ et Fe-S-$H_2O$, on note qu'en milieu sulfuré :

- le domaine de passivation du fer augmente, ce qui induit une diminution du domaine de corrosion, du fait, en particulier, de la présence de $FeS_{2(s)}$ dans la zone d'existence des ions ferreux ;
- le domaine d'immunité du fer diminue avec la formation de $FeS_{(s)}$.

### 5.4.2.4. Evolution des espèces dissoutes

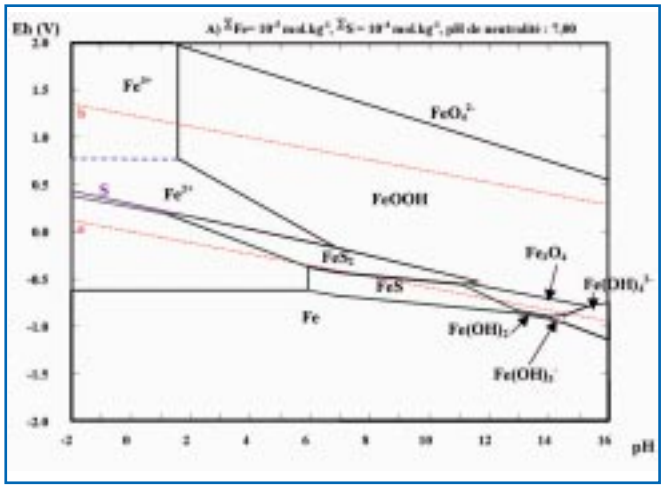
L'examen des diagrammes de répartition des espèces dissoutes liées au système Fe-S-$H_2O$ (Figures 23B à 25B et 27B) montre que :

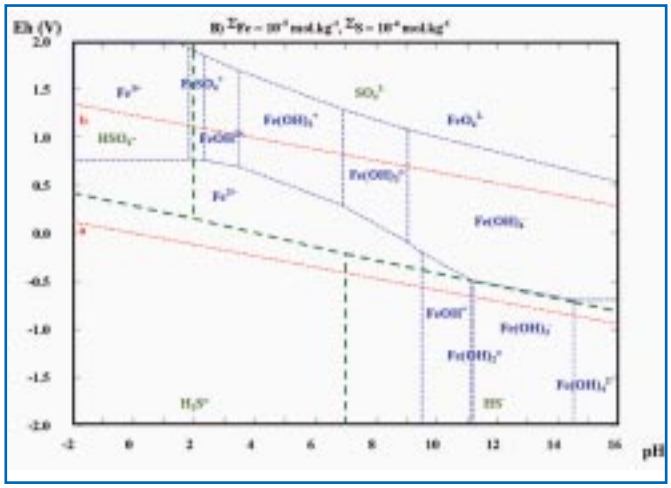
- le complexe ferrique $FeSO_4^+$, qui apparaît pour des concentrations relativement faibles en soufre dissous, devient de plus en plus prépondérant vis-à-vis des espèces $Fe^{3+}$ et $FeOH^{2+}$ lorsque la concentration en soufre dissous croît ;
- le domaine de prédominance de $FeSO_4^+$ se déplace vers les pH plus acides avec l'élévation de la température ;
- le complexe $FeSO_4°$ restreint le domaine d'existence des ions $Fe^{2+}$ pour des concentrations élevées de soufre dissous ;
- l'augmentation de la température du milieu favorise, comme souvent pour les espèces neutres, la formation de cette espèce. ■

## Figure 23.

**Diagrammes E-pH d'équilibres stables et des domaines de prédominance des espèces du système Fe-S-$H_2O$ à 25°C**

Phases solides considérées : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, FeS, $FeS_2$ et S

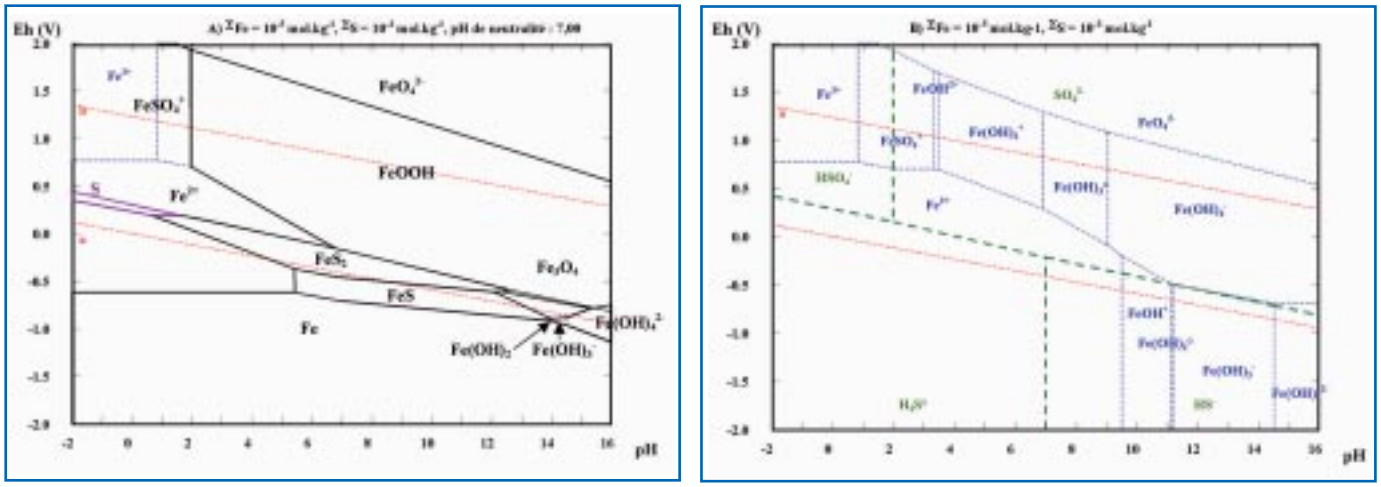


## Figure 24.

**Diagrammes E-pH d'équilibres stables et des domaines de prédominance des espèces du système Fe-S-$H_2O$ à 25°C**

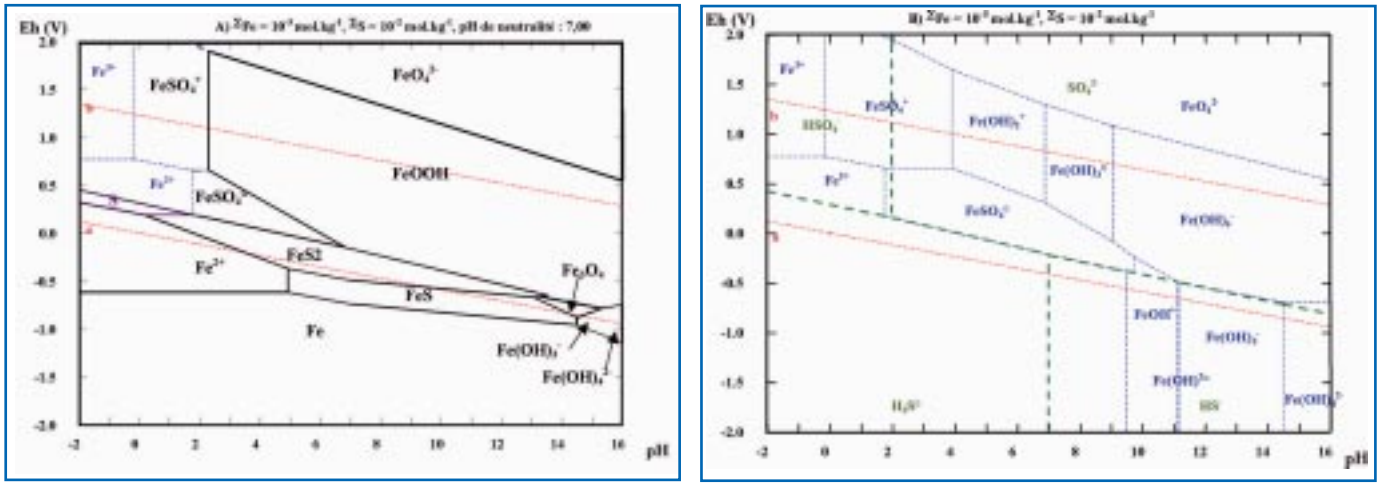
Phases solides considérées : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, FeS, $FeS_2$ et S




## Figure 25.

**Diagrammes E-pH d'équilibres stables et des domaines de prédominance des espèces du système Fe-S-$H_2O$ à 25°C**

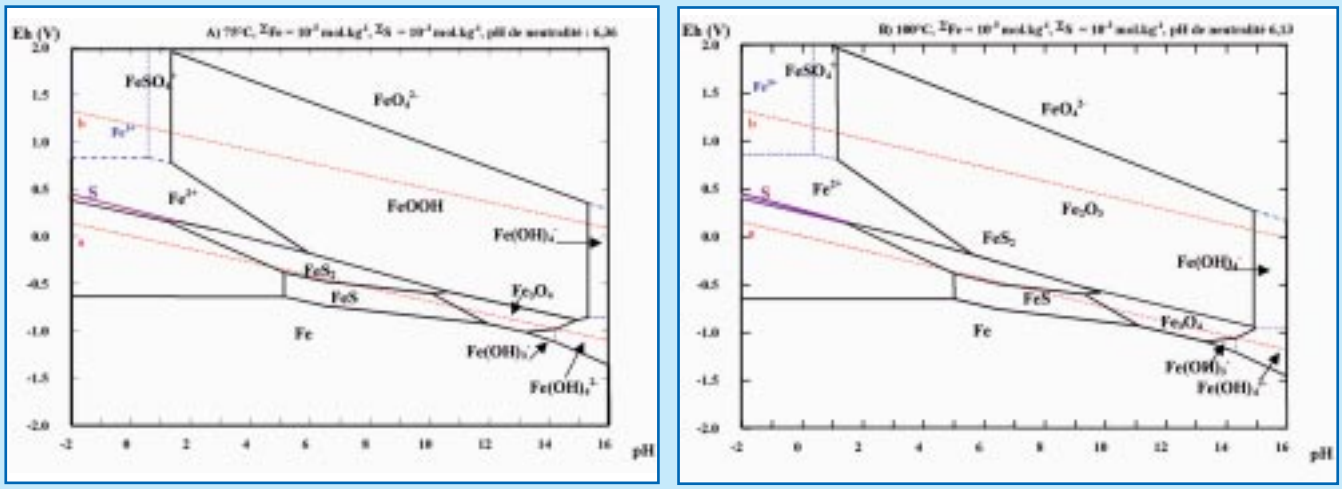
Phases solides considérées : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, FeS, $FeS_2$ et S



## Figure 26.

**Diagrammes E-pH d'équilibres stables du système Fe-S-$H_2O$ à 75 °C et 100 °C**

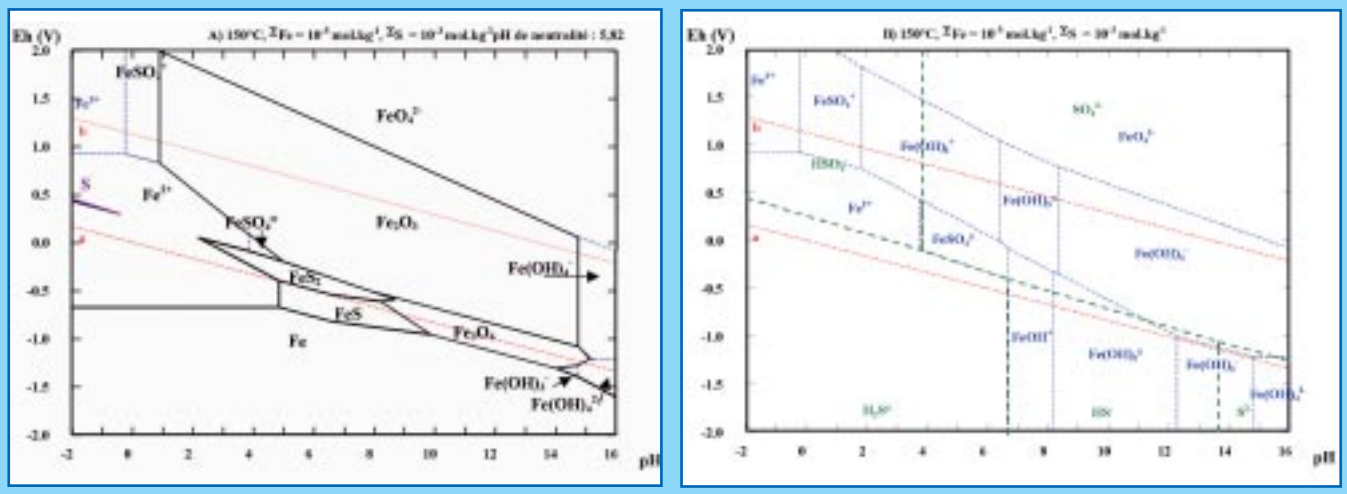
Phases solides considérées : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, FeS, $FeS_2$ et S




## Figure 27.

**Diagrammes E-pH d'équilibres stables et des domaines de prédominance des espèces du système Fe-S-$H_2O$ à 150 °C**

Phases solides considérées : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, FeS, $FeS_2$ et S




# 5.5. Conclusion

Nous proposons un ensemble de fonctions thermodynamiques pour les systèmes S-$H_2O$ et Fe-S-$H_2O$ en cohérence avec les données thermodynamiques recommandées par CODATA et notre propre sélection de données pour le système Fe-$H_2O$.

Ce jeu de données nous a permis de tracer les diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes S-$H_2O$ et Fe-S-$H_2O$ en fonction de la température, entre 25 et 150 °C, pour des concentrations fixées en fer et en soufre total dissous.

L'analyse des diagrammes E-pH établis pour le système Fe-S-$H_2O$, entre 25 et 150 °C, indique que :

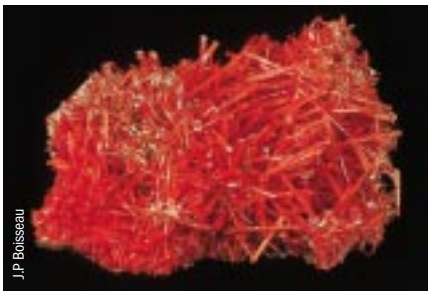
- la troïlite et la pyrite présentent des domaines de stabilité qui décroissent progressivement avec l'élévation de la température du milieu ;
- dans les milieux sulfurés, les domaines d'immunité et de corrosion du fer diminuent, alors que son domaine de passivation augmente. ■

# 6. Données thermodynamiques concernant le système Cr-$H_2O$

© La Poste - Pierre Forger

## 6.1. Généralités

Le chrome (groupe VIB de la classification périodique : Cr, Mo, W) présente la configuration électronique [Ar] $3d^5\ 4s^1$. Il apparaît dans la nature principalement sous la forme de deux minerais : la crocoïte $PbCrO_{4(s)}$, et la chromite $FeCr_2O_{4(s)}$, ce dernier est le minerai le plus abondant qui appartient à la famille des spinelles comme la magnétite $Fe_3O_{4(s)}$.



J.P Boisseau

▷ *La crocoïte*

Le chrome, métal blanc argent légèrement bleuté, présente une structure cristalline cubique centrée. En présence d'oxygène, il est inaltérable à température ordinaire ; vers 2000 °C il brûle en donnant l'oxyde $Cr_2O_{3(s)}$. Le chrome en tant que métal, du fait de sa grande capacité d'alliage combinée à sa facilité de former des films passivants, sert principalement à l'élaboration d'alliages industriels.

Les composés solides du chrome présentent plusieurs degrés d'oxydation, de II- à VI+.

L'oxyde chromeux $CrO_{(s)}$ et l'oxyde chromo-chromique $Cr_3O_{4(s)}$ sont des réducteurs puissants instables en présence d'eau.

Les oxydes de chrome les plus importants sont l'anhydride chromique $CrO_{3(s)}$, l'oxyde chromique $Cr_2O_{3(s)}$ et le bioxyde de chrome $CrO_{2(s)}$. Le premier lorsqu'il est chauffé se décompose, à partir de 200-250°C, progressivement en $Cr_2O_{3(s)}$. Le dernier est l'un des produits intermédiaires de la décomposition de $CrO_{3(s)}$ en $Cr_2O_{3(s)}$ ; ses meilleures propriétés ferromagnétiques comparées à celles des oxydes de fer expliquent son utilisation pour la fabrication des bandes magnétiques d'enregistrement.

Le sesquioxyde $Cr_2O_{3(s)}$, auquel correspond l'hydroxyde $Cr(OH)_{3(s)}$ ou $Cr_2O_3,3H_2O_{(s)}$, est particulièrement stable. Il possède une structure hexagonale comme $Al_2O_{3(s)}$ et $Fe_2O3_{3(s)}$. L'oxyde $Cr_2O_{3(s)}$ participe comme tel dans la composition d'un certain nombre de spinelles : $FeCrO_{4(s)}$, $NiCrO_{4(s)}$, $AlCrO_{4(s)}$ ...

En solution aqueuse, les espèces du chrome offrant les degrés d'oxydation II, III et VI sont les plus stables ; des espèces intermédiaires instables ayant des degrés d'oxydation IV et V+peuvent apparaître lors de réactions redox.

En milieu aqueux exempt d'oxygène, l'ion chromeux $Cr^{2+}$ peut exister en solution acide. Réducteur énergique, il est néanmoins instable dans l'eau, qu'il décompose avec dégagement d'hydrogène. Il précipite sous forme d'hydroxyde chromeux $Cr(OH)_{2(s)}$ vers pH 6 pour des solutions $10^{-2}$ M. Les espèces hydroxylées du chrome (II) sont peu connues. L'ion et l'hydroxyde chromeux sont très facilement oxydés par l'oxygène de l'air, donnant respectivement l'ion chromique $Cr^{3+}$ et l'oxyde chromique $Cr_2O_{3(s)}$ ou l'hydroxyde chromique $Cr(OH)_{3(s)}$.

Dans l'eau, les espèces du chrome au degré d'oxydation III sont les plus stables. L'ion chromique $Cr^{3+}$ précipite sous forme d'hydroxyde chromique $Cr(OH)_{3(s)}$ vers pH 5 ($10^{-2}$ M). Les espèces hydroxylées monomères du chrome (III) reconnues en solution sont $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$ (ou $CrO^+$), $Cr(OH)_3°$ (ou $HCrO_2°$) et $Cr(OH)_4^-$ (ou $CrO_2^-$). Les espèces polynucléaires admises pour le chrome (III) sont $Cr_2(OH)_2^{4+}$ et $Cr_3(OH)_4^{5+}$.

L'ion $Cr^{3+}$ peut être complexé par de nombreux ligands minéraux comme les halogénures, les sulfates, les oxalates, les acétates, etc. Les complexes formés sont souvent assez stables.

En milieu aqueux $CrO_{3(s)}$ est très soluble. Les différentes formes dissoutes du chrome hexavalent sont les chromates et les bichromates. Les formes dissoutes majoritaires des chromates sont $CrO_4^{2-}$ pour pH > 6, $HCrO_4^-$ entre pH 1 et 6 et $H_2CrO_4°$ pour pH < 1. En solution, ces divers chromates peuvent être en équilibre avec les bichromates $Cr_2O_7^{2-}$. Ces solutions présentent un pouvoir oxydant énergique. ■

▷ *La chromite*

## 6.2. Analyse et sélection des données thermodynamiques du système Cr-$H_2O$

La recherche bibliographique entreprise sur les espèces solubles du chrome dans l'eau et les oxydes de chrome couvre principalement la période 1976-2000. Certaines données thermodynamiques plus anciennes ont également été retenues pour servir de référence.

Les publications récentes regroupant des données thermodynamiques sur les substances appartenant au système Cr-$H_2O$ sont relativement nombreuses. Dellien et al. [147] ont publié en 1976 une sélection de fonctions thermodynamiques sur un peu plus de 120 composés solides, liquides ou gazeux du chrome. En 1982, Wagman et al. [10] regroupent pour le NBS des données thermodynamiques concernant divers composés chimiques, dont ceux du chrome, publiées antérieurement pour cet organisme. Schmidt [148] en 1984, Phillips et al. [149] en 1988, Slobodov et al. [150] en 1993 et Ball et

© Archives de l'Académie des sciences

▷ *Nicolas-Louis Vauquelin a découvert le chrome*

Nordstrom [151] en 1998 reprennent ou révisent les données proposées par Dellien et al. [147] ou Wagman et al. [10]. On peut ajouter à cette liste les compilations de données thermodynamiques de Barin [51], de Kubaschewski et al. [81] et de Chase [33], consacrées à de nombreux composés solides, dont ceux du chrome.

L'analyse des articles récents du groupe d'Helgeson [6,152-154] permet également d'établir un jeu de données concernant certaines espèces solubles du chrome dans l'eau.

Nous exposerons, dans ce qui suit, les données thermodynamiques ($\Delta_f G°$, $\Delta_f H°$, S° et Cp°) que certains auteurs ont établies ou retenues pour les oxydes de chrome et les espèces solubles du chrome dans l'eau. Une fois notre sélection opérée, nous regrouperons au fur et à mesure dans le tableau 38 les fonctions thermodynamiques standard retenues.

## 6.2.1. Le chrome solide

Les $\Delta_f G°$ et $\Delta_f H°$ du chrome sont par définition égaux à zéro à toutes températures. L'analyse des données de la littérature [9,10,33,81,147-151,155-159] montre que la dispersion des valeurs retenues par divers auteurs pour l'entropie molaire standard S° et la capacité calorifique molaire standard Cp° de cet élément est faible. Les valeurs de S° et de Cp° que nous retenons pour $Cr_{(s)}$ sont celles recommandées par Chase [33], résultat d'une exploitation de très nombreuses données expérimentales. Ces données, également sélectionnées par Ball et Nordstrom [151] et Robie et Hemingway [160], sont exposées dans le tableau 38.

## 6.2.2. Les ions chromeux et chromiques

### 6.2.2.1. L'ion chromeux $Cr^{2+}$

A notre connaissance, le potentiel normal du couple $Cr^{2+}/Cr_{(s)}$ n'a jamais été mesuré ; il est toujours calculé. Le tableau 31 regroupe les fonctions thermodynamiques de l'ion $Cr^{2+}$ relevées dans divers ouvrages récents de compilations de données sur les composés du chrome. Nous décrivons succinctement les diverses options prises par les auteurs de ces compilations pour aboutir à leur sélection.

La valeur de $\Delta_f H°$ que proposent Delien et al. [147] pour l'ion $Cr^{2+}$ est obtenue en privilégiant :

- les mesures calorimétriques effectuées par Gregory et Burton [161] sur la dissolution de $CrCl_{2(s)}$ dans des solutions aqueuses de KCl 1M ($CrCl_{2(s)} \Leftrightarrow Cr^{2+} + 2\ Cl^-$, avec $\Delta_f H° = -75{,}3$ kJ.mol$^{-1}$, proche de la valeur -77,8 kJ.mol$^{-1}$ proposée par Recoura [162] en 1886) ;
- la valeur de $\Delta_f H°$ (-395,48 kJ.mol$^{-1}$) obtenue par Stout et Chisholm [163] pour $CrCl_{2(s)}$ .

Dans un premier temps, ils corrigent le $\Delta_f H$ de la réaction de dissolution des effets de la force ionique du milieu, par une méthode non explicitée, puis connaissant les $\Delta_f H°$ de $CrCl_{2(s)}$ et de $Cl^-$, ils calculent pour $Cr^{2+}$ un $\Delta_f H°$ égal à –143,5 kJ.mol$^{-1}$. En combinant cette dernière donnée à un S° estimé (-100,4 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) selon des critères non fournis, ils proposent pour $Cr^{2+}$ un $\Delta_f G°$ égal à -146,4 kJ.mol$^{-1}$ (-145,4 kJ.mol$^{-1}$ selon nos calculs !).

Pour $Cr^{2+}$, Wagman et al. [10] sélectionnent un $\Delta_f H°$ égal à -143,5 kJ.mol$^{-1}$. Mais, Kirklin [164], qui a récemment effectué une révision critique des fonctions thermodynamiques proposées par ces auteurs, révèle, en particulier, que la valeur proposée pour $Cr^{2+}$ est erronée. Cette erreur aurait été générée par une mauvaise transcription de la valeur de $\Delta_f H°$ de l'espèce $CrCl_2$° (-477,8 pour -473,2 kJ.mol$^{-1}$) utilisée pour le calcul du $\Delta_f H°$ de $Cr^{2+}$. En tenant compte de cette correction Kirklin propose pour $Cr^{2+}$ un $\Delta_f H°$ égal à -138,9 kJ.mol$^{-1}$, valeur proposée par Rossini et al. [14] en 1952 pour le NBS.

Si Schimdt [148] retient les données publiées par Cotton et Wilkinson [165] et Barnes et al. [166], Philips et al. [149] privilégient les données sélectionnées par Dellien et al. [147] (voir ci-dessus).

Slobodov et al. [150] sélectionnent pour $Cr^{2+}$ le $\Delta_f H°$ publié par Wagman et al. [10] (voir plus haut). Ils estiment le $\Delta_f G°$ de cet ion à partir du potentiel normal apparent E°' (-0,412 V/ENH) du couple $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ mesuré en milieu sulfurique par Grube et Breitinger [167] en 1927, et du $\Delta_f G°$ qu'ils retiennent pour $Cr^{3+}$ que nous présenterons par la suite.

Pour obtenir le $\Delta_f G°$ de $Cr^{2+}$, Shock et al. [153] associent le E°' du couple $Cr^{3+}/Cr^{2+}$, -0,429 V/ENH, déterminé en milieu chlorure 1M par Biedermann et Romano [168] avec leur $\Delta_f G°$ sélectionné pour $Cr^{3+}$, que nous verrons plus loin. Avec la valeur de $\Delta_f G°_{Cr2+}$ ainsi obtenue et des S° estimés pour $Cr^{2+}$ et $Cr^{3+}$, combinés aux S° recommandés par CODATA pour $H^+$ et $H_{2(g)}$, ils atteignent la valeur de $\Delta_f H°_{Cr2+}$.

Même si en combinant divers résultats de la littérature Ball et Nordstrom [151] calculent pour l'ion $Cr^{2+}$ une valeur de $\Delta_f H°$ égale à -129,5 kJ.mol$^{-1}$, ils retiennent finalement le

$\Delta_f H°$ publié par Dellien et al. [147] (voir plus haut). Pour atteindre le $\Delta_f G°$ de $Cr^{2+}$, ils combinent :

- une valeur corrigée (-0,378 V/ENH) du E°' obtenu par Biedermann et Romano [168] pour le couple $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ en milieu NaCl 1M ;
- leur valeur de $\Delta_f G°$ retenue pour $Cr^{3+}$.

La correction apportée par ces auteurs, pour atteindre le E° du couple $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ à dilution infinie, s'appuie sur l'estimation des coefficients d'activité des ions $Cr^{2+}$ et $Cr^{3+}$. Ils déterminent le S° de cet ion à partir des $\Delta_f H°$ et $\Delta_f G°$ obtenus.

Ce qui suit confirme la situation confuse existant quant aux valeurs des fonctions thermodynamiques de l'ion $Cr^{2+}$.

Pourbaix [1] sélectionne pour $Cr^{2+}$ un $\Delta_f G°$ extrait de l'ouvrage de Latimer [31], égal à -176,15 kJ.mol$^{-1}$, qui conduit au potentiel normal E° = -0,913 V/ENH pour le couple $Cr^{2+}/Cr$. Lee [155] utilise ce même $\Delta_f G°$ et un S° dont l'origine nous est inconnue pour établir les diagrammes E-pH du système Cr-$H_2O$ à température élevée.

Dans sa compilation des E° des systèmes redox, Bratsch [8] recommande, à 25°C pour le couple redox $Cr^{2+}/Cr$, la valeur E° = -0,89 V/ENH, soit un $\Delta_f G°_{Cr2+}$ égal à -171,7 kJ.mol$^{-1}$.

Niki [169] retient pour le couple $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ un E°' de -0,424V/ENH, calculé à partir du potentiel normal apparent obtenu par Biedermann et Romano [168] (voir plus haut) en tenant compte de la formation des complexes $CrCl^{2+}$ et $CrCl_2^+$. Pour calculer le $\Delta_f H°$ de $Cr^{2+}$ (-171,96 kJ.mol$^{-1}$), il combine le $\Delta_r G°$ de la réaction :

$$Cr^{3+} + e^- \Leftrightarrow Cr^{2+}$$

obtenu à partir du E°' cité ci-dessus, avec le $\Delta_f H°$ (-251,04 kJ.mol$^{-1}$) de $Cr^{3+}$ établi par Dellien et Hepler [170], que nous verrons par la suite, et les S° estimés pour $Cr^{2+}$ (-100,4 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) et $Cr^{3+}$ (-292,9 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$). En retenant certaines valeurs pour les S° de $Cr_{(s)}$, $Cr^{2+}$, $Cr^{3+}$, $H_{2(g)}$ et $H^+$, Niki obtient le $\Delta_f G°$ de $Cr^{2+}$ (-173,90 kJ.mol$^{-1}$), à partir de la réaction :

$$Cr_{(s)} + 2\,H^+ \Leftrightarrow Cr^{2+} + H_{2(g)}$$

tout comme le $\Delta_f G°$ de $Cr^{3+}$ (-215,06 kJ.mol$^{-1}$), à partir de :

$$Cr_{(s)} + 3\,H^+ \Leftrightarrow Cr^{3+} + 1{,}5\,H_{2(g)}$$

Pour l'élaboration des diagrammes E-pH d'équilibres du système Cr-$H_2O$ en fonction de la température :

- Cubicciotti [157] utilise pour l'ion $Cr^{2+}$ les fonctions thermodynamiques sélectionnées par Chen et al. [171] ($\Delta_f G°$ = -176,1 kJ.mol$^{-1}$ et S° = 18 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) ;
- Beverskog et Puigdomenech [158] retiennent pour $Cr^{2+}$ les données estimées par Niki et al. [169] (voir ci-dessus).

Dans leur étude des conditions de potentiel et de pH pour lesquelles les sulfures sont adsorbés à la surface du chrome, Marcus et Protopopoff [159] utilisent pour l'espèce $Cr^{2+}$ le $\Delta_f G°$ sélectionné par Silverman [156], issu de la compilation de Naumov et al. [15], qui est égal à -164 kJ.mol$^{-1}$, et le S° retenu par Chen et al. [171], égal à 18 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$.

#### 6.2.2.2. L'ion chromique $Cr^{3+}$

Le tableau 32 regroupe les fonctions thermodynamiques de l'ion $Cr^{3+}$ relevées dans les diverses compilations thermodynamiques consultées.

La valeur retenue par Dellien et al. [147] pour $Cr^{3+}$, $\Delta_f H°$ = -238,49 kJ.mol$^{-1}$, correspond à la valeur moyenne des enthalpies de formation, comprises entre -213,4 et -259,4 kJ.mol$^{-1}$, obtenues (ou recalculées) lors d'études calorimétriques effectuées par divers auteurs. En combinant cette valeur avec un S° estimé selon une méthode non décrite, ils calculent le $\Delta_f G°$ de l'ion chromique.

Les données retenues pour $Cr^{3+}$ par Schimdt [148] proviennent des travaux de Vasil'ev et al. [172-174] que nous analyserons par la suite, celles de Phillips et al. [149] sont extraites de la compilation de Naumov et al. [15]. Notons simplement, pour l'instant, que le $\Delta_f H°$, égal à -254,4±1,3 kJ.mol$^{-1}$, proposé par Vasil'ev et al. [174] correspond à la valeur moyenne des $\Delta_f H°$, extrapolés à dilution infinie, enregistrés lors de divers essais calorimétriques. Ces auteurs proposent également pour $Cr^{3+}$ un S° égal à -269,45 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$.

Slobodov et al. [150] s'appuient sur les publications de Latimer [31] et de Lamb et Fonda [175] pour déterminer le $\Delta_f G°$ de l'ion $Cr^{3+}$, puis, en combinant cette donnée avec le S° estimé par Shock et Helgeson [7], ils obtiennent le $\Delta_f H°$ de $Cr^{3+}$.

Shock et al. [153] retiennent pour $Cr^{3+}$ la valeur du $\Delta_f H°$ proposée par Dellien et Hepler [170], qu'ils associent à l'entropie obtenue pour cet ion par Sassini et Shock [154] pour

estimer le $\Delta_f G°$ de $Cr^{3+}$. La valeur proposée par Dellien et Hepler [170] est la valeur moyenne des valeurs des $\Delta_f H°$ obtenues lors de trois essais calorimétriques distincts que nous étudierons par la suite.

Ball et Nordstrom [151] analysent divers travaux [170,172-174,176,177] où intervient l'ion chromique $Cr^{3+}$, pour finalement ne retenir que les résultats des études calorimétriques de :

- Evans [176] sur la réduction du Cr(VI) en Cr(III) par le Fe(II) :

$$0{,}5\ Cr_2O_7^{2-} + 3\ Fe^{2+} + 7\ H^+ \Leftrightarrow Cr^{3+} + 3\ Fe^{3+} + 3{,}5\ H_2O \quad \text{avec } \Delta_f H° = -376{,}1 \pm 0{,}4\ kJ.mol^{-1}\ ;$$

- Dellien et Hepler [170] sur l'oxydation du Cr(II) en Cr(III) par le Fe(III) :

$$Cr^{2+} + Fe^{3+} \Leftrightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+} \quad \text{avec } \Delta_f H° = -151{,}9 \pm 2{,}5\ kJ.mol^{-1}\ ;$$

et, en retraitant les résultats de ces études, obtenir pour $Cr^{3+}$ des $\Delta_f H°$ égaux à -239,3±6,4 et -246,5 ± 4,1 $kJ.mol^{-1}$. Leur sélection finale se porte sur la moyenne de ces deux résultats : -242,9 ± 4,1 $kJ.mol^{-1}$. La combinaison de cette dernière donnée avec l'entropie déterminée par Sassini et Shock [154] leur autorise l'estimation du $\Delta_f G°$ de $Cr^{3+}$. Notons que dans leur choix final Ball et Nordstrom n'accordent aucun poids aux résultats de Vasil'ev et al. [172-174,177].

L'examen des données présentées dans le tableau 32 montre à l'évidence qu'il existe une grande incertitude sur les fonctions thermodynamiques de $Cr^{3+}$. Cette situation est aggravée par ce qui suit.

Pourbaix [1] utilise pour $Cr^{3+}$ un $\Delta_f G°$ sélectionné par Latimer [31], égal à -215,5 $kJ.mol^{-1}$, et obtient ainsi le potentiel normal E° = -0,744 V/ENH pour le couple $Cr^{3+}/Cr$, identique à celui recommandé par Bratsch [8] (E° = -0,74 V/ENH).

Pour obtenir les diagrammes E-pH d'équilibres du système Cr-$H_2O$ à température élevée :

- Lee [155] retient pour $Cr^{3+}$ les $\Delta_f G°$ et S° (-307,5 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) proposés par Latimer [31] ;
- Cubicciotti [157] utilise les fonctions thermodynamiques sélectionnées par Chen et al. [171] ($\Delta_f G°$ = -215,5 $kJ.mol^{-1}$ et S° = -307 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), c'est-à-dire les données retenues également par Latimer ;
- Beverskog et Puigdomenech [158], comme pour $Cr^{2+}$, choisissent les données calculées par Niki et al. [169] ($\Delta_f G°$ = -215 $kJ.mol^{-1}$ et S° = -293 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) ;
- Marcus et Protopopoff [159] prennent pour l'espèce $Cr^{3+}$ le $\Delta_f G°$ sélectionné par Silverman [156], issu de la compilation de Naumov et al. [15], qui est égal à -203 $kJ.mol^{-1}$, et le S° retenu par Chen et al. [171], égal à -307 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

## Tableau 31. Fonctions thermodynamiques standard pour l'ion $Cr^{2+}$ trouvées dans diverses compilations de données thermodynamiques

| Espèces | $\Delta_f G°$ ($kJ.mol^{-1}$) | $\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$) | S° ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) | Cp° ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Cr^{2+}$ | -146,4 | -143,5 | -100,4 | - | [147] 1976 |
| | - | -143,5 | - | - | [10] 1982 |
| | -184,05 | -143,5 | 29,16 | - | [148] 1984 |
| | -146,4 | -143,5 | -100,0 | -10 | [149] 1988 |
| | -174,3 | -143,5 | -3,8 | - | [150] 1993 |
| | -164,84 | -163,18 | -101,25 | -30,54 | [153] 1997 |
| | -161,8 | -143,5 | -45,7 | - | [151] 1998 |

## Tableau 32. Données thermodynamiques standard concernant l'ion $Cr^{3+}$ trouvées dans diverses compilations de données thermodynamiques

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Cr^{3+}$ | -194,56 | -238,49 | -318,0 | - | [147] 1976 |
| | -224,64 | -254,39 | -269,1 | - | [148] 1984 |
| | -203,9 | -211,7 | -316,3 | -10 | [149] 1988 |
| | -213,9 | -256,1 | -313,8 | - | [150] 1993 |
| | -206,27 | -251,04 | -322,2 | -95,81 | [153] 1997 |
| | -198,3 | -242,9 | -322,2 | - | [151] 1998 |

### 6.2.2.3. Analyse de divers travaux et sélection de fonctions thermodynamiques pour les ions chromeux et chromiques

L'examen des divers travaux exposés ci-dessus montre des différences importantes entre les valeurs des fonctions thermodynamiques des ions $Cr^{2+}$ et $Cr^{3+}$ obtenues ou utilisées par les divers auteurs. Pour tenter d'effectuer une sélection cohérente des fonctions thermodynamiques des ions $Cr^{2+}$ et $Cr^{3+}$, nous nous appuierons sur des résultats expérimentaux ou des estimations qui nous apparaissent les plus fiables ou les plus probables.

Notre première sélection se portera sur les entropies standard estimées par Sassini et Shock [154] pour $Cr^{2+}$ et $Cr^{3+}$, respectivement égales à -101,3 et -322,2 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$. Ces données, en regard des différentes valeurs proposées, nous apparaissent les plus probables. Elles sont dérivées des corrélations relevées entre les entropies standard et les rayons électrostatiques effectifs des ions de même charge et leurs nombres de coordination. Nous retenons également pour $Cr^{2+}$ et $Cr^{3+}$ les chaleurs spécifiques standard proposées par Sassini et Shock (Tableau 38).

Des divers travaux s'attachant à la mesure du E°' du couple $Cr^{3+}/Cr^{2+}$, dont Ball et Nordstrom [151] présentent, nous semble-t-il, la liste exhaustive, nous privilégions celui de Biedermann et Romano [168] qui nous apparaît être le plus sérieusement mené expérimentalement. Ils déterminent à 25°C un E°' de –0,429±0,001 V/ENH en milieu NaCl 1M, ou encore, compte tenu de la formation des complexes $CrCl_n^{(3-n)+}$, un E° de -0,400 V/ENH pour des solutions diluées de chlorures de chrome. Nous retenons également les résultats de Ball et Nordstrom [151] qui révisent le travail de Biedermann et Romano en estimant l'influence de la force ionique du milieu sur l'activité des ions $Cr^{3+}$ et $Cr^{2+}$. Ils proposent pour :

$$Cr^{3+} + e^- \Leftrightarrow Cr^{2+}$$

un potentiel normal standard égal à -0,378 V/ENH, soit une enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G° = \Delta_f G°_{(Cr2+)} - \Delta_f G°_{(Cr3+)} = 36,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Avec les S° proposés par Sassini et Shock [154] pour $Cr^{2+}$ et $Cr^{3+}$, (Tableau 38) nous pouvons atteindre le $\Delta_r S°$ de la réaction ci-dessus, qui prend la valeur de 155,6 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$. L'utilisation de la relation $\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$, permet de déterminer le $\Delta_r H°$, il est égal à 82,9 kJ.mol$^{-1}$.

Nous retenons ces valeurs comme d'éventuels critères de sélection dans l'analyse des résultats expérimentaux qui suivent.

#### Les essais de Dellien et Hepler [170] :

La valeur moyenne, $\Delta_f H°$ = -251,0±6,3 kJ.mol$^{-1}$, adoptée par Dellien et Hepler [170] pour $Cr^{3+}$ est générée, en prenant pour $Cr^{2+}$ un $\Delta_f H°$ = -143,5 kJ.mol$^{-1}$, par les mesures calorimétriques des réactions suivantes :

$$Cr^{2+} + Fe^{3+} \Leftrightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+}$$
avec $\Delta_r H° = -151,9$ kJ.mol$^{-1}$ (1)

$$Cr^{2+} + Cu^{2+} \Leftrightarrow Cr^{3+} + Cu^{+}$$
avec $\Delta_r H° = -108,4$ kJ.mol$^{-1}$ (2)

$$Cr^{3+} + 3\,Fe^{3+} + 2\,K^{+} + 4H_2O_{(l)} \Leftrightarrow K_2CrO_{4(s)} + 3\,Fe^{2+} + 8\,H^{+}$$
avec $\Delta_r H° = 360,6$ kJ.mol$^{-1}$ (3)

les valeurs $\Delta_f H°$ exposées sont corrigées, d'après ce que nous pouvons savoir, de l'effet du milieu.

Nous nous proposons d'analyser une partie des résultats de Dellien et Hepler à partir du critère retenu ci-dessus :
$\Delta_f H°_{Cr2+} - \Delta_f H°_{Cr3+} = 82,9$ kJ.mol$^{-1}$.

Il va de soi que le choix des valeurs des $\Delta_f H°$ des espèces $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Cu^{2+}$ et $Cu^{+}$ aura une importance extrême sur la valeur finale de $\Delta_f H°_{Cr2+} - \Delta_f H°_{Cr3+}$. Les valeurs que nous retenons pour $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Cu^{2+}$ et $Cu^{+}$ sont peu différentes de celles utilisées par Dellien et Hepler. Si nous utilisons pour $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ les $\Delta_f H°$ sélectionnés (Tableau 15), -90,0 et -49,0 kJ.mol$^{-1}$- respectivement, nous obtenons à partir du $\Delta_f H°$ de la réaction (1) ci-dessus un $\Delta_f H°_{Cr2+} - \Delta_f H°_{Cr3+}$ égal à 110,9 kJ.mol$^{-1}$, valeur incompatible avec le critère de sélection retenu plus haut.

Avec la réaction (2), si nous retenons pour $Cu^{2+}$ la valeur $\Delta_f H° = 64,9$ kJ.mol$^{-1}$ recommandée par CODATA (Tableau 1) et pour $Cu^{+}$ la valeur $\Delta_f H° = 70,57$ kJ.mol$^{-1}$ proposée par Ciavatta et al. [178], nous obtenons 114,1 kJ.mol$^{-1}$ pour $\Delta_f H°_{Cr2+} - \Delta_f H°_{Cr3+}$. Ce résultat est également incompatible avec notre critère de sélection. Notons qu'il y a une incertitude sur cet essai, car la valeur proposée par les auteurs pour $Cr^{3+}$, $\Delta_f H° = -255,0$ kJ.mol$^{-1}$, contient une erreur de calcul si la valeur reportée $\Delta_f H° = -108,4$ kJ.mol$^{-1}$ est fiable.

En utilisant les valeurs de $\Delta_f H°$ sélectionnées pour $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ (Tableau 15), de CODATA pour $H^{+}$, $K^{+}$ et $H_2O_{(l)}$ (Tableau 1) et -1403,31 kJ.mol$^{-1}$ pour $K_2CrO_{4(s)}$ [147], l'exploitation du résultat présenté pour la réaction 3 donne pour $Cr^{3+}$ un $\Delta_f H°$ égal à -239,3 kJ.mol$^{-1}$.

## L'essai de Evans [176] :

Evans étudie la réduction des dichromates par le fer ferreux :

$$0,5\ Cr_2O_7^{2-} + 3\ Fe^{2+} + 7\ H^{+} \Leftrightarrow Cr^{3+} + 3\ Fe^{3+} + 3,5\ H_2O_{(l)} \quad \text{avec } \Delta_r H° = -376,1 \pm 0,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'association de ce $\Delta_r H°$ avec les valeurs de $\Delta_f H°$ admises pour $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ (Tableau 15), pour $H^{+}$ et $H_2O_{(l)}$ (Tableau 1) et la valeur de -1476,2 kJ.mol$^{-1}$ pour le $\Delta_f H°$ de $Cr_2O_7^{2-}$ que nous sélectionnerons par la suite (Tableau 38), aboutit à un $\Delta_f H°$ de -236,8 kJ.mol$^{-1}$ pour $Cr^{3+}$ .

## Les essais de Vasil'ev et al. [172-174,178] :

Vasil'ev et al. proposent pour $Cr^{3+}$ un $\Delta_f H°$ égal à -254,4±1,3 kJ.mol$^{-1}$, qui correspond à la valeur moyenne des $\Delta_f H°$, extrapolés à dilution infinie, enregistrés lors de divers essais calorimétriques sur :

- la réduction du dichromate de sodium en milieu perchlorique par l'éthanol ou le formaldéhyde ;
- la dissolution de $KCr(SO_4)_2,12H_2O_{(s)}$ en milieu perchlorique.

Les valeurs des $\Delta_f H°$ obtenues pour $Cr^{3+}$ au cours de ces diverses expérimentations se situent entre -251,5 et -256,0 kJ.mol$^{-1}$.

Nous ne disposons pas des valeurs des $\Delta_f H°$ utilisées par ces auteurs pour les espèces $Cr_2O_7^{2-}$ et $HCrO_4^{-}$ et les composés organiques, sauf pour $CH_2O_{(l)}$ dans l'eau à dilution infinie (-178,3 kJ.mol$^{-1}$). C'est pourquoi nous réexaminons les résultats de cette équipe, qui déterminent les $\Delta_r H°$ de ces réactions à dilution infinie, en utilisant les $\Delta_f H°$ fournis par Wagman et al. [10] pour les composés organiques dilués dans l'eau et ceux que nous sélectionnerons (Tableau 38) ci-après pour les ions $Cr_2O_7^{2-}$ et $HCrO_4^{-}$.

*A) La réduction du dichromate de sodium en milieu perchlorique par l'éthanol*

Cette réduction peut, en tenant compte de l'équilibre existant entre les espèces $Cr_2O_7^{2-}$ et $HCrO_4^{-}$, être représentée par les deux réactions qui suivent :

$$2\ HCrO_4^{-} + 3\ C_2H_5OH_{(l)} + 8\ H^{+} \Leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ CH_3CHO_{(l)} + 8\ H_2O_{(l)} \quad \text{avec } \Delta_r H° = -809,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ C_2H_5OH_{(l)} + 8\ H^{+} \Leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ CH_3CHO_{(l)} + 7\ H_2O_{(l)} \quad \text{avec } \Delta_r H° = -790,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La combinaison de ces $\Delta_r H°$ avec les valeurs des $\Delta_f H°$ retenues pour $H^{+}$, $H_2O_{(l)}$ (Tableau 1), pour $Cr_2O_7^{2-}$ et $HCrO_4^{-}$ (Tableau 38) et celles proposées par Wagman et al. [10] pour $C_2H_5OH_{(l)}$ dans l'eau à dilution infinie (-288,3 kJ.mol$^{-1}$) et pour l'acétaldéhyde $CH_3CHO_{(l)}$ dilué dans 1000 moles d'eau (-199,07 kJ.mol$^{-1}$), permet de déterminer pour chaque réaction le $\Delta_f H°$ de $Cr^{3+}$.

A partir de la première réaction on obtient pour $Cr^{3+}$ un $\Delta_f H°$ égal à -268,03 kJ.mol$^{-1}$ et -266,66 kJ.mol$^{-1}$ avec la seconde, valeurs nettement plus négatives que celles calculées par Vasil'ev et al., -254,81 et -255,18 kJ.mol$^{-1}$ respectivement. Nous retenons la valeur moyenne -267,3 kJ.mol$^{-1}$.

*B) La réduction du dichromate de sodium en milieu perchlorique par le formaldéhyde*

Toujours en tenant compte de l'équilibre existant entre les espèces $Cr_2O_7^{2-}$ et $HCrO_4^{-}$, cette réduction peut être représentée par les deux

réactions qui suivent :

$$2\ HCrO_4^- + 3\ CH_2O_{(l)} + 8\ H^+ \Leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ HCOOH_{(l)} + 5\ H_2O_{(l)}$$
avec $\Delta_rH° = -460,83\ kJ.mol^{-1}$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ CH_2O_{(l)} + 8\ H^+ \Leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ HCOOH_{(l)} + 4\ H_2O_{(l)}$$
avec $\Delta_rH° = -898,77\ kJ.mol^{-1}$

Le même type de calcul que celui proposé ci-dessus avec les valeurs des $\Delta_fH°$ préconisées par Wagman et al. [10] pour $CH_2O_{(l)}$ dans 60 moles d'eau (-170,7 $kJ.mol^{-1}$) et pour l'acide formique $HCOOH_{(l)}$ dans l'eau à dilution infinie (-425,55 $kJ.mol^{-1}$), aboutit pour $Cr^{3+}$ à un $\Delta_fH°$ égal à -236,97 $kJ.mol^{-1}$ avec la première réaction et -233,54 $kJ.mol^{-1}$ avec la seconde, soit -235,3 $kJ.mol^{-1}$ comme valeur moyenne. Les valeurs obtenues sont significativement différentes comparées à celles proposées par Vasil'ev et al., -252,44 et –251,21 $kJ.mol^{-1}$ respectivement.

*C) La dissolution de $KCr(SO_4)_2,12H_2O_{(s)}$ en milieu perchlorique*

Vasil'ev et al. déterminent dans une première étape l'enthalpie de formation standard de $KCr(SO_4)_2,12H_2O_{(s)}$, égale à –5789,78±2,10 $kJ.mol^{-1}$, valeur proche de celle retenue par Fabricius et al. [179] -5787 $kJ.mol^{-1}$, mais différente de celle sélectionnée par Wagman et al. [10] –5777,3 $kJ.mol^{-1}$. Dans une seconde étape, ils déterminent les $\Delta_fH°$ de la dissolution de ce sel à dilution infinie, dissolution qui peut être décrite par les réactions qui suivent, en prenant en compte l'équilibre entre $HSO_4^-$ et $SO_4^{2-}$ :

$$KCr(SO_4)_2,12H_2O_{(s)} \Leftrightarrow K^+ + Cr^{3+} + 2\ SO_4^{2-} + 12\ H_2O_{(l)}$$ avec $\Delta_rH° = +30,92\ kJ.mol^{-1}$

$$KCr(SO_4)_2,12H_2O_{(s)} + 2\ H^+ \Leftrightarrow K^+ + Cr^{3+} + 2\ HSO_4^- + 12\ H_2O_{(l)}$$ avec $\Delta_rH° = +76,27\ kJ.mol^{-1}$

En utilisant les valeur de $\Delta_fH°$ sélectionnées pour $H_2O_{(l)}$, $H^+$, $K^+$, $HSO_4^-$ et $SO_4^{2-}$ (Tableau 1) et celle obtenue par les auteurs pour $KCr(SO_4)_2,12H_2O_{(s)}$, on détermine un $\Delta_fH°$ égal à -258,08 $kJ.mol^{-1}$ pour $Cr^{3+}$ avec la première réaction, et à -257,63 $kJ.mol^{-1}$ avec la seconde ; soit une valeur moyenne de -257,9 $kJ.mol^{-1}$. Ces résultats sont plus négatifs d'environ 5 $kJ.mol^{-1}$ que ceux obtenus par Vasil'ev et al.

En effectuant le même calcul, mais avec cette fois la valeur de $\Delta_fH°$ recommandée par Wagman et al. [10] pour $KCr(SO_4)_2,12H_2O_{(s)}$, on aboutit pour $Cr^{3+}$ à un $\Delta_fH°$ égal à -245,60 $kJ.mol^{-1}$ avec la première réaction, et à -245,13 $kJ.mol^{-1}$ avec la seconde ; soit une valeur moyenne de - 245,4 $kJ.mol^{-1}$.

Pour opérer notre choix d'un $\Delta_fH°$ pour l'ion $Cr^{3+}$ nous :

- rejetons les résultats obtenus à partir des essais de Vasil'ev et al. sur la réduction du dichromate par l'éthanol et le formaldéhyde qui génèrent les valeurs extrêmes des $\Delta_fH°$ recalculées, –267,3 et –235,3 $kJ.mol^{-1}$ ; de plus, on peut s'interroger sur la précision de certaines des données thermodynamiques concernant les composés organiques ;
- gardons les données recalculées à partir des essais de Dellien et Hepler sur la formation du chromate de potassium (-239,3 $kJ.mol^{-1}$), de Evans sur la réduction des dichromates par le fer (II) (-236,8 $kJ.mol^{-1}$) et de Vasil'ev et al. sur la dissolution de $KCr(SO_4)_2,12H_2O_{(s)}$ (-245,4 $kJ.mol^{-1}$) en utilisant le $\Delta_fH°$ proposé par Wagman et al. [10] pour ce sel.

La valeur moyenne des trois $\Delta_fH°$ retenus donne pour $Cr^{3+}$ un $\Delta_fH°$ égal à -240,5 $kJ.mol^{-1}$. La combinaison de cette donnée avec les entropies admises pour $H_{2(g)}$, $H^+$, $Cr^{3+}$ et $Cr_{(s)}$ (Tableaux 1 et 38) permet d'atteindre la valeur de $\Delta_fG°_{Cr3+}$, -195,9 $kJ.mol^{-1}$, à partir de la réaction :

$$Cr_{(s)} + 3\ H^+ \Leftrightarrow Cr^{3+} + 1,5\ H_{2(g)}$$

Maintenant, connaissant le $\Delta_fG°$ de $Cr^{3+}$, et le potentiel normal standard sélectionné ci-dessus, égal à –0,378 V/ENH soit encore $\Delta_rG° = 36,5\ kJ.mol^{-1}$, pour la réaction :

$$Cr^{3+} + e^- \Leftrightarrow Cr^{2+}$$

nous pouvons déterminer le $\Delta_fG°$ de $Cr^{2+}$, il prend pour valeur -159,4 kJ.mol-1.

A partir de la réaction :

$$Cr_{(s)} + 2\ H^+ \Leftrightarrow Cr^{2+} + H_{2(g)}$$

connaissant les $\Delta_fG°$ et $S°$ de $Cr_{(s)}$ et $Cr^{2+}$, on peut atteindre le $\Delta_fH°$ de $Cr^{2+}$ : -157,7 $kJ.mol^{-1}$.

Les valeurs obtenues pour les $\Delta_fG°$ et $\Delta_fH°$ de l'ion $Cr^{2+}$ sont significativement plus négatives que celles communément admises (Tableau 31), celles de l'ion $Cr^{3+}$ un peu plus positives (Tableau 32). Néanmoins, nous sélectionnons l'ensemble de ces données, car la démarche utilisée pour les atteindre nous apparaît recommandable, puisqu'elle intègre un E° corrigé des effets du milieu pour le couple $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ et une estimation du $\Delta_fH°$ de l'ion $Cr^{3+}$ à partir de plusieurs travaux expérimentaux.

Il n'en demeure pas moins que l'incertitude sur ces données reste grande en regard de la dispersion des données proposées par la littérature.

L'ensemble des fonctions thermodynamiques retenues pour $Cr^{2+}$ et $Cr^{3+}$ est regroupé dans le tableau 38. Avec les $\Delta_f G°$ sélectionnés nous pouvons estimer les potentiels normaux des couples $Cr^{3+}/Cr_{(s)}$ et $Cr^{2+}/Cr_{(s)}$ :

$$Cr^{3+} + 3\,e^- \Leftrightarrow Cr_{(s)} \quad E° = -0{,}677\ V/ENH$$

$$Cr^{2+} + 2\,e^- \Leftrightarrow Cr_{(s)} \quad E° = -0{,}826\ V/ENH$$

Le E° obtenu pour le couple $Cr^{3+}/Cr_{(s)}$ est significativement différent de celui mesuré, non corrigé des effets du milieu, par Grube et Breitinger [167] (-0,51V/ENH) et de celui recommandé par Bratsch [8] (-0,74V/ENH). Pour le couple $Cr^{2+}/Cr_{(s)}$, nous avons un E° différent des valeurs utilisées par Pourbaix [1] et Bratsch [8], -0,91 et –0,89V/ENH respectivement.

### 6.2.2.4. Les complexes hydroxylés des ions chromeux et chromiques

*6.3.2.4.1. Espèce hydroxylée du chrome (II)*

Le résultat de la recherche bibliographique entreprise sur les espèces hydrolysées du chrome (II) se résume à une seule référence. Micskei et al. [180] proposent pour la formation de $CrOH^+$ à 25°C selon :

$$Cr^{2+} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow CrOH^+ + H^+$$
$$\text{avec } \beta^{II}_{1,1} = (CrOH^+)\,(H^+)/(Cr^{2+})$$

une constante de formation $\beta^{II}_{1,1}$ de $10^{-5,3}$, soit un $\Delta_f G°$ égal à 30,25 kJ.mol$^{-1}$.

Cette dernière valeur combinée aux $\Delta_f G°$ de $H^+$, $H_2O_{(l)}$ et $Cr^{2+}$ retenus précédemment (Tableaux 1 et 38) permet la détermination de la valeur de $\Delta_f G°_{CrOH+}$, à -366,3 kJ.mol$^{-1}$. En appliquant les relations empiriques proposées par Shock et al. [153] pour le calcul des entropies et des capacités calorifiques standard des espèces hydroxylées des cations divalents, on obtient un S° égal à -31,1 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ et un Cp° égal à 73 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$. Ces résultats nous autorisent le calcul de la valeur de $\Delta_f H°_{CrOH+}$, -413,2 kJ.mol$^{-1}$.

L'ensemble des fonctions thermodynamiques retenues pour $H^+$ et $H_2O_{(l)}$ (Tableau 1) et pour $Cr^{2+}$ et $CrOH^+$ (Tableau 38) permet l'estimation, en fonction de la température, de l'enthalpie de réaction de l'hydrolyse de l'ion chromeux, et donc de la constante $\beta^{II}_{1,1}$ ci-dessus. Les résultats obtenus à l'aide du logiciel HSC 4.1 sont exposés dans le tableau 33.

Ces données sont à utiliser avec prudence, car elles reposent sur un seul résultat expérimental. Notons que Micskei et al. proposent également des constantes de stabilité pour les complexes formés entre le chrome (II) et l'acide malonique, l'éthylènediamine, l'EDTA, etc...

## Tableau 33. Enthalpie libre de réaction et constante d'hydrolyse de l'ion Cr(II) en fonction de la température

| Réaction et constante d'hydrolyse | T°C | $\Delta_r G_T$ (kJ.mol$^{-1}$) | -log $\beta^{II}_{1,1}$ |
|---|---|---|---|
| $Cr^{2+} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow CrOH^+ + H^+$<br>$\beta^{II}_{1,1} = (CrOH^+)\,(H^+)/(Cr^{2+})$ | 25 | 30,25 | 5,30 |
| | 50 | 30,10 | 4,87 |
| | 75 | 29,66 | 4,45 |
| | 100 | 28,92 | 4,05 |
| | 125 | 27,84 | 3,65 |
| | 150 | 26,41 | 3,26 |

## Tableau 34. Les constantes de stabilité cumulatives et les enthalpies libres de formation des complexes hydroxyde du chrome (III)

| | $CrOH^{2+}$ | $Cr(OH)_2^+$ | $Cr(OH)_3°$ | $Cr(OH)_4^-$ | $Cr_2(OH)_2^{4+}$ | $Cr_3(OH)_4^{5+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\log \beta^{III}_{p,q}$ | -3,57<br>(-4,0) | -9,84<br>(-9,7) | -16,19<br>(-18) | -27,65<br>(-27,4) | -5,0<br>(-5,06) | -10,75<br>(-8,15) |
| $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | 20,38 | 56,17 | 93,58 | 157,83 | 28,54 | 61,36 |
| $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | -412,7 | -614,0 | -813,7 | -986,6 | -837,5 | -1474,9 |

( ) : Baes et Mesmer [11]

*6.3.2.4.2. Espèces hydroxylées du chrome (III)*
En solution aqueuse les espèces hydroxylées monomères du chrome (III) reconnues en solution sont $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$ (ou $CrO^+$), $Cr(OH)_3°$ (ou $HCrO_2°$) et $Cr(OH)_4^-$ (ou $CrO_2^-$) ; les espèces polynucléaires admises sont $Cr_2(OH)_2^{4+}$ et $Cr_3(OH)_4^{5+}$. Nous utilisons la forme $Cr(OH)_4^-$ bien que certains travaux [181,182] montrent qu'en milieu basique le Cr(III) pourrait se présenter sous la forme d'un complexe polynucléaire de stœchiométrie non définie.

Les réactions d'hydrolyse du Cr(III) avec les formes décrites ci-dessus peuvent se mettre sous la forme générale suivante :

$$p\ Cr^{3+} + q\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Cr_p(OH)_q^{(3p-q)} + q\ H^+$$
$$\text{avec } \beta^{III}_{p,q} = (Cr_p(OH)_q^{(3p-q)})\ (H^+)^q / (Cr^{3+})^p$$

Baes et Mesmer [11] en 1976, après avoir analysé les résultats de la littérature, recommandent pour ces complexes hydroxydes monomères et polynucléaires les constantes de stabilité cumulatives exposées dans le tableau 34.

A la fin des années 1980, Rai et al. [183] ont soigneusement étudié la solubilité en milieu perchlorate 0,01 M de $Cr(OH)_{3(s)}$ fraîchement préparé. De leurs travaux on peut extraire, à dilution infinie, les constantes de stabilité cumulatives regroupées dans le tableau 34. Elles sont proches de celles retenues par Baes et Mesmer. Ces constantes, que nous sélectionnons, permettent d'évaluer les $\Delta_f G°$ des réactions d'hydrolyse du Cr(III). Ces $\Delta_f G°$ combinés aux $\Delta_f G°$ retenus pour $H^+$, $H_2O_{(l)}$ et $Cr^{3+}$ (Tableaux 1 et 38), autorisent l'estimation des $\Delta_f G°$ des espèces hydrolysées du Cr(III). Les $\Delta_f G°$ obtenus sont exposés dans les tableaux 34 et 38.

Pour compléter, nous retenons les entropies proposées par Shock et al. [153] pour les complexes hydroxyde monomères du chrome (III). Ces entropies sont le résultat d'une exploitation des corrélations relevées entre les entropies des cations trivalents et leurs complexes hydroxylés.

La combinaison des $\Delta_f G°$ des réactions d'hydrolyse du Cr(III) (Tableau 34) avec les $\Delta_f H°$ et $S°$ de $H^+$, $H_2O_{(l)}$ et $Cr^{3+}$ (Tableaux 1 et 38) permet le calcul des $\Delta_f H°$ des complexes hydroxyde. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 38.

Les fonctions thermodynamiques retenues permettent la détermination des enthalpies libres de réaction des réactions d'hydrolyse du Cr(III) et donc des constantes cumulatives d'hydrolyse en fonction de la température. Les résultats obtenus à l'aide du logiciel HSC 4.1 sont exposés dans le tableau 35.

Notons que l'incertitude relevée sur les fonctions thermodynamiques des ions $Cr^{2+}$ et $Cr^{3+}$ (§ 6.3.2.3) s'applique de fait aux données des complexes hydroxylés de ces ions.

## Tableau 35. Enthalpies libres de réaction et constantes cumulatives d'hydrolyse des ions Cr(III) en fonction de la température

| Réactions et constantes successives d'hydrolyse | T°C | $\Delta_r G_T$ (kJ.mol$^{-1}$) | -log $\beta^{III}_{1,x}$ |
|---|---|---|---|
| $Cr^{3+} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow CrOH^{2+} + H^+$<br>$\beta^{III}_{1,1} = (CrOH^{2+})\,(H^+)/(Cr^{3+})$ | 25 | 20,38 | 3,57 |
| | 50 | 19,23 | 3,11 |
| | 75 | 18,91 | 2,84 |
| | 100 | 19,38 | 2,71 |
| | 125 | 20,68 | 2,71 |
| | 150 | 22,85 | 2,80 |
| $Cr^{3+} + 2\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Cr(OH)^{2+} + 2\,H^+$<br>$\beta^{III}_{1,2} = (Cr(OH)_2^{+})\,(H^+)^2/(Cr^{3+})$ | 25 | 56,17 | 9,84 |
| | 50 | 52,93 | 8,56 |
| | 75 | 50,32 | 7,55 |
| | 100 | 48,31 | 6,76 |
| | 125 | 46,89 | 6,15 |
| | 150 | 46,05 | 5,68 |
| $Cr^{3+} + 3\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Cr(OH)_3° + 3\,H^+$<br>$\beta^{III}_{1,3} = (Cr(OH)_3°)\,(H^+)^3/(Cr^{3+})$ | 25 | 93,58 | 16,19 |
| | 50 | 89,05 | 14,40 |
| | 75 | 85,64 | 12,85 |
| | 100 | 83,36 | 11,67 |
| | 125 | 82,21 | 10,79 |
| | 150 | 82,15 | 10,14 |
| $Cr^{3+} + 4\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Cr(OH)_4^{-} + 4\,H^+$<br>$\beta^{III}_{1,4} = (Cr(OH)_4^{-})\,(H^+)^4/(Cr^{3+})$ | 25 | 157,83 | 27,65 |
| | 50 | 154,59 | 24,99 |
| | 75 | 152,90 | 22,94 |
| | 100 | 152,60 | 21,36 |
| | 125 | 153,66 | 20,16 |
| | 150 | 156,06 | 19,27 |

## 6.2.3. Les espèces du chrome (VI) en solution

Les équilibres en solution entre les diverses espèces du chrome (VI) peuvent se mettre sous la forme des équations suivantes :

$$H_2CrO_4° \Leftrightarrow H^+ + HCrO_4^-$$

$$HCrO_4^- \Leftrightarrow H^+ + CrO_4^{2-}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow 2\,H^+ + 2\,CrO_4^{2-}$$

La littérature nous fournit les $\Delta_fG°$ et $\Delta_fH°$ de ces réactions. Il nous suffit de sélectionner les fonctions thermodynamiques de l'ion ($CrO_4^{2-}$), les plus fiables possibles, pour atteindre les fonctions thermodynamiques de l'acide chromique, du bichromate et du dichromate.

C'est ce que nous allons tenter de faire dans ce qui suit. Le tableau 36 regroupe les fonctions thermodynamiques sélectionnées par divers auteurs pour l'ion $CrO_4^{2-}$. En présentant leurs choix et des données complémentaires, nous tenterons d'opérer notre sélection.

### 6.2.3.1. L'ion chromate ($CrO_4^{2-}$)

Dellien et al. [147] adoptent pour $CrO_4^{2-}$ :

- un $\Delta_fH°$ obtenu à partir des mesures calorimétriques de la dissolution de $CrO_{3(s)}$ en milieu basique effectuées par Muldrow et Hepler [184] et Hepler [185] ;
- un S° moyen issu de plusieurs travaux sur la solubilité de $Ag_2CrO_{4(s)}$ ;
- un $\Delta_fG°$ résultat de la combinaison des valeurs précédentes.

Ce sont ces fonctions thermodynamiques que retiennent Phillips et al. [149] pour leur base de données.

Selon Kirklin [164], le $\Delta_fH°$ sélectionné pour l'ion chromate pour le NBS [10] est généré par l'exploitation des résultats obtenus en 1886 par Sabatier [186]. Le S° retenu pour $CrO_4^{2-}$ est lié aux mesures à différentes températures du potentiel du système $Ag/Ag_2CrO_{4(s)}/CrO_4^{2-}$ effectuées par Pan [187]. Enfin, le $\Delta_fG°$ est calculé à partir de la relation $\Delta_fG° = \Delta_fH° - T\Delta_fS°$ pour la réaction :

$$Cr_{(s)} + 2\,O_{2(g)} + H_{2(g)} \Leftrightarrow CrO_4^{2-} + 2\,H^+$$

Schimdt [148] et Shock et al. [153] retiennent les données publiées par O'Hare et Boerio [188]. Ces derniers auteurs déduisent à partir de mesures calorimétriques sur la solubilité de $Cs_2CrO_{4(s)}$ dans l'eau et des $\Delta_fH°$ présélectionnés pour $Cs^+$ et $CrO_4^{2-}$, le $\Delta_fH°$ du sel de césium et le S° de l'ion chromate. L'ensemble de ces données permet le calcul de $\Delta_fG°$ de $CrO_4^{2-}$.

Slobodov et al. [150] s'appuient en partie, semble-t-il, sur les résultats de Muldrow et Hepler [184] pour proposer les données exposées dans le tableau 36.

Ball et Nordstrom [151] analysent les travaux sur la dissolution de $Ag_2CrO_{4(s)}$, $Cs_2CrO_{4(s)}$, $PbCrO_{4(s)}$, $(NH_4)_2Cr_2O_{7(s)}$ et $CrO_{3(s)}$, pour au final recommander un $\Delta_fH°$ pour $CrO_4^{2-}$ égal à -879,0±1,0 kJ.mol$^{-1}$, résultat d'un compromis entre les valeurs obtenues qui se situent entre -878,4 et -881,6 kJ.mol$^{-1}$. Pour atteindre les $\Delta_fG°$ et S° de $CrO_4^{2-}$ , ils analysent les résultats d'une vingtaine de travaux sur le chromate d'argent.

Dans une première étape, Ball et Nordstrom en comparant les E° obtenus pour le système $Ag/Ag_2CrO_{4(s)}/CrO_4^{2-}$, les produits de solubilité de $Ag_2CrO_{4(s)}$ et les résultats des études calorimétriques effectuées également sur ce sel, distinguent deux $Ag_2CrO_{4(s)}$ suivant le mode de préparation : le $Ag_2CrO_{4(s)}$-A généré par électrolyse et le $Ag_2CrO_{4(s)}$-B obtenu par précipitation. Ces deux sels présentent un S° identique (216,8 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) mais des $\Delta_fH°$ différents, -728 kJ.mol$^{-1}$ pour $Ag_2CrO_{4(s)}$-A et -726,2 kJ.mol$^{-1}$ pour $Ag_2CrO_{4(s)}$-B.

Dans une seconde étape, avec ces résultats qui permettent d'atteindre les $\Delta_fG°$ des chromates d'argent A et B, connaissant le $\Delta_fG°$ recommandé par CODATA pour $Ag^+$, Ball et Nordstrom calculent le $\Delta_fG°$ et le S° de $CrO_4^{2-}$ partir des E° et des produits de solubilité cités ci-dessus. Des résultats obtenus, ils recommandent les valeurs moyennes présentées dans le tableau 36.

## Tableau 36. Données thermodynamiques concernant l'ion $CrO_4^{2-}$ trouvées dans diverses compilations de données thermodynamiques

| Espèces | $\Delta_f G°$ (KJ. mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (KJ. mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $CrO_4^{2-}$ | -727,85 | -881,15 | 50,20 | - | [147] 1976 |
| | -727,85 | -881,15 | 50,21 | | [10] 1982 |
| | -731,41 | -882,53 | 57,66 | - | [148] 1984 |
| | -727,6 | -881,1 | 50,20 | - | [149] 1988 |
| | -727,75 | -881,4 | 49,2 | - | [150] 1993 |
| | -731,36 | -882,53 | 57,74 | -261,92 | [152] 1993 |
| | -724,2 | -879,0 | 45,4 | - | [151] 1998 |

## Tableau 37. Enthalpies libres de réaction et constantes de dissociation successives de l'acide chromique en fonction de la température

| Réactions et constantes de dissociation successives de l'acide chromique | T°C | $\Delta_r G_T$ (kJ.mol$^{-1}$) | log $K_x$ |
|---|---|---|---|
| $H_2CrO_4° \Leftrightarrow HCrO_4^- + H^+$<br>$K_1 = (HCrO_4^-)(H^+)/(H_2CrO_4°)$ | 25 | -1,16 | 0,20 |
| | 50 | 1,35 | -0,22 |
| | 75 | 3,46 | -0,52 |
| | 100 | 5,19 | -0,73 |
| | 125 | 6,58 | -0,86 |
| | 150 | 7,65 | -0,95 |
| $HCrO_4^- \Leftrightarrow CrO_4^{2-} + H^+$<br>$K_2 = (CrO_4^{2-})(H^+)/(HCrO_4^-)$ | 25 | 37,23 | -6,52 |
| | 50 | 41,18 | -6,66 |
| | 75 | 45,68 | -6,85 |
| | 100 | 50,67 | -7,09 |
| | 125 | 56,13 | -7,37 |
| | 150 | 62,07 | -7,66 |

Enfin, Vasil'ev et al. [177] étudient par calorimétrie la solubilité du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_{7(s)}$) dans l'eau pure et dans des solutions 0,5, 1 et 1,5 N d'acide nitrique ou de soude. L'extrapolation de leurs résultats à dilution infinie aboutit à un $\Delta_fH°$ pour $CrO_4^{2-}$ égal à -881,69 kJ.mol$^{-1}$, égal à -879,48 kJ.mol$^{-1}$ pour $HCrO_4^-$. Le résultat obtenu pour $CrO_4^{2-}$ est proche de celui retenu par Ball et Nordstrom.

Pour $CrO_4^{2-}$ nous retenons l'ensemble des fonctions thermodynamiques obtenues par Ball et Nordstrom [152], résultat d'une analyse approfondie et d'une exploitation sérieuse d'un grand nombre de travaux. Cette sélection nous apparaît le meilleur compromis par rapport aux diverses données fournies par la littérature.

#### 6.2.3.2. L'acide chromique ($H_2CrO_4°$), le bichromate ($HCrO_4^-$) et le dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$)

Des travaux de Palmer et al. [189] sur les équilibres en solution aqueuse entre les différentes espèces du Cr(VI), menés entre 25 et 175°C avec des forces ioniques variables, nous pouvons extraire, en autres, pour les équilibres suivants les données $\Delta_fG°$, $\Delta_fH°$ et $\Delta_fS°$ :

$$CrO_4^{2-} + H^+ \Leftrightarrow HCrO_4^- \text{ avec } \Delta_fH° = 6\pm1 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_fS° = 145\pm3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

soit :

$$\Delta_fG° = -37,2 \text{ kJ.mol}^{-1}, \text{ ou encore } K = (HCrO_4^-)/[(CrO_4^{2-})\,(H^+)] = 10^{6,52}$$

$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \Leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O_{(l)} \text{ avec, } \Delta_fH° = -4\pm2 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_fS° = 269\pm8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

soit :

$$\Delta_fG° = -84,2 \text{ kJ.mol}^{-1}, \text{ ou encore } K = (Cr_2O_7^{2-})/[(CrO_4^{2-})^2\,(H^+)^2] = 10^{14,75}$$

Les valeurs des constantes obtenues sont compatibles avec celles recommandées par Baes et Mesmer [11], $10^{6,51}$ et $10^{14,54}$ respectivement.

Ces résultats combinés aux fonctions thermodynamiques sélectionnées pour $H^+$, $H_2O_{(l)}$ et $CrO_4^{2-}$ (Tableaux 1 et 38) aboutissent pour les espèces $HCrO_4^-$ et $Cr_2O_7^{2-}$ aux fonctions exposées dans le tableau 38.

Notons que dans une publication récente, Perkins et Palmer [190] présentent pour les deux équilibres ci-dessus des $\Delta_fH°$ et $\Delta_fS°$ dont les valeurs sont significativement différentes de celles que nous exploitons. Ces données seraient générées par une étude antérieure de Baron et Palmer [191] sur la solubilité, entre 4 et 57°C, de $KFe(CrO_4)_2{,}2H_2O_{(s)}$.

Pour l'équilibre de dissociation :

$$H_2CrO_4° \Leftrightarrow H^+ + HCrO_4^-$$

nous retenons la constante proposée par Baes et Mesmer [11] à dilution infinie $K = 10^{0,2}$, soit un $\Delta_fG°$ égal à –1,14 kJ.mol$^{-1}$, qui permet d'atteindre, connaissant le $\Delta_fG°$ de $HCrO_4^-$ (Tableau 38), la valeur de l'enthalpie libre standard de $H_2CrO_4°$, -760,3 kJ.mol$^{-1}$.

Pour évaluer les $\Delta_fH°$ et S° de $H_2CrO_4°$, nous utilisons le $\Delta_rS°$, égal à -108,8 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$, obtenu par Tong et Johnson [192] pour la première étape de dissociation de l'acide chromique dans des solutions de force ionique 1. Avec ce $\Delta_rS°$ associé au S° de $HCrO_4^-$ sélectionné précédemment (Tableau 38) il est aisé d'atteindre la valeur de S° de $HCrO_4^-$, égale à 299,2 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$.

Connaissant les $\Delta_rG°$ et $\Delta_rS°$ de l'équilibre ci-dessus et le $\Delta_fH°$ de $HCrO_4^-$ (Tableau 38), nous pouvons évaluer le $\Delta_fH°$ de $H_2CrO_4°$ (-839,4 kJ.mol$^{-1}$). L'ensemble de ces données permet l'estimation en fonction de la température des constantes de dissociation de l'acide chromique. Les valeurs obtenues à l'aide du logiciel HSC 4.1 sont exposées dans le tableau 37.

### 6.2.4. L'oxyde chromique $Cr_2O_{3(s)}$

Pour $Cr_2O_{3(s)}$, si Barin [51] retient $\Delta_fH°$ = -1139,70 kJ.mol$^{-1}$ et S° = 81,199 J.K$^{-1}$, Kubaschewski et al. [81] recommandent $\Delta_fH°$ = -1140,56 kJ.mol$^{-1}$ et S° = 81,170 J.K$^{-1}$.

Dans leurs compilations respectives, pour l'enthalpie standard de formation de $Cr_2O_{3(s)}$, Delien et al. [147] ($\Delta_fH°$ = -1139,70 kJ.mol$^{-1}$), Wagman et al. [10] ($\Delta_fH°$ = -1139,70 kJ. mol$^{-1}$), Slobodov et al. [150] ($\Delta_fH°$ = -1140,6± 1,7 kJ.mol$^{-1}$) et Ball et Nordstrom [151] ($\Delta_fH°$ = -1141,0±1,7 kJ. mol$^{-1}$) privilégient les travaux calorimétriques de Mah [193], qui a soigneusement étudié la réaction de combustion du chrome dans l'oxygène sous 30 atmosphères à 30°C ($2\,Cr_{(s)} + 1{,}5\,O_{2(g)} \Leftrightarrow Cr_2O_{3(s)}$). La valeur proposée par cet auteur ($\Delta_fH°$ = -1141,0±1,7 kJ. mol$^{-1}$) est corrigée des effets des impuretés du chrome utilisé (0,01% en poids de fer et 0,04% de silicium).

Chase [33] retient cinq études expérimentales, dont celle de Mah, qui aboutissent à des valeurs de $\Delta_fH°$ relativement proches ; il propose une

valeur moyenne $\Delta_f H°_{Cr2O3(s)}$ = -1134,70 ±8,4 kJ.mol$^{-1}$.

Nous pouvons affiner la valeur de l'enthalpie standard de formation de $Cr_2O_{3(s)}$ donnée par Mah [193] en retenant pour le chrome une masse atomique de 51,996 g au lieu de 52,01 g utilisée par l'auteur, et pour l'hématite (Tableau 15) et la silice [51] (considérées comme les produits de combustion des impuretés du chrome) des données thermodynamiques plus fiables que celles sélectionnées par l'auteur. Avec les données retenues ci-dessus, nous obtenons pour l'enthalpie standard de formation de $Cr_2O_{3(s)}$ une valeur égale à –1140,5±1,7 kJ.mol$^{-1}$.

Pour compléter, nous sélectionnons les S° et Cp° recommandés par Chase [33] pour $Cr_2O_{3(s)}$, respectivement égaux à 81,15 ±1,30 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ et 120,366 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$.

La combinaison de ces données avec les entropies retenues pour $O_{2(g)}$ et $Cr_{(s)}$ (Tableaux 1 et 38) permet d'atteindre la valeur de $\Delta_f G°_{Cr2O3(s)}$, reportée dans le tableau 38, à partir de la réaction :

$$2\ Cr_{(s)} + 1{,}5\ O_{2(g)} \Leftrightarrow Cr_2O_{3(s)}$$

### 6.2.5. Le bioxyde de chrome $CrO_{2(s)}$ et l'anhydride chromique $CrO_{3(s)}$

A notre connaissance, la littérature propose très peu de résultats permettant d'aboutir à des données thermodynamiques fiables concernant $CrO_{2(s)}$ et $CrO_{3(s)}$.

Delien et al. [147] proposent pour $CrO_{2(s)}$ de retenir l'enthalpie de formation standard publiée par le NBS [10] égale à -598,3 kJ.mol$^{-1}$ et une entropie standard estimée égale à 54,3 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$. Plus récemment Barin [51] recommande pour $CrO_{2(s)}$ des $\Delta_f H°$ et S° respectivement égaux à -597,9 kJ.mol$^{-1}$ et 51,0 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ que nous retenons. Avec ces valeurs, le calcul permet, comme ci-dessus, d'atteindre la valeur de $\Delta_f G°_{Cr02(s)}$ (Tableau 38) à partir de la réaction de formation :

$$Cr_{(s)} + O_{2(g)} \Leftrightarrow CrO_{2(s)}$$

Pour $CrO_{3(s)}$, nous retenons la démarche utilisée par Ball et Nordstrom [151] :

- combiner le $\Delta_r H°$ = -12,8 kJ.mol$^{-1}$ obtenu par Roth et Becker [194] pour la réaction 0,5 $Cr_2O_{3(s)}$ + 0,75 $O_{2(g)} \Leftrightarrow CrO_{3(s)}$, avec le $\Delta_f H°$ sélectionné pour $Cr_2O_{3(s)}$ (Tableau 38) pour déterminer le $\Delta_f H°$ de $CrO_{3(s)}$ ;
- utiliser cette donnée avec le S° proposé ci-dessus par Delien et al. pour calculer le $\Delta_f G°$ de $Cr_2O_{3(s)}$.

Les données obtenues sont regroupées dans le tableau 38.

### 6.2.6. L'hydroxyde chromeux $Cr(OH)_{2(s)}$

Hume et Stone [195] ont déterminé le produit de solubilité de l'hydroxyde chromeux :

$$Cr(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow Cr^{2+} + 2\ OH^-$$
$$\text{avec } Ks^* = (Cr^{2+})\ (OH^-)^2 = 10^{-17}$$

soit encore :

$$Cr(OH)_{2(s)} + 2\ H^+ \Leftrightarrow Cr^{2+} + 2\ H_2O_{(l)} \text{ avec } Ks = (Cr^{2+})/(H^+)^2 = 10^{11} \text{ soit } \Delta_r G° = -62{,}79 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ce qui permet, à partir du $\Delta_r G°$ de la réaction ci-dessus, connaissant les $\Delta_f G°$ de $H^+$, $H_2O_{(l)}$ et $Cr^{2+}$ (Tableaux 1 et 38) de calculer le $\Delta_f G°$ de $Cr(OH)_{2(s)}$, égal à -570,9 kJ.mol$^{-1}$. En admettant S° égal à 81,1 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$, proposé par Naumov et al. [15] pour $Cr(OH)_{2(s)}$, dont nous ignorons l'origine, on peut déterminer le $\Delta_f H°$ de cet hydroxyde (Tableau 38).

### 6.2.7. L'hydroxyde chromique $Cr(OH)_{3(s)}$

Pour $Cr(OH)_{3(s)}$, nous retenons le travail, déjà cité pour les complexes hydroxyde du Cr(III), de Rai et al. [183] qui obtiennent pour la réaction :

$$Cr(OH)_{3(s)} + 3\ H^+ \Leftrightarrow Cr^{3+} + 3\ H_2O_{(l)}$$

le produit de solubilité Ks = $(Cr^{3+})/(H^+)^3$ = $10^{9{,}35}$, soit un $\Delta_r G°$ égal à -53,37 kJ.mol$^{-1}$.

Ce $\Delta_r G°$ combiné aux $\Delta_f G°$ de $H_2O_{(l)}$ et $Cr^{3+}$ permet le calcul de $\Delta_f G°$ (-853,9 kJ.mol$^{-1}$) de $Cr(OH)_{3(s)}$. Pour l'entropie de $Cr(OH)_{3(s)}$ nous prenons la valeur, 95,4 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$, retenue par Naumov et al. [15], ce qui permet la détermination de $\Delta_f H°$ (-982,7 kJ.mol$^{-1}$) de $Cr(OH)_{3(s)}$. Toutes ces données sont exposées dans le tableau 38.

### 6.2.8. Le chromite de fer $FeCr_2O_{4(s)}$

Pour $FeCr_2O_{4(s)}$ nous retenons les données sélectionnées par Robie et Hemingway [196]; également sélectionnées par Ball et Nordstrom [151]. Ces données, exposées dans le tableau 38, combinées avec celles recommandées par CODATA pour $H^+$ et $H_2O_{(l)}$ (Tableau 1) et par nous même pour $Fe^{2+}$ (Tableau 15) et $Cr^{3+}$ (Tableau 38), permettent de calculer les $\Delta_r G°$, $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ théoriques de la dissolution du chromite :

$$FeCr_2O_{4(s)} + 8\ H^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2\ Cr^{3+} + 4\ H_2O_{(l)}$$

## Tableau 38. Fonctions thermodynamiques standard sélectionnées pour diverses espèces appartenant au système Cr-$H_2O$

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| $Cr_{(s)}$ | 0 | 0 | 23,618 ± 0,21 | 23,434 |
| $Cr(OH)_{2(s)}$ | -570,9 | -653,9 | 81,1 | - |
| $Cr(OH)_{3(s)}$ | -853,9 | -982,7 | 95,4 | - |
| $Cr_2O_{3(s)}$ | -1058,86 | -1140,50 | 81,15 | 120,37 |
| $CrO_{2(s)}$ | -544,9 | -597,9 | 51,0 | - |
| $CrO_{3(s)}$ | -504,3 | -583,1 | 67 | - |
| $FeCr_2O_{4(s)}$ | -1344,5 ± 6,0 | -1445,5 ± 5,0 | 146 ± 1,7 | 133,58 |
| $Cr^{2+}$ | -159,4 | -157,7 | -101,3 | -30,5 |
| $CrOH^{+}$ | -366,3 | -413,2 | -31,1 | 73 |
| $Cr^{3+}$ | -195,9 | -240,5 | -322,2 | -95,8 |
| $CrOH^{2+}$ | -412,7 | -488,3 | -192,9 | 64,4 |
| $Cr(OH)_2^{+}$ | -614,0 | -713,6 | -40,1 | - |
| $Cr(OH)_3°$ | -813,7 | -942,5 | 95,1 | - |
| $Cr(OH)_4^{-}$ | -986,6 | -1180,1 | 111,9 | - |
| $Cr_2(OH)_2^{4+}$ | -837,5 | - | - | - |
| $Cr_3(OH)_4^{5+}$ | -1474,9 | - | - | - |
| $CrO_4^{2-}$ | -724,2 ± 1,0 | -879,0 ± 1,0 | 45,4±0,5 | -261,9 |
| $HCrO_4^{-}$ | -761,4 ± 1,0 | -873,0 ± 1,4 | 190,4±3,2 | 6,3 |
| $H_2CrO_4°$ | -760,3 | -839,4 | 299,2 | - |
| $Cr_2O_7^{2-}$ | -1295,6 ± ,0 | -1476,2 ± 2,8 | 289,8±8,2 | -121,7 |

# 6.3. Les domaines de prédominance des espèces dissoutes du chrome et les solubilités de $Cr_2O_{3(s)}$ et $Cr(OH)_{3(s)}$ en fonction du pH et de la température

Les incertitudes, signalées plus haut sur les données thermodynamiques des ions $Cr^{2+}$, $Cr^{3+}$ et leurs espèces hydroxylées limitent quelque peu la fiabilité des résultats et observations qui vont suivre.

## 6.3.1. Les domaines de prédominance des espèces dissoutes du chrome

Nous avons vu qu'en solution aqueuse les espèces dissoutes du chrome les plus stables sont celles qui présentent les degrés d'oxydation II, III et VI. Nous présentons à 25 et 150 °C dans les figures 28a et 28b, sous la forme de diagrammes E-pH, les zones où une espèce donnée existe majoritairement par rapport aux autres. Les potentiels reportés dans les diagrammes sont exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Ces diagrammes de répartition, obtenus à l'aide du logiciel HSC 4.1, ont été établis pour une concentration totale de chrome dissous de $10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$, ce qui élimine l'espèce $Cr_2O_7^{2-}$ qui n'apparaît qu'à des concentrations élevées, supérieures à environ $10^{-2}$ mol.kg$^{-1}$.

La position des espèces du chrome (II) sous le domaine de stabilité de l'eau montre bien que ces ions peuvent réduire l'eau.

L'analyse des figures 28a et 28b montre qu'avec l'élévation de la température du milieu les domaines de prédominance des espèces du :

- Cr(II) diminuent et se déplacent vers des pH plus acides ;
- Cr(III) se déplacent vers des pH plus acides ; ce mouvement coïncide avec un élargissement des zones liées aux espèces $Cr(OH)_2^+$ et $Cr(OH)_4^-$, et avec une diminution marquée pour celle de l'ion $Cr(OH)^{2+}$ et moindre pour celle qui concerne l'espèce $Cr^{3+}$ ;
- Cr(VI) se déplacent d'environ une unité vers les pH plus alcalins.

## 6.3.2. La solubilité de $Cr_2O_{3(s)}$ dans l'eau pure

La solubilité à l'équilibre de $Cr_2O_{3(s)}$ dans l'eau pure peut être exprimée par l'équilibre suivant :

$$0{,}5\ Cr_2O_{3(s)} + 3\ H^+ \Leftrightarrow Cr^{3+} + 1{,}5\ H_2O(l)$$
$$\text{avec}\quad Ks_{(Cr2O3)1,0} = (Cr^{3+})\ (H^+)^{-3}$$

Avec les fonctions thermodynamiques retenues pour $H_2O_{(l)}$, $H^+$, $Cr^{3+}$ et $Cr_2O_{3(s)}$ (Tableaux 1 et 38) on peut évaluer le produit de solubilité $Ks_{(Cr2O3)1,0}$ en fonction de la température. Les valeurs obtenues à l'aide du logiciel HSC sont exposées dans le tableau 39 qui suit.

La solubilité de $Cr_2O_{3(s)}$ dans l'eau est également donnée, en négligeant les espèces polynucléaires, par la somme des concentrations des diverses espèces hydrolysées ou non du Cr(III) :

$$\Sigma Cr = |Cr^{3+}| + |CrOH^{2+}| + |Cr(OH)_2^+| + |Cr(OH)_3^\circ| + |Cr(OH)_4^-|$$

La prise en compte des équilibres d'hydrolyse et du produit de solubilité $Ks_{(Cr2O3)1,0}$, sans faire intervenir, pour simplifier, les coefficients d'activité des espèces dissoutes, conduit à exprimer la concentration totale du chrome dissous sous la forme :

$$\Sigma Cr = Ks_{(Cr2O3)1,0}\ |H^+|^3\ [1 + \beta^{III}_{1,1}\ |H^+|^{-1} + \beta^{III}_{1,2}\ |H^+|^{-2} + \beta^{III}_{1,3}\ |H^+|^{-3} + \beta^{III}_{1,4}\ |H^+|^{-4}]$$

L'introduction des valeurs de $\beta^{III}_{1,q}$ et $Ks_{(Cr2O3)1,0}$ (Tableaux 35 et 39) dans cette dernière expression permet l'évaluation de la concentration totale du chrome en fonction du pH, de la température et de la distribution des espèces monomères du chrome Cr(III). Les figures 29a et 29b présentent ces évaluations à 25 et 150 °C. La figure 29c montre l'évolution de ΣCr en fonction du pH et de la température. Ces graphes ont été obtenus à l'aide du logiciel Mathématica®.

Ces figures révèlent que l'élévation de la température du milieu de 25 à 150 °C :

- fait évoluer le minimum de concentration ; il augmente de deux décades de concentration et se déplace vers les pH plus acides ;
- a pour effet de diminuer fortement le domaine de prédominance de l'espèce $CrOH^{2+}$ et d'accroître celui de $Cr(OH)_2^+$ qui est très étroit à 25 °C ;
- déplace les domaines de prédominance des espèces du Cr(III) vers des pH plus acides.

Certaines des observations faites recoupent naturellement celles notées précédemment pour les domaines de prépondérance des espèces du chrome dissous.

On observe également que l'accroissement de la température a pour conséquence, à un pH donné :

- supérieur à 6, d'augmenter la concentration totale du chrome dissous ;
- inférieur à 4, de diminuer cette concentration totale.

On notera également que le minimum de concentration se situe dans le domaine de prépondérance de l'espèce $Cr(OH)_3^\circ$.

La morphologie de la courbe de solubilité de $Cr_2O_{3(s)}$ obtenue à 25°C (Figure 29a) est significativement différente de celle présentée à cette température par Pourbaix [1]. La zone du minimum de concentration est beaucoup plus anguleuse dans la présentation de Pourbaix qui ne pouvait prendre en compte l'espèce $Cr(OH)_3°$.

### 6.3.3. La solubilité de $Cr(OH)_{3(s)}$ dans l'eau pure

Bien que thermodynamiquement moins stable que $Cr_2O_{3(s)}$, l'hydroxyde chromique, $Cr(OH)_{3(s)}$, peut être présent à la surface des couches passives de $Cr_2O_{3(s)}$ [197, 198]. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant de présenter la solubilité de cet hydroxyde. La solubilité à l'équilibre de $Cr(OH)_{3(s)}$ peut être caractérisée par l'équilibre chimique suivant :

$$Cr(OH)_{3(s)} + 3\,H^+ \Leftrightarrow Cr^{3+} + 3\,H_2O_{(l)}$$
$$\text{avec } Ks_{(Cr(OH)3)1,0} = (Cr^{3+})\,(H^+)^{-3}$$

A partir des fonctions thermodynamiques sélectionnées pour $H_2O_{(l)}$, $H^+$, $Cr^{3+}$ et $Cr(OH)_{3(s)}$ (Tableaux 1 et 38) on peut estimer le produit de solubilité $Ks_{(Cr(OH)3)1,0}$ en fonction de la température. Les valeurs obtenues à l'aide du logiciel HSC sont regroupées dans le tableau 40.

En opérant de la même manière que pour $Cr_2O_{3(s)}$ (§ 6.4), on peut exprimer la concentration totale du chrome dissous sous la forme :

$$\Sigma Cr = Ks_{(Cr(OH)3)1,0}\,|H^+|^3\,[1 + \beta^{III}_{1,1}\,|H^+|^{-1} + \beta^{III}_{1,2}\,|H^+|^{-2} + \beta^{III}_{1,3}\,|H^+|^{-3} + \beta^{III}_{1,4}\,|H^+|^{-4}]$$

Cette équation, en utilisant les valeurs de $\beta^{III}_{1,q}$ et $Ks_{(Cr(OH)3)1,0}$ (Tableaux 35 et 40), autorise l'évaluation de la concentration totale du chrome en fonction du pH, de la température et de la distribution des espèces monomères du chrome Cr(III). Les figures 30a et 30b présentent ces évaluations à 25 et 150°C. La figure 30c montre l'évolution de ΣCr en fonction du pH et de la température.

## Tableau 39. L'enthalpie libre de réaction de la dissolution de $Cr_2O_{3(s)}$ et le produit de solubilité $Ks_{(Cr203)1,0}$ en fonction de la température

| **Réaction de dissolution de $Cr_2O_{3(s)}$ et produit de solubilité $Ks_{(Cr203)1,0}$** | **T°C** | $\Delta_r G_T$ (kJ.mol$^{-1}$) | **log $Ks_{(Cr203)1,0}$** |
|---|---|---|---|
| **$0{,}5\,Cr_2O_{3(s)} + 3\,H^+ \Leftrightarrow Cr^{3+} + 1{,}5\,H_2O_{(l)}$**<br>**$Ks_{(Cr203)1,0} = (Cr^{3+})\,(H^+)^{-3}$** | 25 | -22,12 | 3,88 |
| | 50 | -16,09 | 2,60 |
| | 75 | -10,91 | 1,64 |
| | 100 | -6,55 | 0,92 |
| | 125 | -3,03 | 0,40 |
| | 150 | -0,32 | 0,04 |

## Tableau 40. L'enthalpie libre de réaction de la dissolution de $Cr(OH)_{3(s)}$ et le produit de solubilité $Ks_{(Cr(OH)3)1,0}$ en fonction de la température

| Réaction de dissolution de $Cr(OH)_{3(s)}$ et produit de solubilité $Ks_{(Cr(OH)3)1,0}$ | T°C | $\Delta_r G_T$ (kJ.mol$^{-1}$) | log $Ks_{(Cr(OH)3)1,0}$ |
|---|---|---|---|
| $Cr(OH)_{3(s)} + 3\,H^+ \Leftrightarrow Cr^{3+} + 3\,H_2O_{(l)}$<br>$Ks_{(Cr(OH)3)1,0} = (Cr^{3+})\,(H^+)^{-3}$ | 25 | -53,37 | 9,35 |
| | 50 | -48,75 | 7,88 |
| | 75 | -45,33 | 6,80 |
| | 100 | -43,05 | 6,03 |
| | 125 | -41,89 | 5,50 |
| | 150 | -41,82 | 5,16 |

L'observation des figures 29 et 30 montre que l'hydroxyde chromique présente une solubilité significativement plus importante que celle de l'oxyde. Cet ordre de solubilité est inversé par rapport à celui proposé par Pourbaix [1]. Ce résultat est lié aux données thermodynamiques différentes utilisées. Il montre l'intérêt de la révision des données effectuée.

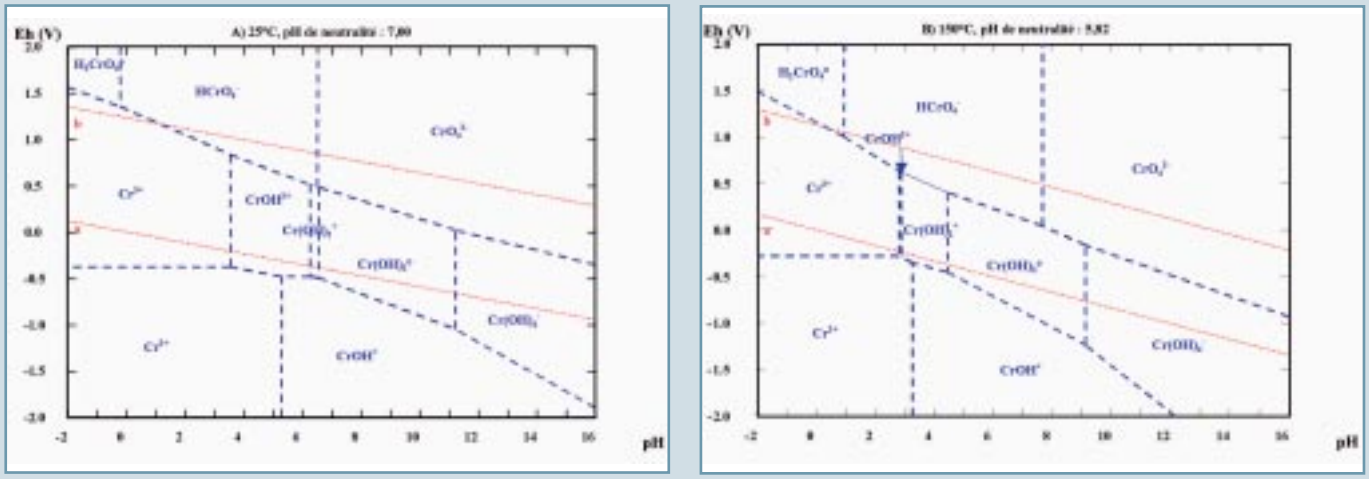
Comme pour l'oxyde chromique, on obtient pour $Cr(OH)_{3(s)}$ un minimum de concentration beaucoup moins anguleux que celui présenté en 1963 par Pourbaix [1] qui ne pouvait pas inclure l'espèce $Cr(OH)_3°$ dans ses calculs.

Les effets de la température sur la solubilité de $Cr(OH)_{3(s)}$ sont identiques à ceux relevés pour $Cr_2O_{3(s)}$. ■

## Figure 28.

**Domaines de prédominance relative à 25 et 150°C dans l'eau des espèces du chrome dissous**

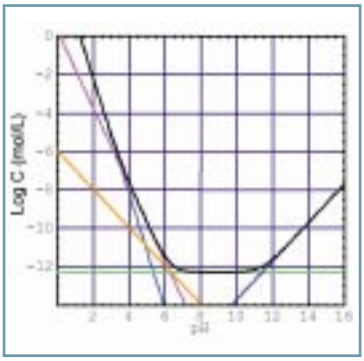
**$H_2CrO_4°$, $HCrO_4^-$, $CrO_4^{2-}$, $Cr^{3+}$, $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3°$, $Cr(OH)_4^-$, $Cr^{2+}$ et $CrOH^+$**



## Figure 29.

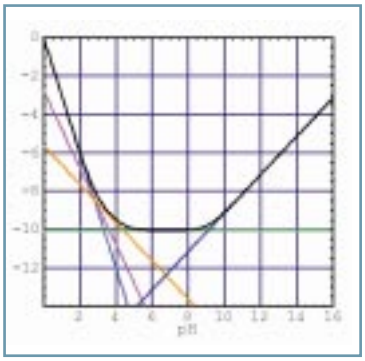
**Diagrammes de solubilité de l'oxyde chromique ($Cr_2O_{3(s)}$) entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH**

a) 25°C



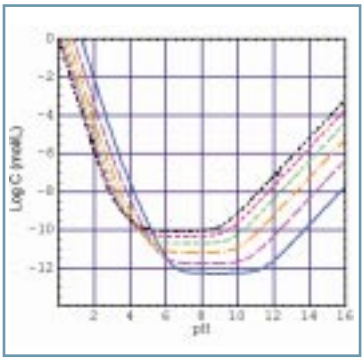

**(bleu clair) $Cr^{3+}$**
**(orange) $Cr(OH)_2^+$**
**(violet) $CrOH^{2+}$**
**(vert) $Cr(OH)_3°$**

b) 150°C




**(bleu foncé) $Cr(OH)_4^-$**
**et (noir) ΣCr**

c) de 25 à 150°C

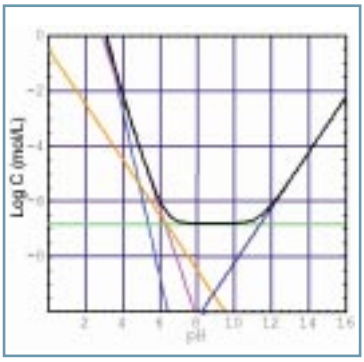



**(bleu) 25**
**(jaune) 75**
**(rouge) 125**
**(parme) 50**
**(vert) 100,**
**et (noir) 150°C**

## Figure 30.

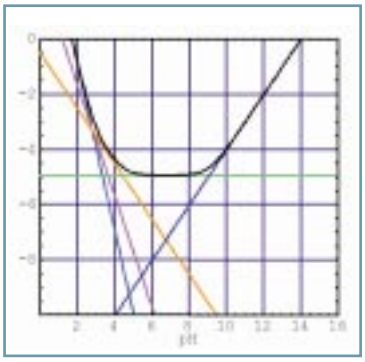
**Diagrammes de solubilité de l'hydroxyde chromique ($Cr(OH)_{3(s)}$) entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH**

a) 25°C



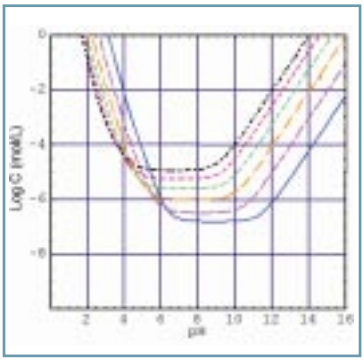

**(bleu clair) $Cr^{3+}$**
**(orange) $Cr(OH)_2^+$**
**(violet) $CrOH^{2+}$**
**(vert) $Cr(OH)_3°$**

b) 150°C




**(bleu foncé) $Cr(OH)_4^-$**
**et (noir) ΣCr**

c) de 25 à 150°C




**(bleu) 25**
**(jaune) 75**
**(rouge) 125**
**(parme) 50**
**(vert) 100,**
**et (noir) 150°C**

## 6.4. Les diagrammes d'équilibres E-pH du système Cr-$H_2O$ en fonction de la température

Les diagrammes E-pH révisés que nous présentons (Figures 31 et 32) ont été obtenus avec le logiciel HSC 4.1 (§ 3.12) à partir de la sélection des fonctions thermodynamiques exposées dans le tableau 38.

Pour simplifier, nous avons fixé la concentration totale du chrome ($\Sigma$Cr) dissous à $10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$, considérée dans ce travail comme la limite pratique de la corrosion du chrome. Le choix de cette limite implique dans l'interprétation de ces diagrammes qu'il y a corrosion du métal lorsque la concentration à l'équilibre des espèces dissoutes du chrome en solution est supérieure à $10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$, et qu'il n'y a pas corrosion du métal pour des concentrations inférieures à cette limite.

Les potentiels reportés dans les diagrammes sont toujours exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Nous avons conservé le formalisme exposé plus haut (§ 3.12) pour l'établissement des diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-$H_2O$. Le pH de neutralité (pH = pKw/2) qui accompagne les figures est obtenu par le calcul à partir de l'équation mise au point par Marshall et Frank [91] (§ 3.11).

Rappelons encore, que l'incertitude sur certaines des données thermodynamiques utilisées, comme celles se rapportant aux ions $Cr^{2+}$, $Cr^{3+}$ et leurs espèces hydroxylées, limite la fiabilité des diagrammes établis avec ces données.

L'analyse de l'ensemble des diagrammes E-pH d'équilibres obtenus entre 25 et 150°C indique que le chrome :

- présente un domaine de stabilité thermodynamique, ou d'immunité, situé sous celui de l'eau quelle que soit la température, et peut donc se corroder en milieu acide et neutre exempt d'oxydant en réduisant l'eau avec la formation d'ions $Cr^{2+}$ ou de $CrOH^+$, qui peuvent eux-mêmes s'oxyder respectivement en $Cr^{3+}$ et $Cr_2O_{3(s)}$ en réduisant l'eau ;
- se passive en se recouvrant de $Cr_2O_{3(s)}$ en milieu neutre et basique ;
- se corrode en présence de solutions très alcalines avec la formation de $Cr(OH)_4^-$ lorsque la température s'élève.

En relation avec les résultats exposés précédemment, à l'équilibre le domaine de passivité du chrome est lié à la formation de $Cr_2O_{3(s)}$ thermodynamiquement plus stable que $Cr(OH)_{3(s)}$ et non à $Cr(OH)_{3(s)}$ comme le suggère Pourbaix [1].

On observe également que l'élévation de température du milieu provoque :

- une diminution du domaine d'immunité du métal ;
- un rétrécissement du domaine de passivation ;
- un abaissement des potentiels d'oxydation de l'oxyde $Cr_2O_{3(s)}$ en Cr(VI) ;
- un déplacement vers les milieux plus acides de la zone d'existence des ions $Cr^{3+}$ ;
- un déplacement vers les milieux plus basiques des domaines de prépondérance des espèces solubles du Cr(VI). ■

## 6.5. Conclusion

Nous proposons un ensemble de données thermodynamiques pour le système Cr-$H_2O$ cohérent avec les données de CODATA. La principale difficulté rencontrée pour la constitution de cet ensemble résulte de la dispersion importante des données publiées pour certaines des espèces solubles du chrome. L'incertitude existant sur les données de certaines espèces " clés ", comme les ions $Cr^{2+}$, $Cr^{3+}$ et leurs complexes hydroxylées, restreint la fiabilité de l'ensemble proposé.

Ce jeu de données a permis d'établir pour le système Cr-$H_2O$ les diagrammes de prédominance des espèces solubles du chrome et de solubilité de l'oxyde chromique $Cr_2O_{3(s)}$ et de l'hydroxyde chromique $Cr(OH)_{3(s)}$ en fonction du pH et de la température entre 25 et 150°C.

Il nous a également permis la construction des diagrammes d'équilibres E-pH de ce système en fonction de la température. Les diagrammes E-pH obtenus pour une concentration totale de chrome dissous de $10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$, dans un domaine de température compris entre 25 et 150°C, montre qu'avec l'élévation de la température du milieu :

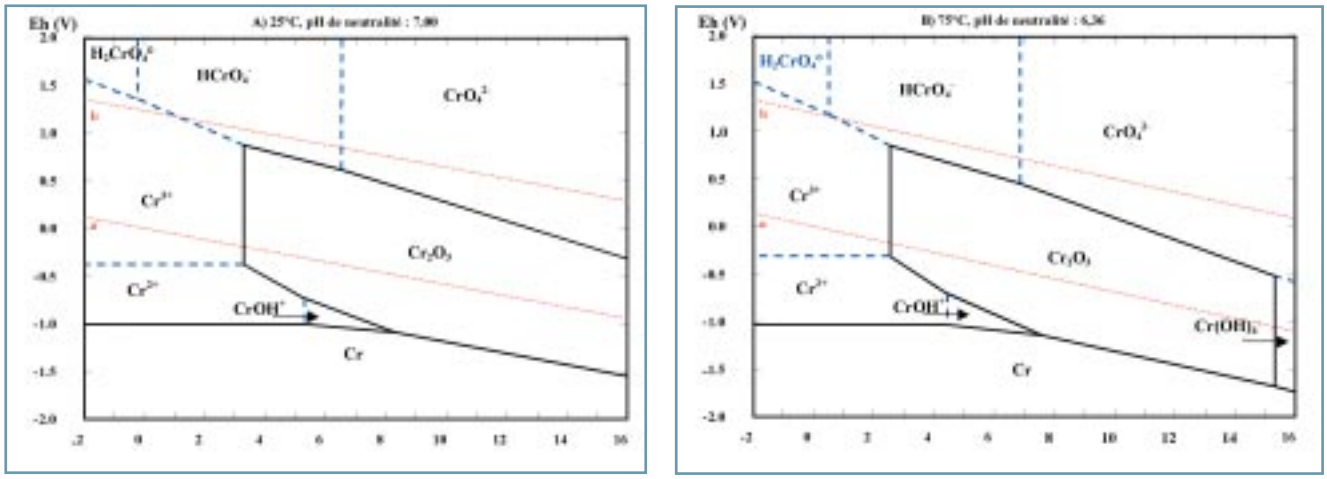
- les domaines d'immunité et de passivité diminuent ;
- le domaine de corrosion en milieu acide décroît, alors que celui situé en milieu basique croît.

Les résultats obtenus à 25°C présentent des différences significatives par rapport à ceux publiés par Pourbaix [1]. ■

## Figure 31.

**Diagrammes d'équilibres E-pH du système Cr-$H_2O$ à 25 et 75 °C pour $\Sigma Cr = 10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$**

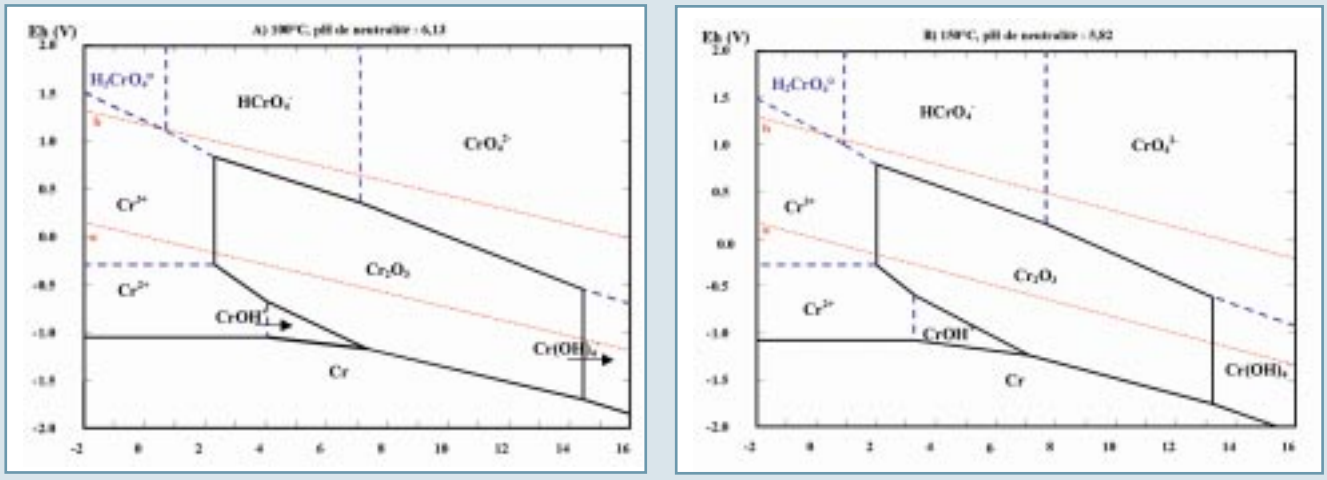
Phases solides considérées : Cr, $Cr_2O_3$, $CrO_2$, $CrO_3$, $Cr(OH)_2$, $Cr(OH)_3$




## Figure 32.

**Diagrammes d'équilibres E-pH du système Cr-$H_2O$ à 100 et 150 °C pour $\Sigma Cr = 10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$**

Phases solides considérées : Cr, $Cr_2O_3$, $CrO_2$, $CrO_3$, $Cr(OH)_2$, $Cr(OH)_3$



# 7. Données thermodynamiques concernant le système Ni-$H_2O$

## 7.1. Généralités

Le nickel, un des trois éléments de la famille du fer (groupe VIIIB de la classification périodique : Fe, Co, Ni), apparaît dans la nature principalement sous la forme de deux types de minerais : les minerais silicatés (Nouvelle-Calédonie) et les minerais sulfurés (Canada) ou arséniés (Europe centrale). L'oxyde $NiO_{(s)}$ vert noir, la bensenite, existe également dans la nature, mais dans une proportion moindre par rapport aux minerais cités ci-dessus. Le nickel entre souvent dans la structure des silicates, sulfates et carbonates de fer et de magnésium.

Le nickel, métal gris blanc, présente une structure cristalline cubique à faces centrées. En présence d'oxygène, à température ordinaire, il ne s'oxyde pratiquement pas. A chaud il se recouvre d'une pellicule d'oxyde. Le nickel en tant que métal, du fait de sa grande capacité d'alliage combinée à sa facilité de former des films passivants, sert principalement à l'élaboration d'alliages industriels.

La configuration électronique du nickel [Ar] $3d^8\ 4s^2$, explique les degrés d'oxydation I+, II+, III+ et IV+ que celui-ci peut présenter dans ses composés solides.

En solution aqueuse le nickel se présente au degré d'oxydation II ; les espèces III et IV sont instables car très oxydantes, elles réagissent en particulier sur l'eau en donnant de l'oxygène. En milieu aqueux, l'ion nickeleux $Ni^{2+}$ existe en solution acide et neutre. Il précipite sous forme d'hydroxyde nickeleux $Ni(OH)_{2(s)}$ vers pH 7-8. Les espèces hydroxylées monomères reconnues en solution sont $NiOH^+$, $Ni(OH)_2^\circ$

▷ *Millérite.*

(ou NiO°), $Ni(OH)_3^-$ (ou $HNiO_2^-$) et $Ni(OH)_4^{2-}$ (ou $NiO_2^{2-}$). Pour les solutions très concentrées en nickel, les espèces polynucléaires $Ni_2OH^{3+}$ et $Ni_4(OH)_4^{4+}$ sont proposées.

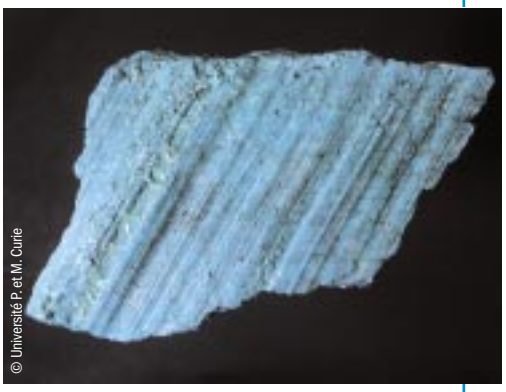
Les ions nickeleux peuvent être complexés par de nombreux ligands minéraux comme les chlorures, les sulfates, les acétates, etc. Les complexes formés sont souvent peu stables. Dans la nature de nombreux ligands organiques (carboxylates, fulvates, humates, ...) complexent le nickel (II).

L'hydroxyde $Ni(OH)_{2(s)}$ pur, séché vers 110°C, présente une coloration vert pâle et une structure cristalline rhomboédrique. Chauffé à l'air, à partir de 230°C, il se transforme en oxyde anhydre $NiO_{(s)}$ qui présente la structure cubique à faces centrées. L'oxyde nickeleux $NiO_{(s)}$ participe comme tel dans la composition d'un certain nombre de spinelles : $NiFeO_{4(s)}$, $NiCrO_{4(s)}$, $NiAlO_{4(s)}$ ...

En milieu alcalin on peut obtenir le sesquioxyde monohydraté $Ni_2O_3,H_2O_{(s)}$, que l'on peut également, comme la lépidocrocite $FeOOH_{(s)}$, mettre sous la forme $NiOOH_{(s)}$, dont il existerait plusieurs variétés. Ce sesquioxyde s'oxyde dans l'eau pour aboutir à l'oxyde nickelique $Ni_3O_4,xH_2O_{(s)}$.

Le peroxyde $NiO_{2(s)}$, obtenu par oxydation énergique des oxydes précédents, est un composé amorphe noir instable en présence d'eau.

L'oxyde $NiO_{(s)}$, l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(s)}$ et le sesquioxyde $NiOOH_{(s)}$ (instable) sont les principaux composés du nickel présents dans la couche passive protectrice à la surface du nickel ou des alliages de nickel. ■




▷ *La garniérite Ni*

## 7.2. Analyse et sélection des données thermodynamiques du système Ni-$H_2O$

L'étude bibliographique entreprise couvre principalement la période 1970-1998. Les publications récentes regroupant des données thermodynamiques sur les substances appartenant au système Ni-$H_2O$ avec une cohérence interne sont, à notre connaissance, peu nombreuses.

L'analyse des articles récents du groupe de Helgeson [6,17,152,199] permet d'établir un jeu de données de certaines espèces solubles du nickel dans l'eau. Les valeurs retenues par ces auteurs sont le résultat de l'application de méthodes de régression sur des résultats expérimentaux liés à des études de solubilité et de formation de complexes, associée à la recherche de corrélations entre les fonctions thermodynamiques d'espèces présentant la même charge comme moyen de sélection.

Récemment Plyasunova et al. [200], après avoir analysé un très grand nombre de travaux concernant l'oxyde $NiO_{(s)}$, l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(s)}$ et les espèces hydrolysées ou non du nickel (II), proposent un ensemble de grandeurs thermodynamiques en cohérence avec les données de CODATA [2].

Dans ce qui suit, nous exposons les données thermodynamiques ($\Delta_fG°$, $\Delta_fH°$, S° et Cp°) trouvées dans la littérature concernant principalement les oxydes de nickel et les espèces solubles du nickel dans l'eau. Nous regrouperons au fur et à mesure les données sélectionnées dans le tableau 53.

### 7.2.1. Le nickel solide

Les $\Delta_f G°$ et $\Delta_f H°$ du nickel sont par définition égaux à zéro à toutes températures. Le tableau 41 regroupe les entropies molaires standard S° et les chaleurs spécifiques Cp° extraites de la littérature pour le nickel solide. Nous sélectionnons pour le $Ni_{(s)}$ les données de Barin [51], ainsi que l'expression $Cp°_T = 19,083 + 23,497.10^{-3}$ T obtenue à partir des données de Barin.

### 7.2.2. L'ion nickeleux $Ni^{2+}$

Le tableau 42 rassemble les données thermodynamiques concernant l'ion $Ni^{2+}$ issues de diverses sources. Pourbaix [1] pour l'établissement du diagramme E-pH du système Ni-$H_2O$ à 25°C utilise un $\Delta_f G°_{Ni2+}$ égal à -48,24 kJ.mol$^{-1}$, qui conduit au potentiel normal E° = -0,250 V/ENH pour le couple $Ni^{2+}/Ni$.

Dans sa compilation des potentiels normaux des systèmes redox, Bratsch [8] recommande à 25°C pour le couple redox $Ni^{2+}/Ni$ les valeurs E° = -0,236 V/ENH et $(dE°/dt)_{298} = 0,146.10^{-3}$ V.K$^{-1}$. Ces données permettent le calcul (§ 2.2), pour la réaction :

$$Ni_{(s)} + 2H^+ \Leftrightarrow Ni^{2+} + H_{2(g)}$$

de $\Delta_f G°_{Ni2+}$ = -45,54 kJ.mol$^{-1}$ et $\Delta_r S°_{Ni2+}$ = -28,17 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$, avec lesquels on obtient $\Delta_f H°_{Ni2+}$ = -53,94 kJ.mol$^{-1}$. La combinaison des S° de $Ni_{(s)}$ (Tableau 53), de $H^+$ et $H_{2(g)}$ (Tableau 1) avec $\Delta_r S°_{Ni2+}$ déterminé ci-dessus donne : $S°_{Ni2+}$ = -129 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$.

Pour la construction des diagrammes E-pH d'équilibres du système Ni-$H_2O$ en fonction de la température Cubicciotti [157] retient les données thermodynamiques sélectionnées en 1969 par Wagman et al. [10] pour $Ni^{2+}$ .

## Tableau 41. Données thermodynamiques standard concernant le nickel solide

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni_{(s)}$ | 0 | 0 | 30,12 | 25,98 | [14] 1952 |
| | 0 | 0 | 29,87 | - | [57] 1978 |
| | 0 | 0 | 29,796 | 25,747 | [12] 1982 |
| | 0 | 0 | 29,874 | 26,09 | [51] 1989 |
| | 0 | 0 | 29,9 | 26,01 | [81] 1993 |
| | 0 | 0 | 29,870 | 25,987 | [33] 1998 |

## Tableau 42. Données thermodynamiques standard concernant l'ion $Ni^{2+}$

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni^{2+}$ | -48,24 | - | - | - | [1] 1963 (31) |
| | -45,61 | 53,97 | 149,07 | - | [9] 1969 |
| | -43,93 | -53,56 | -132,2 | - | [18] 1968 |
| | -43,9±2,1 | - | -132,2±0,8 | - | [206] 1980 (18) |
| | -45,6 | -54,0 | -128,9 | - | [10] 1982 |
| | -43,73 | - | -132,2 | -113 | [24] 1987 |
| | -45,61 | -53,97 | -128,87 | -48,95 | [7] 1988 |
| | -43,9 | -53,6 | -176,6 | - | [208] 1989<br>[52] 1992 (18) |
| | -45,54 | -53,94 | -129 | - | [8] 1989 |
| | | -55,67 | - | - | [202] 1990 |
| | -45,6 | - | -128,8 | - | [157] 1993 (9) |
| | -45,6 | - | | - | [209] 1993 (25) |
| | -46,3 | -55,67 | -132,2 | -41 | [201] 1995 |
| | -45,6 | - | - | - | [207] 1997 (10) |
| | -45,5±3,4 | -54,1±2,5 | -130±3 | - | [200] 1998 |

Beverskog et Puigdomenech [201], pour l'élaboration de ces mêmes diagrammes utilisent pour l'ion $Ni^{2+}$ une enthalpie libre de formation standard égale à -46,3 kJ.mol$^{-1}$ ($E°_{Ni2+/Ni}$ = -0,240 V). Cette donnée est obtenue à partir :

- des résultats de Efimov et Furkalyuk [202] : $\Delta_f H°_{(Ni2+,298\,K)}$ = -55,67 kJ.mol$^{-1}$ (voir ci-dessous) ;
- des valeurs des $S°_{Ni2+}$, $S°_{Ni}$ et $S°_{H2(g)}$ sélectionnées respectivement par Larson et al. [18] (Tableau 42), par Kubaschewski et al. [81] (Tableau 41) et par CODATA (Tableau 1).

Beverskog et Puigdomenech utilisent pour $Cp°_{Ni2+}$ la valeur standard déterminée par Spitzer et al. [203] et l'équation établie par Helgeson-Kirkham-Flowers [204] pour la variation du Cp° des ions en solution avec la température.

Dans leur étude sur les conditions de potentiel et de pH pour lesquelles les thiosulfates sont réduits en sulfures adsorbés à la surface du nickel, Marcus et Protopopoff [205] pour établir les diagrammes E-pH du système Ni-S-$H_2O$ à :

- 298 K, retiennent pour l'espèce $Ni^{2+}$ le $\Delta_f G°$ recommandé par Wagman et al. [10] ;
- 573 K, calculent le $\Delta_f G_{Ni2+}$ à partir des résultats obtenus par Tremaine et Leblanc [206] sur la solubilité de $NiO_{(s)}$ à cette température.

Le tableau 42 expose également les données utilisées ou générées lors des études [206-209] sur la solubilité de $NiO_{(s)}$ en milieu aqueux déoxygéné en fonction du pH et de la température. Notons que ces travaux sont compliqués du seul fait de la formation dans l'eau d'une couche d'hydroxyde $Ni(OH)_{2(s)}$ à la surface de l'oxyde $NiO_{(s)}$. La température de transformation de $Ni(OH)_{2(s)}$ en $NiO_{(s)}$ dans l'eau se situe selon les auteurs vers 440 [210],

ou 468 K [208]. Pour la cinétique de la réaction de déshydratation de $Ni(OH)_{2(s)}$ en $NiO_{(s)}$ on peut consulter le travail de Swaddle et Wong [210].

La dissolution de l'oxyde nickeleux en milieu aqueux acide et basique peut être exprimée, pour des températures supérieures à celles indiquées ci-dessus, sous la forme de l'équilibre suivant :

$$NiO_{(s)} + (2-x)\ H^+ \Leftrightarrow Ni(OH)_x^{2-x} + (1-x)\ H_2O$$
avec x = 0, 1, 2, 3 et 4

Pour des températures inférieures, celle de l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(s)}$ est donnée par l'expression :

$$Ni(OH)_{2(s)} + (2-x)\ H^+ \Leftrightarrow Ni(OH)_x^{2-x} + (2-x)\ H_2O$$
avec x = 0, 1, 2, 3 et 4

Ces études sur la solubilité de $NiO_{(s)}$ permettent de déterminer les constantes de formation des espèces hydroxylées du Ni(II).

Dans leur publication concernant la solubilité de $NiO_{(s)}$ en fonction du pH entre 423 et 573 K, Tremaine et Leblanc [206] utilisent pour $Ni^{2+}$ les valeurs calculées par Larson et al. [18] pour $\Delta_f G°$ et S°.

L'étude entreprise par Ziemniak et al. [208] sur la solubilité de l'oxyde nickeleux dans des solutions alcalines dégazées de phosphate de sodium de concentrations variables (de 0,54 à $2{,}13.10^{-3}$ M) en fonction de la température (entre 290 et 560 K) et du pH (entre pH 10,2 et 12,2 à 298 K) permet à ces auteurs de :

- déterminer la température de transformation de $Ni(OH)_{2(s)}$ en $NiO_{(s)}$, 468 K ;
- démontrer l'existence en milieu phosphate alcalin des complexes $Ni(OH)_2(HPO_4)^{2-}$ et $Ni(OH)_3(H_2PO_4)^{2-}$.

Ces auteurs, au cours de leur démonstration, retiennent pour $Ni^{2+}$ les données thermodynamiques publiées par Larson et al. [18]. Ce sont également ces données que retient Ziemniak dans une publication récente sur la solubilité des oxydes métalliques en milieu aqueux à hautes températures [52].

La réexploitation des résultats expérimentaux de Tremaine et Leblanc sur la solubilité de $NiO_{(s)}$ opérée par Thornton et Walker [24] conduit à des valeurs des fonctions thermodynamiques des espèces $Ni^{2+}$, $NiOH^+$, $Ni(OH)_2°$ et $Ni(OH)_3^-$ quelque peu différentes de celles admises ou calculées par Tremaine et Leblanc.

Dinov et al. [209] ont réalisé une étude de la solubilité de $NiO_{(s)}$ dans l'eau pure désaérée portée entre 373 et 573 K. Ils comparent les concentrations du nickel dissous obtenues expérimentalement en fonction de la température aux concentrations théoriques calculées à partir des constantes d'hydrolyse de $Ni^{2+}$ et des données thermodynamiques de $H_2O_{(l)}$, $NiO_{(s)}$ et $Ni^{2+}$ recommandées par Cobble et al. [25]. Les résultats expérimentaux obtenus entre 423 et 573 K par ces auteurs sont compatibles avec ceux publiés par Tremaine et Leblanc et ceux calculés à partir des données de Cobble et al. elles mêmes extraites de Wagman et al. [10].

Lors de leur étude effectuée sous azote entre pH 7 et 14 à 298 K dans des solutions dégazées de $NaClO_4$ $10^{-2}$M, Mattigod et al. [207] pour déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(s)}$ et la constante de formation de l'espèce $NiOH^+$ retiennent pour $Ni^{2+}$ les données thermodynamiques recommandées par Wagman et al. [10].

Dans le tableau 42 sont également présentes les données sélectionnées en 1988 par Shock et Helgeson [7] pour $Ni^{2+}$.

Les mesures calorimétriques effectuées par Efimov et Furkalyuk [202] lors de la dissolution d'halogénures de nickel ($NiCl_{2(s)}$, $NiBr_{2(s)}$ et $NiI_{2(s)}$) dans des solutions d'acide perchlorique $10^{-2}$ et $10^{-3}$N ont permis la détermination à dilution infinie des $\Delta_f H°$ des réactions :

$$NiX_{2(s)} \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2\ X^-$$

Le tableau 43 regroupe les valeurs moyennes de ces $\Delta_r H°$, ainsi que les $\Delta_f H$ des sels utilisés par les auteurs qui, combinés avec les données thermodynamiques de CODATA (Tableau 1) pour les halogénures, permettent la détermination d'une valeur moyenne de $\Delta_f H°_{Ni2+}$.

Récemment, Plyasunova et al. [200] ont réalisé un travail critique des données thermodynamiques sur les réactions d'hydrolyse de $Ni^{2+}$. Ils examinent les $\Delta_f H°_{Ni2+}$ obtenus par Efimov et Furkalyuk cités ci-dessus avec deux autres valeurs déterminées à 298 K par Vasil'ev [211, 212] : -52,10±0,58 et -51,83±0,88 $kJ.mol^{-1}$, pour sélectionner, en donnant le même poids aux cinq résultats expérimentaux retenus, la valeur moyenne de ces cinq résultats ($\Delta_f H°_{Ni2+}$ = -54,1±2,5). Ces mêmes auteurs recommandent pour $Ni^{2+}$ une entropie égale à : -130±3 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

En associant ces deux données on peut atteindre le $\Delta_f G°_{Ni2+}$ à partir de la réaction :

$$Ni_{(s)} + 2H^+ \Leftrightarrow Ni^{2+} + H_{2(g)}$$

avec les S° de $H^+$ et $H_{2(g)}$ (Tableau 1) et de $Ni_{(s)}$

(Tableau 53), on obtient un $\Delta_rS°_{Ni2+}$, égal à -29,194 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$, puis un $\Delta_fG°_{Ni2+}$ égal à -45,4 kJ.mol$^{-1}$. Cette dernière valeur conduit au potentiel normal E° = -0,236 V pour le couple $Ni^{2+}$/Ni, identique à celui recommandé par Bratsch [8].

Pour l'ion $Ni^{2+}$, notre choix se reporte sur les fonctions thermodynamiques recommandées par Plyasunova et al. [200] . Ces données sont reportées dans le tableau 53.

## Tableau 43. Les enthalpies de formation standard pour $Ni^{2+}$ accompagnées des enthalpies de réaction de dissolution des halogénures de nickel et leurs enthalpies de formation (Efimov et Furkalyuk [202])

| $\Delta H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $NiCl_{2(s)}$ | $NiBr_{2(s)}$ | $NiI_{2(s)}$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta_fH°_{moy}$ | -84,868 ± 0,168 | -86,162 ± 0,196 | -73,359 ± 0,061 |
| $\Delta_fH°_{NiX2}$ | -304,46 ± 0,53 | -211,93 ± 0,35 | -96,40 ± 0,40 |
| $\Delta_fH°_{Ni2+}$ | -55,18 ± 0,58 | -55,27 ± 0,50 | -56,20 ± 0,42 |
| $\Delta_fH°_{Ni2+moy}$ | | **-55,67 ± 0,28** | |

## Tableau 44. Données thermodynamiques standard concernant $NiO_{(s)}$

| Espèces | $\Delta_fG°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_fH°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $NiO_{(s)}$ | -215,936 | - | - | - | [1] 1963 |
| | -211,17 | - | 38 | 44,27 | [9] 1969 |
| | - | -239,743 ± 42 | 37,99 ± 017 | - | [57] 1979 |
| | -211,71 | - | - | - | [25] 1982 |
| | -211,7 | - | 37,95 | 44,27 | [10] 1982 |
| | -211,817 | -240,110 | 37,55 | | [213] 1986 |
| | -211,54 | -239,7 | 37,99 | 44,31 | [51] 1989-1993 |
| | -211,1 | -239,3 | 37,99 | 44,49 | [64] 1990 |
| | - | -239,743 | 37,941 | - | [68] 1997 |
| | -221,82 ± 0,72 (*) | -240,11 ± 0,70 | -37,55 ± 0,50 (*) | - | [200] 1998 |

(*) valeurs contestées (voir texte)

## 7.2.3. L'oxyde nickeleux $NiO_{(s)}$ et l'hydroxyde nickeleux $Ni(OH)_{2(s)}$

Dans le chapitre précédent nous avons cité un certain nombre de publications centrées sur la construction des diagrammes E-pH du système Ni-$H_2O$, et la solubilité de $NiO_{(s)}$ et $Ni(OH)_{2(s)}$. Les données thermodynamiques utilisées ou déterminées lors de ces études sont exposées dans les tableaux 44 et 45.

### 7.2.3.1. L'oxyde nickeleux $NiO_{(s)}$

Baes et Mesmer [11] utilisent pour $NiO_{(s)}$ une enthalpie libre de formation de -211,71 kJ.mol$^{-1}$ [9] pour atteindre le produit de solubilité de $NiO_{(s)}$.

Dans le tableau 44, on trouve pour $NiO_{(s)}$ les données proposées récemment par Gottschalk [68] qui appartiennent à un ensemble, qualifié de cohérent, de fonctions thermodynamiques sur des minéraux. Nous présentons également les données recommandées par Robie et al. [57], souvent citées dans la littérature.

Hormis les deux travaux qui suivent, il y a peu de publications récentes, à notre connaissance, sur la détermination expérimentale des fonctions thermodynamiques de $NiO_{(s)}$ et $Ni(OH)_{2(s)}$. Hemingway [64], à partir de l'ajustement des résultats expérimentaux de mesures de capacité calorifique molaire obtenus entre 338 et 846 K à des fonctions mathématiques recommandées par Hass et Fisher [214], détermine les propriétés thermodynamiques de la bunsénite ($NiO_{(s)}$) exposées dans le tableau 44. Cet auteur propose pour la capacité calorifique de $NiO_{(s)}$ deux expressions dépendant de la température, elles couvrent les domaines de température de 245 à 519K d'une part et de 519 à 1800 K d'autre part. Ce sont ces données proposées par Hemingway que retiennent Beverskog et Puigdomenech [201] pour la construction des diagrammes E-pH du système Ni-$H_2O$ en fonction de la température.

En 1986, Holmes et al. [213] par des mesures électrochimiques de fugacité d'oxygène très précises entre 900 et 1400 K, en utilisant des électrolytes solides de zircone en contact étroit avec du nickel en poudre dans l'air, obtiennent des résultats qui permettent d'atteindre l'entropie et l'enthalpie de formation de $NiO_{(s)}$ à 298 K, -94,895 J.mol.K$^{-1}$ et -240,110 kJ.mol$^{-1}$ respectivement.

L'emploi de cette entropie de formation de -94,895 J.mol.K$^{-1}$ associé avec :

- les entropies standard de Ni(s) (Tableau 53) et de $O_{2(g)}$ (Tableau 1) permet de calculer une entropie standard égale à 37,55 J.mol.K$^{-1}$ pour $NiO_{(s)}$, et non -37,55 J.mol.K$^{-1}$ comme le proposent Plyasunova et al. [200] ;
- l'enthalpie de formation de -240,110 kJ.mol$^{-1}$ conduit à une enthalpie libre de formation égale à -211,817 kJ.mol$^{-1}$ pour $NiO_{(s)}$ et non -221,82 kJ.mol$^{-1}$ comme on peut le lire dans la publication de Plyasunova et al. [200].

Notons, que si dans la publication de Plyasunova et al., l'erreur de signe sur le S° de $NiO_{(s)}$ est très probablement le résultat d'une coquille lors de l'impression, il n'en est rien pour la valeur de l'enthalpie de formation de $NiO_{(s)}$.

En effet, Plyasunova et al. calculent un produit de solubilité pKs = 17,34 pour la réaction :

$$NiO_{(s)} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2\ OH^-$$

qui correspond bien à l'utilisation d'un $\Delta_f G°$ pour $NiO_{(s)}$ de -221,82 kJ.mol$^{-1}$ associée aux valeurs de $\Delta_f G°$ retenues par les auteurs pour $H_2O_{(l)}$ et $Ni^{2+}$ (Tableaux 1 et 53).

En utilisant la valeur de $\Delta_f G°$ pour $NiO_{(s)}$ que nous avons calculée (voir ci-dessus), -211,817 kJ.mol$^{-1}$, nous obtenons un pKs de 15,59, proche de la valeur 15,7 déterminée par Baes et Mesmer [11].

L'analyse du tableau 44 montre que les valeurs des fonctions thermodynamiques, hormis celles de Pourbaix, pour $NiO_{(s)}$ sont très voisines. Nous retenons pour $NiO_{(s)}$ les valeurs issues du travail de Homes [213].

### 7.2.3.2. L'hydroxyde nickeleux $Ni(OH)_{2(s)}$

Les valeurs rapportées par la littérature [1,11,200,206,207] pour le produit de solubilité de l'hydroxyde nickeleux sont extrêmement diverses, les Ks publiés peuvent présenter une différence de près de trois ordres de grandeurs. Cette situation est liée à l'état cristallin et de "vieillissement" de l'hydroxyde utilisé, à sa pureté et aux conditions opératoires employées.

Signalons que les analyses critiques effectuées par Mattigod et al. [207] et par Plyasunova et al. [200] sur les nombreux travaux concernant la solubilité de $Ni(OH)_{2(s)}$ se complètent. Les valeurs des produits de solubilité de $Ni(OH)_{2(s)}$ présentées par

Plyasunova et al. sont corrigées de l'interaction des ions, lorsque les résultats utilisés sont issus de travaux effectués à force ionique élevée.

Les données thermodynamiques retenues par Beverskog et Puigdomenech [201] pour $Ni(OH)_{2(s)}$ sont liées :

- au produit de solubilité de $Ni(OH)_{2(s)}$ recommandé par Baes et Mesmer [11] (log Ks = 10,8 pour $Ni(OH)_{2(s)} + 2\ H^+ \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2\ H_2O_{(l)}$) qu'ils associent au $\Delta_fG_{Ni2+}$ (Tableau 42) sélectionné pour atteindre le $\Delta_fG$ de $Ni(OH)_{2(s)}$ ;
- à l'entropie standard déterminée par Ziemniak et al. [208] ;
- la méthode de détermination proposée par Kubaschewski et al. [81] pour la capacité calorifique.

La seule étude expérimentale récente répertoriée concernant la solubilité de $Ni(OH)_{2(s)}$ est produite par Mattigod et al. [207]. Ce travail a été conduit à 25°C en milieu $NaClO_4$ $10^{-2}$ M dans un domaine de pH compris entre 7 et 13,5 avec un hydroxyde préparé par les auteurs. L'hydroxyde obtenu, parfaitement cristallisé, présente un spectre RX correspondant à la théophrastite (Fiche JCPDS 14-117). Le suivi de la concentration du Ni(II) en solution montre que l'équilibre de la réaction de solubilité :

$$Ni(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2\ OH^-$$

est atteint après trois jours de contact intime entre la solution et l'hydroxyde.

L'exploitation de leurs résultats expérimentaux corrigés de l'interaction des ions à l'aide du modèle de Pitzer [215], amène Mattigod et al. à proposer à 25°C un produit de solubilité, $pK^bs_{(Ni(OH)2)}$, de 16,1±0,1, soit encore $\Delta_fG° = 91,90$ kJ.mol$^{-1}$.
Cette valeur combinée aux valeurs retenues pour $\Delta_fG°_{Ni2+}$ et $\Delta_fG°_{OH-}$ par :

- les auteurs, [10], produit une enthalpie libre de formation de -451,91 kJ.mol$^{-1}$ pour $Ni(OH)_{2(s)}$ ;
- nous-mêmes (Tableaux 1 et 53) donne pour le même hydroxyde une enthalpie libre de formation de 451,85 kJ.mol$^{-1}$.

Le travail entrepris par Plyasunova et al. sur le réexamen des valeurs des $pK^bs_{(Ni(OH)2)}$ publiées pour $Ni(OH)_{2(s)}$ aboutit au choix d'une valeur moyenne de 17,48±0,54, proche de celle recommandée par Baes et Mesmer 17,2 [11]. Cette valeur moyenne donne un $\Delta_rG°$ égal à 99,77±3,1 kJ.mol$^{-1}$, qui, associé aux données thermodynamiques sélectionnées par les auteurs pour $Ni^{2+}$ et $OH^-$, génère une enthalpie libre de formation de -459,7±6,7 kJ.mol$^{-1}$ pour $Ni(OH)_{2(s)}$.

Ces auteurs proposent 73 J.mol.K$^{-1}$ pour l'entropie standard de $Ni(OH)_{2(s)}$, que nous acceptons. Cette valeur est obtenue à partir :

- de la valeur de l'entropie standard de $NiO_{(s)}$ corrigée +37,55 (voir ci-dessus) ;
- de l'observation que la différence moyenne des entropies standard ($S°_{(M(OH)2)} - S°_{(MO)}$) pour les métaux de transition divalents (Zn, Cd, Co et Mn) serait de 35±10 J.mol.K$^{-1}$ [10].

Du fait de la prise en compte par Plyasunova et al. [200] des résultats divers de la littérature, de l'analyse critique effectuée, nous retenons pour $Ni(OH)_{2(s)}$ les fonctions thermodynamiques préconisées par ces auteurs.

Précédemment, nous avons cité le travail de Swaddle et Wong [210] centré sur la cinétique de décomposition de $Ni(OH)_{2(s)}$ en $NiO_{(s)}$ selon : $Ni(OH_{2(s)} \Leftrightarrow NiO_{(s)} + H_2O_{(l)}$. Ils utilisent les données de Wagman et al. [10] concernant $NiO_{(s)}$ et $H_2O_{(l)}$ pour obtenir le $\Delta_fG°$ de $Ni(OH)_{2(s)}$ (-458,1 kJ.mol$^{-1}$). Ces auteurs reportent que l'hydroxyde nickeleux peut commencer à se transformer vers 170°C, mais exister dans l'eau à l'état métastable jusqu'à des températures de l'ordre de 300°C.

## Tableau 45. Données thermodynamiques standard concernant $Ni(OH)_{2(s)}$

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni(OH)_{2(s)}$ | - | -458,1 | - | - | [210] 1978 |
| | -447,3 | - | - | - | [10] 1982 |
| | -456,25 | -549,51 | 52,9 | 162,5 | [208] 1989 |
| | -458,6 | - | - | - | [205] 1997 |
| | -458,93 | | 52,9 | 90 | [201] 1997 |
| | -451,91 | - | - | - | [207] 1997 |
| | -459,7 ± 6,9 | -547,1 ± 9,9 | 73±10 | - | [200] 1998 |

## Tableau 46. Valeurs des enthalpies libres de formation des complexes hydroxyde du nickel (II)

(calculées à partir des constantes de stabilité cumulatives à 25°C recommandées par Baes et Mesmer [11] et des enthalpies libres de formation retenues pour $Ni^{2+}$ et $H_2O_{(l)}$)

| | $NiOH^+$ | $Ni(OH)_2°$ | $Ni(OH)_3^-$ | $Ni(OH)_4^{2-}$ | $Ni_2OH^{3+}$ | $Ni_4(OH)_4^{4+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\log \beta_{p,q}$ | -9,86 | -19 | -30 | <-44 | -10,7 | -27,74 |
| $\Delta_r G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | 56,281 | 108,452 | 171,240 | <251,152 | 61,076 | 158,340 |
| $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | -226,36 | -411,33 | -585,68 | -742,41 | -267,06 | -972,22 |

### 7.2.3.3. Les complexes hydroxylés des ions nickeleux

En solution aqueuse, les espèces hydrolysées monomères reconnues du nickel (II) sont $NiOH^+$, $Ni(OH)_2°$, $Ni(OH)_3^-$ et $Ni(OH)_4^{2-}$ ; les espèces polynucléaires admises sont $Ni_2OH_3^+$ et $Ni_4(OH)_4^{4+}$. La prépondérance en solution de ces espèces dépend de la concentration totale du Ni(II), du pH et de la température. Les réactions d'hydrolyse du Ni(II) avec les formes citées peuvent se traduire par la réaction générale suivante, associée à sa constante d'hydrolyse :

$$p\ Ni^{2+} + q\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Ni_p(OH)_q^{(2p-q)} + q\ H^+$$
$$\text{avec } \beta_{p,q} = (Ni_p(OH)_q^{(2p-q)})\ (H^+)^q/(Ni^{2+})^p$$

Baes et Mesmer [11] recommandent les constantes d'hydrolyse exposées dans le tableau 46. Ces constantes autorisent le calcul des $\Delta_r G°$ des réactions d'hydrolyse, qui, combinées avec les $\Delta_f G°$ de l'eau et de l'ion $Ni^{2+}$ retenus précédemment (Tableaux 1 et 53), permettent d'estimer les enthalpies libres de formation des espèces hydrolysées du nickel (II). Le tableau 46 regroupe les résultats obtenus.

Le tableau 47 présente les données thermodynamiques relatives aux espèces hydroxylées mono et polylnucléaires du nickel (II) trouvées dans la littérature récente. On observera que les valeurs des fonctions thermodynamiques retenues par les divers auteurs pour ces espèces peuvent être significativement différentes.

Ce tableau expose les fonctions thermodynamiques des espèces hydroxylées générées aussi bien par les études sur la solubilité de $NiO_{(s)}$ [206,208,209] que de $Ni(OH)_{2(s)}$ [207] en milieu aqueux désoxygéné en fonction du pH et de la température.

La réexploitation des résultats expérimentaux de Tremaine et Leblanc [206] par Thornton et Walker [24], ou par Shock et al. [17], conduit à des jeux de données thermodynamiques quelque peu différents de ceux publiés initialement.

Shock et al. [17] prennent comme convention de présenter les complexes hydroxydes sous la forme déshydratée, NiO° au lieu de $Ni(OH)_2$° par exemple, contrairement à notre choix. Les valeurs des fonctions thermodynamiques exposées dans le tableau 47 sont valables pour les espèces " réhydratées ", elles ont été recalculées à partir des données de CODATA (Tableau 1).

Beverskog et Puigdomenech [201] pour atteindre les $\Delta_f G°$ des espèces hydrolysées du nickel (II) associent la valeur de $\Delta_f G°_{Ni2+}$ déterminée par Efimov et Furkalyuk [202] avec les constantes d'hydrolyse $\beta_{1,1}$, $\beta_{1,3}$ et $\beta_{1,4}$ recommandées par Baes et Mesmer [11] (Tableau 46) et la constante $\beta_{1,2}$ égale à $10^{-20,1}$ produite par la prise en compte des travaux de Tremaine et Leblanc [206] et de Ziemniak et al. [208]. Les valeurs de S° et de Cp° retenues pour les espèces considérées par ces auteurs proviennent de diverses publications [206-209].

Le choix de cet ensemble de données s'appuie sur la bonne corrélation obtenue entre les courbes calculées de la solubilité de $NiO_{(s)}$ en fonction du pH et de la température et les points expérimentaux de Tremaine et Leblanc [206].

Le travail critique produit par Plyasunova et al. [200] sur les constantes d'hydrolyse du nickel (II) pour atteindre les fonctions thermodynamiques des espèces hydrolysées du nickel (II) est le plus conséquent qui existe, à notre connaissance, sur le sujet. Ils analysent un grand nombre d'études expérimentales liées à la solubilité de $NiO_{(s)}$ ou $Ni(OH)_{2(s)}$, et à la détermination des constantes d'hydrolyse de $Ni^{2+}$ effectuée à des forces ioniques diverses ($0 < I < 3,5$). Certains des travaux analysés ne prennent pas en compte l'existence des espèces polynucléaires $Ni_2OH^{3+}$ et $Ni_4(OH)_4^{4+}$. C'est pourquoi, lorsque c'est nécessaire (et possible), ils corrigent les valeurs des constantes publiées pour les espèces mononucléaires de l'influence éventuelle des espèces polynucléaires non prise en compte. Une fois ces corrections faites, pour atteindre par extrapolation à dilution infinie les constantes d'hydrolyse, ils utilisent un traitement mathématique qui prend en compte l'influence des interactions entre les ions dans les solutions concentrées. Les fonctions thermodynamiques des espèces $Ni_p(OH)_q^{(2p-q)}$ sont déduites des constantes d'hydrolyse obtenues à dilution infinie, en utilisant leurs données thermodynamiques préalablement sélectionnées pour $Ni^{2+}$ et $NiO_{(s)}$ (voir plus haut) et celles des substances " clés " de CODATA.

Ces mêmes auteurs proposent les valeurs à 25°C des constantes d'hydrolyse cumulatives de Ni(II) exposées dans le tableau 48 qui suit, accompagnées des valeurs recommandées par Baes et Mesmer [11].

Malgré quelques remarques liées au plus grand " poids " attribué à certaines des valeurs analysées par Plyasunova et al. [200], ce sont les fonctions thermodynamiques proposées par ces auteurs pour les espèces $NiOH^+$, $Ni(OH)_2$°, $Ni(OH)_3^-$, $Ni_2OH^{3+}$ et $Ni_4(OH)_4^{4+}$ que nous retenons. Elles présentent une cohérence entre elles et avec les données sélectionnées précédemment. Pour compléter ces données sur les espèces hydrolysées monomères du nickel (II), nous sélectionnons les fonctions thermodynamiques retenues par Beverskog et Puigdomenech [201] pour $Ni(OH)_4^{2-}$. L'ensemble des données sélectionnées est exposé dans le tableau 53.

#### 7.2.3.4. Les complexes des ions nickeleux

Ziemniak et al. [208] ont étudié la solubilité de $NiO_{(s)}$ en milieu phosphate. Ils proposent à 298 K pour les réactions de formation des complexes $Ni(OH)_2(HPO_4)^{2-}$ et $Ni(OH)_3(H_2PO_4)^{2-}$ selon :

$$Ni(OH)_2° + HPO_4^{2-} \Leftrightarrow Ni(OH)_2(HPO_4)^{2-}$$

$$Ni(OH)_3^- + H_2PO_4^- \Leftrightarrow Ni(OH)_3(H_2PO_4)^{2-}$$

les données thermodynamiques de réaction sont exposées dans le tableau 49.

Ces données combinées aux fonctions thermodynamiques retenues pour $Ni(OH)_2$°, $Ni(OH)_3^-$ (Tableau 53), $HPO_4^{2-}$ et $H_2PO_4^-$ (Tableau 1), conduisent à l'estimation des fonctions thermodynamiques des complexes qui sont exposées dans le tableau 50.

## Tableau 47. Données thermodynamiques standard concernant les espèces hydroxylées monomères et polynucléaires du Ni(II)

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $NiOH^+$ | -224,8 ± 2,1 | - | -50 | - | [206] 1980 |
| | -227,6 | -287,9 | -93,2 | - | [10] 1982 |
| | -226,497 | - | - | - | [25] 1982 |
| | -276,0 | - | -30,68 | 48,28) | [212] 1986 |
| | -213,4 | - | -49,95 | 44,27 | [24] 1987 |
| | -227,6 | - | -71,0 | - | [157] 1993 |
| | -227,2 | - | -49,7 | -41 | [201] 1997 |
| | -221,124 | -283,048 | -75,312 | 129,7 | [17] 1997 |
| | -235 | - | - | - | [207] 1997 |
| | -228,4 ± 5,7 | -290±14 | -74±81 | - | [200]1998 |
| $Ni(OH)_2°$ | -410 | - | - | - | [206] 1980 |
| | -402,4 | - | -65,04 | 119,5 | [24] 1987 |
| | -410,36 | -542,37 | -77,1 | | [208] 1989 |
| | -406,0 | - | -71 | 100 | [201] 1997 |
| | -401,739 | -521,096 | 174,55 | - | [17]1997 |
| | -417 ± 17 | -540±13 | -48±32 | - | [200] 1998 |
| $Ni(OH)_3^-$ | -586,5 | - | -133 | 300 | [201] 1997 |
| | -589,8 | - | - | - | [206] 1980 |
| | -560,6 | - | 119,5 | -308,5 | [24] 1987 |
| | -578,28 | -659,28 | -100,6 | - | [52] 1992 |
| | -586,34 | - | 111,75 | - | [157] 1993 |
| | -580,144 | -782,722 | -80,67 | - | [17] 1997 |
| | -587 ± 15 | -791,18 | -85±47 | - | [200] 1998 |
| $Ni(OH)_4^{2-}$ | -743,7 | -1066,86 | - | -252 | [201] 1997 |
| | -737,4 ± 8,6 | - | - | - | [200] 1998 |
| | -742,893 | -997,591 | - | -22,86 | [17] 1997 |
| $Ni_2OH^{3+}$ | -272 ± 14 | -359 ± 20 | - | -260 ± 86 | [41] 1998 |
| $Ni_4(OH)_4^{4+}$ | -971 ± 19 | -1190 ± 27 | - | -203 ± 90 | [41] 1998 |

## Tableau 48. Produits de solubilité de $NiO_{(s)}$ et $Ni(OH)_{2(s)}$ et constantes d'hydrolyse cumulatives du nickel (II) à 25 °C (Plyasunova et al. [41] et Baes et Mesmer [11])

| | Plyasunova et al. [41] | | Baes et Mesmer [11] | |
|---|---|---|---|---|
| **Réactions** | **pKs** | **log $\beta_{p,q}$** | **pKs** | **log $\beta_{p,q}$** |
| $NiO_{(s)} + 2\ H^+ \Leftrightarrow Ni^{2+} + H_2O$ | -12,41 ± 0,65 (*) | - | -12,3 | - |
| $Ni(OH)_{2(s)} + 2\ H^+ \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2\ H_2O$ | -10,52 ± 0,59 | - | -10,8 | - |
| $Ni^{2+} + H_2O \Leftrightarrow NiOH^+ + H^+$ | - | -9,50 ± 0,36 | - | -9,86 |
| $Ni^{2+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow Ni(OH)_2° + 2\ H^+$ | - | -18,0 ± 1,4 | - | -19 |
| $Ni^{2+} + 3\ H_2O \Leftrightarrow Ni(OH)_3^- + 3\ H^+$ | - | -29,7 ± 2,0 | - | -30 |
| $Ni^{2+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow Ni(OH)_4^{2-} + 4\ H^+$ | - | -44,96 ± 0,88 | - | <-44 |
| $2\ Ni^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Ni_2OH^{3+} + H^+$ | - | -9,8 ± 1,2 | - | -10,7 |
| $4\ Ni^{2+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow Ni_4(OH)_4^{4+} + 4\ H^+$ | - | -27,9 ± 1,0 | - | -27,74 |

(*) valeur corrigée en utilisant les $\Delta_f G°$ sélectionnés pour $Ni(OH)_{2(s)}$, $Ni^{2+}$ et $H_2O_{(l)}$

## Tableau 49. Données thermodynamiques pour la formation des complexes $Ni(OH)_2(HPO_4)^{2-}$ et $Ni(OH)_3(H_2PO_4)^{2-}$ (Ziemniak et al. [208])

| **Réactions** | $\Delta_r G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_r H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_r S°$ (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $Ni(OH)_2° + HPO_4^{2-} \Leftrightarrow Ni(OH)_2(HPO_4)^{2-}$ | -14, ± 0,41 | -24,29 ± 2,77 | -31,19 ± 8,17 |
| $Ni(OH)_3^- + H_2PO_4^- \Leftrightarrow Ni(OH)_3(H_2PO_4)^{2-}$ | -25,90 ± 3,98 | -16,80 ± 9,57 | -30,47 ± 19,41 |

Le groupe de Helgeson [6,17,45,152] propose un ensemble important de données thermodynamiques sur les complexes métalliques formés avec les halogénures, les anions $CH_3COO^-$, $HS^-$ et $HSiO_3^-$. De cette source de données, nous avons extrait les fonctions thermodynamiques qui concernent les complexes du nickel (II) que nous regroupons dans le tableau 50.

Ce jeu de données présente les inconvénients suivants :

- il ne s'appuie pas sur les données de CODATA, qui nous semble la base de données à privilégier pour les substances " clés " ;
- il utilise des données thermodynamiques légèrement différentes de celles que nous retenons pour les espèces hydrolysées ou non du nickel(II).

Dans un article récent Ludwig et al. [216] étudie l'effet de différents ligands (oxalate, glycine, éthylènediamine, triaminotriéthylamine, tétraéthanolamine, acide nitrilotriacétique) sur la cinétique de la dissolution de la bunsénite dans l'eau. Les constantes utilisées par ces auteurs pour les complexes formés avec le nickel (II) sont extraites des compilations de Martell et Smith [217].

### 7.2.3.5. Les oxydes $Ni_2O_{3(s)}$ et $Ni_3O_{4(s)}$

Il n'existe pas, à notre connaissance, de valeurs thermodynamiques récemment estimées pour le sesquioxyde $Ni_2O_{3(s)}$ et l'oxyde nickelique $Ni_3O_{4(s)}$. Le tableau 51 regroupe le maigre résultat de notre recherche bibliographique.

Cubicciotti [157] utilise pour ces oxydes les $\Delta_fG°$, Cp° et S° à 298,15 K recommandés par Wagman et al. [10]. A partir des valeurs de $\Delta_fG°$ et S° sélectionnées par ces derniers auteurs, combinées aux données retenues pour $O_{2(g)}$ (Tableau 1) et $Ni_{(s)}$ (Tableau 53), on peut calculer les valeurs des $\Delta_fH°$ de ces oxydes que nous sélectionnons ; l'ensemble des données retenues est exposé dans le tableau 53.

### 7.2.3.6. Données complémentaires

Lors de ce travail, dans les diverses publications consultées, nous avons relevé quelques données thermodynamiques concernant des composés du nickel n'appartenant pas au groupe de substances présélectionnées. Nous avons rassemblé ces données dans le tableau 52.

### 7.2.3.7. Ensemble des données thermodynamiques sélectionnées pour le système Ni-$H_2O$

Les données sélectionnées au cours de ce travail pour le système Ni-$H_2O$, exposées dans le tableau 53, ont été enregistrées dans la base spécifique du logiciel HSC 4.1.

## Tableau 50. Données thermodynamiques standard concernant divers complexes nickeleux

| Espèces | $\Delta_fG°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_fH°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni(OH)_2(HPO_4)^{2-}$ | -1528,0 | -1863,3 | -112,7 | - | ce travail [208] |
| $Ni(OH)_3(H_2PO_4)^{2-}$ | -1750,0 | -2110,4 | -23,0 | - | ce travail [208] |
| $NiCl^+$ | -171,209 | -215,058 | -71,13 | 33,89 | [45] 1997 |
| $NiCl_2°$ | -307,9 | -388,3 | -15,1 | - | [10] 1982 |
| $NiF^+$ | -333,749 | -386,24 | -110,29 | 52,34 | [45] 1997 |
| $NiF_2°$ | -603,3 | -719,2 | -156,5 | - | [10] 1982 |
| $NiBr_2°$ | -253,6 | -297,1 | 36,0 | - | [10] 1982 |
| $NiI_2°$ | -149,0 | -164,4 | 93,7 | - | [10] 1982 |
| $Ni(CH_3COO)^+$ | -423,086 | -549,987 | -48,95 | 308,36 | [152] 1993 |
| $Ni(CH_3COO)_2°$ | - | -1026,042 | - | 44,392 | [10] 1982 |
| $Ni(CH_3COO)_2°$ | -797,512 | -1051,356 | 708,77 | 2,93 | [152] 1993 |
| $Ni(CH_3COO)_3^-$ | -1170,223 | -1564,942 | 1152,69 | 7,95 | [152] 1993 |
| $Ni(NO_3)_3°$ | - | -468,65 | - | 164,013 | [10] 1982 |
| $Ni(ClO_4)_2°$ | -62,6 | -312,5 | 235,1 | - | [10] 1982 |
| $NiC_2O_4°$ | - | -879,226 | - | -83,303 | [10] 1982 |
| $NiSO_4°$ | -790,3 | -963,3 | -108,8 | - | [10] 1982 |

## Tableau 51. Données thermodynamiques standard concernant les oxydes $Ni_3O_{4(s)}$ et $Ni_2O_{3(s)}$

| Oxydes | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni_3O_{4(s)}$ | -712,0 | -819,31 | 140 | 117 | [157] 1993 **notre sélection** |
| | -711,908 | - | - | - | [159] 1997 |
| | -712,38 | - | - | - | [218] 1975 |
| | -712,1 | - | - | - | [219] 1996 |
| $Ni_2O_{3(s)}$ | - | -489,500 | - | - | [10] 1982 |
| | -469,7 | -551,24 | 94 | 92 | [157] 1993 **notre sélection** |
| | -469,9 | - | - | - | [219] 1996 |
| | -470,05 | - | - | - | [218] 1975 |

## Tableau 52. Données thermodynamiques standard concernant les sulfures, le sulfate, le carbonate de nickel, les spinelles et le silicate de nickel

| Composés | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$-$NiS_{(s)}$ | - | -87,864 | - | 47,114 | [51] 1989,1993 |
| **Millerite** | -91,5 | - | - | - | [107] 1974 |
| $Ni_3S_{2(s)}$ | -197,066 | - | - | - | [159] 1997 |
| **Heazlewoodite** | -210,1 | - | - | - | [107] 1974 |
| $Ni_7S_{6(s)}$ **Godlevskite** | -559,8 | - | - | - | [107] 1974 |
| $Fe_{4,5}Ni_{4,5}S_{8(s)}$ **Pentlandite** | -813 | - | - | - | [219] 1996 |
| $FeNi_2S_{4(s)}$ **Violarite** | -346 | - | - | - | [219] 1996 |
| $NiSO_{4(s)}$ | - | -872,908 | 92 | - | [54] 1991 |
| | -759,814 | - | - | - | [22] 1997 |
| $NiCO_{3(s)}$ **Zaratite** | - | -694,544 | 86,190 | - | [159] 1997 |
| $NiFe_2O_{4(s)}$ | - | -1084,493 | 159,168 | 125,938 | [54] 1991 |
| | -974,6 | - | 147,481 | 125,9 | [10] 1982 |
| $NiCr_2O_{4(s)}$ | - | -1392,435 | 148,802 | 129,704 | [54] 1991 |
| | -1275,7 | - | 133,763 | 124,26 | [10] 1982 |
| $NiAl_2O_{4(s)}$ | - | -1921,498 | 131,567 | 98,324 | [54] 1991 |
| $Ni_2SiO_{4(s)}$ | - | -1397,234 | 127,014 | 110,039 | [54] 1991 |

Tableau 53. Données thermodynamiques standard sélectionnées pour le système Ni-$H_2O$

| Espèces | $\Delta_f G°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | S° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | Cp° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| $Ni_{(s)}$ | 0 | 0 | 29,874 | 26,09 |
| $Ni_3O_{4(s)}$ | -712,0 | -819,31 | 140 | 117 |
| $Ni_2O_{3(s)}$ | -469,7 | -551,24 | 94 | 92 |
| $Ni(OH)_{2(s)}$ | -459,7 ± 6,9 | -547,1 ±9,9 | 73 ± 10 | - |
| $NiO_{(s)}$ | -211,817 | -240,110 | 37,551 | - |
| $Ni^{2+}$ | -45,4 ± 3,4 | -54,1 ± 2,5 | -130 ± 3 | - |
| $NiOH^+$ | -228,4 ± 5,7 | -290 ± 14 | -74 ± 81 | - |
| $Ni(OH)_2°$ | -417 ± 17 | -540 ± 13 | -48 ± 32 | - |
| $Ni(OH)_3^-$ | -587 ± 15 | -791,18 | -85 ± 47 | - |
| $Ni(OH)_4^{2-}$ | -743,7 | -1066,86 | -252 | - |

## 7.3. Les solubilités de $NiO_{(s)}$ et de $Ni(OH)_{2(s)}$

Les solubilités à l'équilibre de $NiO_{(s)}$ et $Ni(OH)_{2(s)}$ dans l'eau pure, si l'on tient seulement compte des espèces monomères solubles connues du nickel, peuvent être exprimées par les équilibres chimiques généraux suivants :

$$NiO_{(s)} + (2-x)\ H^+ \Leftrightarrow Ni(OH)_x^{(2-x)} + (1-x)\ H_2O_{(l)}$$
avec x = 0, 1, 2, 3 et 4

$$Ni(OH)_{2(s)} + (2-x)\ H^+ \Leftrightarrow Ni(OH)_x^{(2-x)} + (2-x)\ H_2O_{(l)}$$
avec x = 0, 1, 2, 3 et 4

Les tableaux 54 et 55 regroupent les enthalpies de réaction de dissolution et les produits de solubilité calculés pour ces équilibres en fonction de la température, à partir de notre sélection de données thermodynamiques et par l'intermédiaire du logiciel HSC 4.1.

On constate, à la lecture de ces tableaux, que :

- dans le domaine de température retenu, de 25 à 150°C, $Ni(OH)_{2(s)}$ est plus stable thermodynamiquement que $NiO_{(s)}$ puisque $Ks_{(Ni(OH)2)\ 1,x} < Ks_{(NiO)\ 1,x}$ ;
- la concentration du cation $Ni^{2+}$ en solution, à un pH donné, devrait décroître avec l'augmentation de la température, puisque les valeurs du produit de solubilité $Ks_{(Ni(OH)2)\ 1,0}$ diminuent.

L'hydrolyse des ions $Ni^{2+}$ peut être décrite par les équilibres, accompagnés des constantes d'hydrolyse cumulatives, suivants :

$$Ni^{2+} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow NiOH^+ + H^+$$
avec $\beta_{1,1} = (NiOH^+)\ (H^+)/(Ni^{2+})$

$$Ni^{2+} + 2\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Ni(OH)_2° + 2\ H^+$$
avec $\beta_{1,2} = (Ni(OH)_2°)\ (H^+)^2/(Ni^{2+})$

$$Ni^{2+} + 3\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Ni(OH)_3^- + 3\ H^+$$
avec $\beta_{1,3} = (Ni(OH)_3^-)\ (H^+)^3/(Ni^{2+})$

$$Ni^{2+} + 4\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Ni(OH)_4^{2-} + 4\ H^+$$
avec $\beta_{1,4} = (Ni(OH)_4^{2-})\ (H^+)^4/(Ni^{2+})$

Les fonctions thermodynamiques du tableau 53 permettent la détermination des enthalpies de réaction des équilibres ci-dessus, et donc des constantes $\beta_{1,x}$ en fonction de la température.

Dans le domaine de température qui nous intéresse (25 à 150°C), nous avons constaté

que la forme thermodynamiquement la plus stable des deux solides $NiO_{(s)}$ et $Ni(OH)_{2(s)}$ est l'hydroxyde. La solubilité $Ni(OH)_{2(s)}$ dans l'eau est donnée par la somme des concentrations des diverses espèces hydrolysées ou non :

$$\Sigma|Ni| = |Ni^{2+}| + |NiOH^{+}| + |Ni(OH)_2°| + |Ni(OH)_3^-| + |Ni(OH)_4^{2-}|$$

## Tableau 54. Produits de solubilité de $Ni(OH)_{2(s)}$ dans l'eau en fonction de la température

| Réactions et produits de solubilité | T (°C) | $\Delta_r G_T$ (kJ.mol$^{-1}$) | $Ks_{(Ni(OH)2)1,x}$ |
|---|---|---|---|
| $Ni(OH)_{2(s)} + 2\,H^+ \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2\,H_2O_{(l)}$<br>$Ks_{(Ni(OH)2)\,1,0} = (Ni^{2+})\,(H^+)^{-2}$ | 25 | -59,85 | $3,06.10^{10}$ |
| | 50 | -58,34 | $2,70.10^{9}$ |
| | 75 | -56,99 | $3,55.10^{8}$ |
| | 100 | -55,77 | $6,41.10^{7}$ |
| | 125 | -54,68 | $1,49.10^{7}$ |
| | 150 | -53,72 | $4,28.10^{6}$ |
| $Ni(OH)_{2(s)} + H^+ \Leftrightarrow NiOH^+ + H_2O_{(l)}$<br>$Ks_{(Ni(OH)2)\,1,1} = (NiOH^+)\,(H^+)^{-1}$ | 25 | -5,76 | $1,02.10^{1}$ |
| | 50 | -3,91 | $4,29.10^{0}$ |
| | 75 | -2,23 | $2,16.10^{0}$ |
| | 100 | -0,72 | $1,26.10^{0}$ |
| | 125 | 0,63 | $8,28.10^{-1}$ |
| | 150 | 1,80 | $6,00.10^{-1}$ |
| $Ni(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow Ni(OH)_2°$<br>$Ks_{(Ni(OH)2)\,1,2} = (Ni(OH)_2°)$ | 25 | 43,18 | $2,72.10^{-8}$ |
| | 50 | 46,29 | $3,28.10^{-8}$ |
| | 75 | 49,58 | $3,63.10^{-8}$ |
| | 100 | 53,04 | $3,76.10^{-8}$ |
| | 125 | 6038 | $3,51.10^{-8}$ |
| | 150 | 64,26 | $3,23.10^{-8}$ |
| $Ni(OH)_{2(s)} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Ni(OH)_3^- + H^+$<br>$Ks(_{Ni(OH)2)\,1,3} = (Ni(OH)_3^-)\,(H^+)$ | 25 | 109,89 | $5,57.10^{-20}$ |
| | 50 | 116,38 | $1,53.10^{-19}$ |
| | 75 | 124,45 | $2,12.10^{-19}$ |
| | 100 | 134,05 | $1,71.10^{-19}$ |
| | 125 | 145,19 | $8,93.10^{-20}$ |
| | 150 | 157,83 | $3,27.10^{-20}$ |
| $Ni(OH)_{2(s)} + 2\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Ni(OH)_4^{2-} + 2\,H^+$<br>$Ks_{(Ni(OH)2)\,1,4} = (Ni(OH)_4^{2-})\,(H^+)^2$ | 25 | 190,51 | $4,17.10^{-34}$ |
| | 50 | 203,39 | $1,32.10^{-33}$ |
| | 75 | 218,77 | $1,49.10^{-33}$ |
| | 100 | 236,60 | $7,53.10^{-34}$ |
| | 125 | 256,87 | $1,98.10^{-34}$ |
| | 150 | 279,55 | $3,08.10^{-35}$ |

## Tableau 55. Produits de solubilité de $NiO_{(s)}$ dans l'eau en fonction de la température

| Réactions et produits de solubilité | T (°C) | $\Delta_r G_T$ (kJ.mol$^{-1}$) | $Ks_{(NiO)\ 1,x}$ |
|---|---|---|---|
| $NiO_{(s)} + 2\ H^+ \Leftrightarrow Ni^{2+} + H_2O_{(l)}$<br>$Ks_{(NiO)\ 1,0} = (Ni^{2+})\ (H^+)^{-2}$ | 25 | -70,72 | $2,46.10^{12}$ |
| | 50 | -68,32 | $1,11.10^{11}$ |
| | 75 | -66,01 | $8,04.10^{9}$ |
| | 100 | -63,78 | $8,50.10^{8}$ |
| | 125 | -61,63 | $1,22.10^{8}$ |
| | 150 | -59,53 | $2,24.10^{7}$ |
| $NiO_{(s)} + H^+ \Leftrightarrow NiOH^+$<br>$Ks_{(NiO)\ 1,1} = (NiOH^+)\ (H^+)^{-1}$ | 25 | -16,63 | $8,20.10^{2}$ |
| | 50 | -13,89 | $1,76.10^{2}$ |
| | 75 | -11,26 | $4,89.10^{1}$ |
| | 100 | -8,74 | $1,67.10^{1}$ |
| | 125 | -6,32 | $6,75.10^{0}$ |
| | 150 | -4,02 | $3,13.10^{0}$ |
| $NiO_{(s)} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Ni(OH)_2°$<br>$Ks_{(NiO)\ 1,2} = (Ni(OH)_2°)$ | 25 | 32,30 | $2,19.10^{-6}$ |
| | 50 | 36,31 | $1,35.10^{-6}$ |
| | 75 | 40,55 | $8,22.10^{-7}$ |
| | 100 | 45,02 | $4,98.10^{-7}$ |
| | 125 | 49,69 | $3,02.10^{-7}$ |
| | 150 | 54,57 | $1,83.10^{-7}$ |
| $NiO_{(s)} + 2\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Ni(OH)_3^- + H^+$<br>$Ks_{(NiO)\ 1,3} = (Ni(OH)_3^-)\ (H^+)$ | 25 | 99,02 | $4,48.10^{-18}$ |
| | 50 | 106,40 | $6,30.10^{-18}$ |
| | 75 | 115,042 | $4,81.10^{-18}$ |
| | 100 | 126,03 | $2,27.10^{-18}$ |
| | 125 | 138,24 | $7,28.10^{-19}$ |
| | 150 | 152,01 | $1,71.10^{-19}$ |
| $NiO_{(s)} + 3\ H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Ni(OH)_4^{2-} + 2\ H^+$<br>$Ks_{(NiO)\ 1,4} = (Ni(OH)_4^{2-})\ (H^+)^2$ | 25 | 179,64 | $3,35.10^{-32}$ |
| | 50 | 193,41 | $5,42.10^{-32}$ |
| | 75 | 209,74 | $3,38.10^{-32}$ |
| | 100 | 228,58 | $9,99.10^{-33}$ |
| | 125 | 249,92 | $1,62.10^{-33}$ |
| | 150 | 273,73 | $1,61.10^{-34}$ |

# 7.4. Les diagrammes d'équilibres E-pH du système Ni-$H_2O$ en fonction de la température

La prise en compte des équilibres ci-dessus et du produit de solubilité $Ks_{(Ni(OH)2)\ 1,0}$, sans faire intervenir pour simplifier les coefficients d'activité des espèces $Ni(OH)_x^{2-x}$, permet d'exprimer la concentration totale du nickel dissous $\Sigma|Ni|$ sous la forme :

$$\Sigma|Ni| = Ks_{(Ni(OH)2)\ 1,0}\ |H^+|^2\ (1 + \beta_{1,1}\ |H^+|^{-1} + \beta_{1,2}\ |H^+|^{-2} + \beta_{1,3}\ |H^+|^{-3} + \beta_{1,4}\ |H^+|^{-4})$$

L'introduction des valeurs de $\beta_{1,x}$ et $Ks_{(Ni(OH)2)\ 1,0}$, obtenues par l'intermédiaire du logiciel HSC 4.1 à une température donnée, dans l'expression ci-dessus permet l'évaluation en fonction du pH de la concentration totale du Ni(II) en solution et la distribution des espèces hydroxylées monomères ou non du nickel.

Les figures 33a et 33b établies à l'aide du logiciel Mathématica® présentent ces évaluations à 25 et 150°C. La figure 33c montre l'évolution de la concentration totale de Ni(II) en fonction du pH et de la température. Ces figures révèlent que l'élévation de la température du milieu aqueux :

- ne fait pas significativement évoluer le minimum de concentration des courbes de solubilité ;
- élargit la zone du minimum de concentration ;
- a pour effet, à un pH donné, de diminuer la concentration totale du nickel dissous ;
- génère principalement un déplacement du domaine d'existence majoritaire de l'ion $Ni^{2+}$ vers des pH plus acides ;
- augmente le domaine de prédominance de l'espèce neutre $Ni(OH)_2°$. ■

Les diagrammes d'équilibres E-pH que nous présentons (Figures 34 et 35) ont été obtenus avec le logiciel HSC 4.1 à partir de la sélection des fonctions thermodynamiques exposées dans le tableau 53. Les diagrammes sont établis en considérant les phases solides $Ni_{(s)}$, $Ni(OH)_{2(s)}$, $NiO_{(s)}$, $Ni_2O_{3(s)}$ et $Ni_3O_{4(s)}$.

Nous avons fixé la concentration totale des ions nickeleux en solution à $10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$, considérée dans ce travail comme la limite pratique de la corrosion du nickel. Le choix de cette limite implique dans l'interprétation de ces diagrammes qu'il y a corrosion du métal lorsque la concentration à l'équilibre des espèces dissoutes du nickel en solution est supérieure à $10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$, et qu'il n'y a pas corrosion du métal pour des concentrations inférieures à cette limite.

Les potentiels reportés dans les diagrammes sont exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Nous avons conservé le formalisme adopté précédemment (voir 3.12). Les réactions chimiques et électrochimiques envisagées sont celles déjà décrites par Chivot [220].

L'analyse de l'ensemble des diagrammes E-pH obtenus entre 25 et 150°C indique que le nickel :

- présente, approximativement entre pH 7 et 14, une partie de son domaine de stabilité thermodynamique commune avec le domaine de stabilité de l'eau, il ne peut donc réduire l'eau dans cette zone ; il est plus noble que le fer qui n'offre aucune zone de stabilité commune avec celle de l'eau ;
- peut se corroder en milieu acide exempt d'oxydant avec la formation prépondérante de $Ni^{2+}$ ; dans les faits le nickel ne se corrode pratiquement pas en milieu acide non oxydant car le métal présente une forte surtension par rapport à la réduction des ions $H^+$ [1] ;
- se passive en se recouvrant de $Ni(OH)_{2(s)}$ en milieu oxydant neutre et basique ;
- se corrode en présence de solutions oxydantes très alcalines avec la formation de $Ni(OH)_3^-$, et de $Ni(OH)_4^{2-}$ dans les milieux alcalins très concentrés.

On observe également que l'élévation de température du milieu provoque :

- un élargissement du domaine de stabilité de $Ni(OH)_{2(s)}$ vers les pH plus acides, donc du domaine de passivité lié à l'hydroxyde ;
- une augmentation du domaine d'immunité du métal ;
- un accroissement de la zone de prépondérance de l'espèce neutre $Ni(OH)_2°$ ;
- l'apparition d'une étroite zone de pH où l'espèce $NiOH^+$ peut devenir majoritaire vis-à-vis des autres espèces hydrolysées du Ni(II). ■

# 7.5. Conclusion

Nous proposons une sélection de fonctions thermodynamiques concernant divers composés solides ou solubles dans l'eau du nickel. Cet ensemble cohérent de données thermodynamiques est compatible avec les données recommandées par CODATA.

L'ensemble cohérent de données thermodynamiques proposé dans cette étude a permis de construire les diagrammes E-pH du système Ni-$H_2O$ en fonction de la température, ainsi que les courbes de solubilité de l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(s)}$ en fonction du pH et de la température.

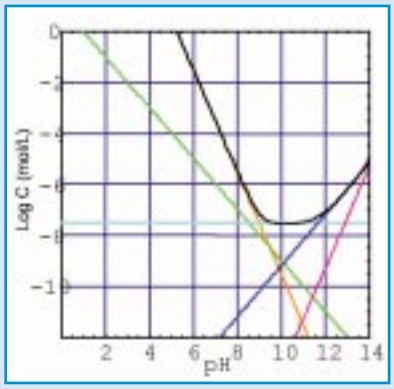
L'analyse des diagrammes E-pH établis pour le système nickel-eau avec une concentration totale de nickel dissous de $10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$, dans un domaine de température compris entre 25 et 150°C, montre que :

- dans le domaine de température exploré, les composés solides thermodynamiquement stables sont l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(s)}$ et les oxydes $Ni_2O_{3(s)}$ et $Ni_3O_{4(s)}$ ;
- le nickel se passive en se couvrant de $Ni(OH)_{2(s)}$ en milieu neutre et basique ;
- le domaine de passivité du nickel augmente lorsque la température croît ;
- les zones de stabilité de $Ni(OH)_{2(s)}$, $Ni_2O_{3(s)}$ et $Ni_3O_{4(s)}$ augmentent peu à peu avec la température ;
- le domaine de prédominance de l'espèce soluble neutre $Ni(OH)_2°$ s'élargit avec l'élévation de la température ;
- l'espèce $NiOH^+$ ne peut devenir prépondérante, dans une étroite zone de pH, qu'à partir de 125°C. ■

## Figure 33.

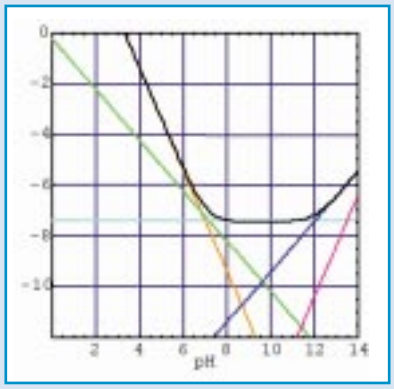
**Solubilité de l'hydroxyde nickeleux ($Ni(OH)_{2(s)}$) entre 25 et 150°C dans l'eau en fonction du pH**

a) 25°C, pH de neutralité : 7,00



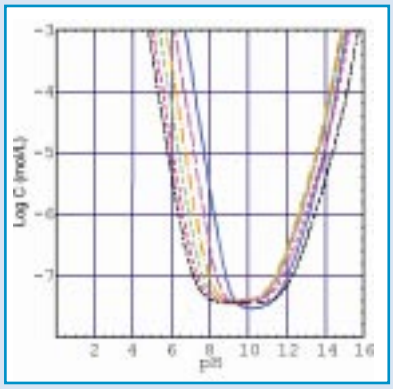

**(orange) $Ni^{2+}$ (vert) $NiOH^+$ (bleu foncé) $Ni(OH)_3^-$ (rouge) $Ni(OH)_4^{2-}$**

b) 150°C, pH de neutralité : 5.82




**(bleu clair) $Ni(OH)_2°$ et (noir) $Ni(II)_{total}$**

c) entre 25 et 150°C

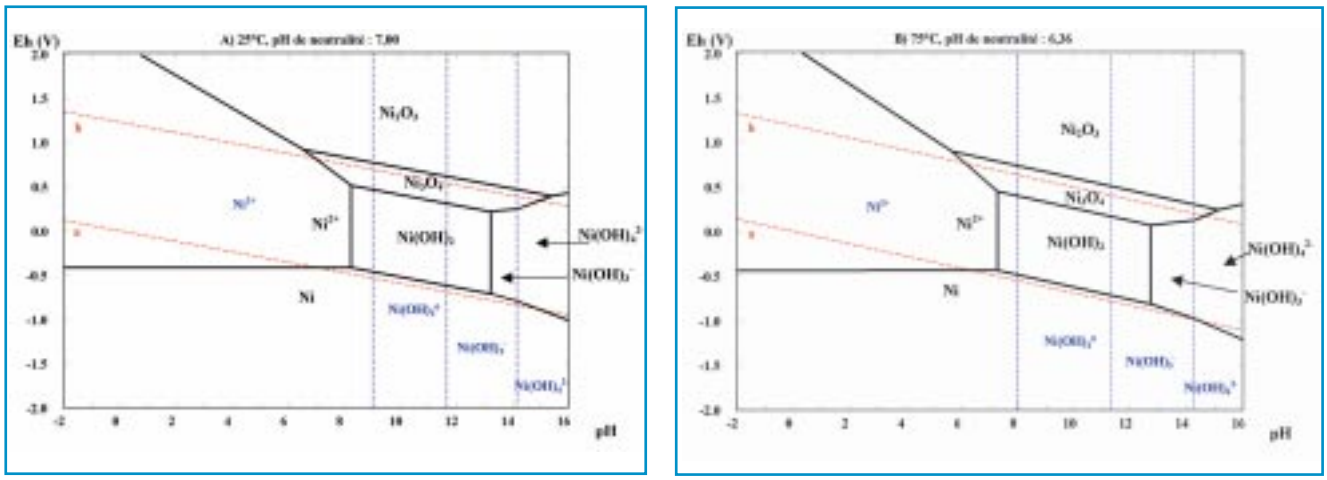



**(bleu) 25°C (orange) 75°C (rouge) 125°C (mauve) 50°C (vert) 100°C et (noir) 150°C**

## Figure 34.

**Diagrammes d'équilibres E-pH du système nickel-eau à 25 et 75 °C pour $\Sigma Ni = 10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$**

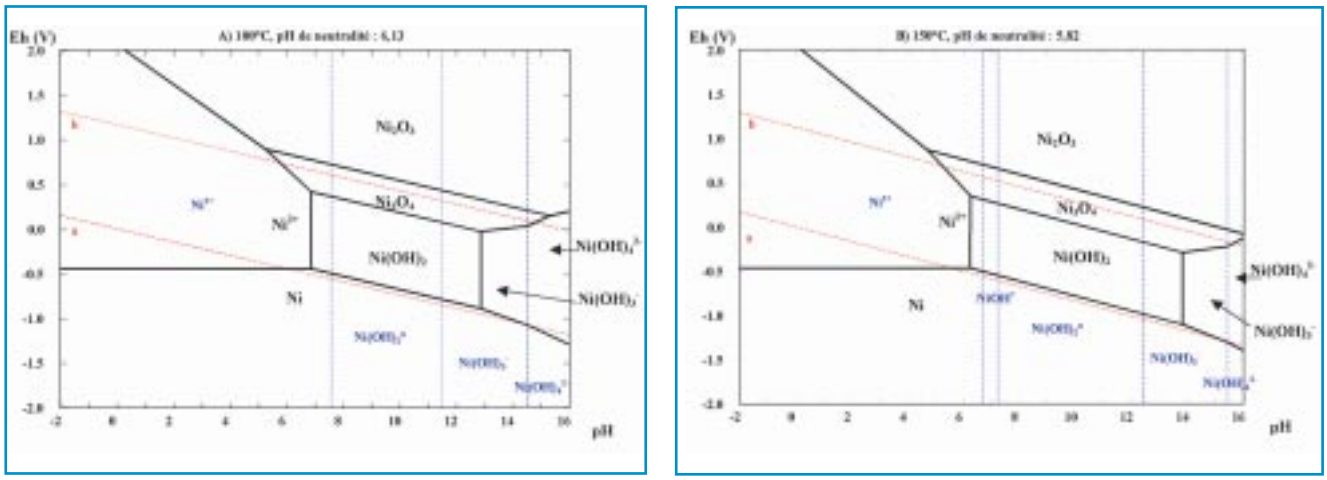
Phases solides considérées : Ni, $Ni(OH)_2$, NiO, $Ni_2O_3$ et $Ni_3O_4$




## Figure 35.

**Diagrammes d'équilibres E-pH du système nickel-eau à 100 et 150 °C pour $\Sigma Ni = 10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$**

Phases solides considérées Ni, $Ni(OH)_2$, $Ni_2O_3$ et $Ni_3O_4$



# 8. Références

[1] M. POURBAIX. Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthiers-Villars & Cie. Paris. 1963.

[2] J.D. COX, D.D. WAGMAN et V.A. MEDVEDEV. CODATA Keys Values for Thermodynamics, Hemisphere Publishing Corp. New York, 1989.

[3] C.M. CRISS et J.W. COBBLE. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. IV. Entropies of ions up to 200°C and the correspondence principle. J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) p. 5385.

[4] C.M. CRISS et J.W. COBBLE. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. V. The calculation of ionic heat capacities up to 200°C. Entropies and heat capacities above 200°C. J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) p. 5390.

[5] J. TANGER et H. HELGESON. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes. Amer. J. Sci. 288 (1988) p. 19-98.

[6] E. SHOCK, E. OELKERS, J. JOHNSON, D. SVERJENSKY et H. HELGESON. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Effective electrostatic radii, dissociation constants and the standard molal properties to 1000°C and 5 kbar. J. Chem. Soc. Farad. Trans. 88 (1992) p. 803.

[7] E. SHOCK et H. HELGESON. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kbar and 1000°C. Geochim. Cosmochim. Acta 52 (1988) p. 2009-2036. **+ Errata Geochim. Cosmochim. Acta 53 (1989) p. 215.**

[8] S. BRATSCH. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K. J. Phys. Chem. Ref. Data 18 (1989) p. 1-21.

[9] D. WAGMAN, W. EVANS, V. PARKER, R. SCHUMM, I. HALOW, S. BAILEY, K. CHURNEY et R. NUTTALL. Selected values of chemical thermodynamic properties. National Bureau of Standard Technical Notes 270-3 through 270-8 (U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C. 1968-1981).

[10] D. WAGMAN et W. EVANS, V. PARKER, R. SCHUMM, I. HALOW, S. BAILEY, K. CHURNEY et R. NUTTALL. J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (1982) (Suppl. n°2).

[11] C.F. BAES et R.E. MESMER. The hydrolysis of cations. Wiley, New-York 1976.

[12] C.F. BAES et R.E. MESMER. The thermodynamics of cation hydrolysis. Am. J. Sci. 281 (1981) p. 935-962.

[13] A.J. BARD, R. PARSONS et J. JORDAN. Standard potentials in aqueous solution. Marcel Dekker New-York 1985.

[14] F.D. ROSSINI, D.D. WAGMAN, W.H. EVANS, S. LEVINE et I. JAFFE. Selected values of chemical thermodynamic properties. National Bureau of Standard Circular 500. 1952.

[15] G.B. NAUMOV, B.N. RTZHENKO et I.L. KHODAKOVSKY. Handbook of Thermodynamic Data. USGS-WRD-74-001 (1974).

[16] V.B PARKER et I.L. KHODAKOVSKY. Thermodynamic properties of aqueous ions (2+ et 3+) of iron and the key compouds of iron. J. Phys. Chem. Ref. Data 24 (5) (1995) p. 1699-1745.

[17] E. L. SHOCK, D.C. SASSANI, M. WILLIS et D.A. SVERJENSKY. Inorganic species in geologic fluids : Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) p. 907-950.

[18] J.W. LARSON, P. CERUTTI, H.K. GARBER et L.G. HEPLER. Electrode potentials and thermodynamic data for aqueous ions. Copper, Zinc, Cadmium, Iron, Cobalt and Nickel. J. Phys. Chem. 72 (1968) p. 2902.

[19] D.O. WHITTEMORE et D. LANGMUIR. Standard electrode potential of $Fe^{2+}$ - e- = $Fe^{3+}$ from 5-35°C. J. Chem. Engin. Data 17 (1972) p. 288-290.

[20] A. SEIDELL. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. 3rd ed, Van Nostrand Co. Inc. New York 1940.

[21] F.H. SWEETON et C.F. BAES. The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. J. Chem Thermody. 2 (1970) p. 479-500.

[22] P.R. TREMAINE et J. C. LEBLANC. The solubility of magnetite and hydrolysis and oxidation of $Fe^{2+}$ in water to 300°C. J. Sol. Chem. 9 (1980) p.415-442.

[23] S.E. ZIEMNAK, M.E. JONES et K.E.S. COMBS. Magnetite solubility and phase stability in alkaline media at elevated temperatures. J. Solution Chem. 24 (1995) p. 837-877.

[24] E.W. THORNTON et S.M. WALKER. Reanalysis of oxide solubility data : Results for nickel oxide and magnetite. CEGB Report TPRD/B/1011/R87 (1987).

[25] J.W. COBBLE, R.C. MURRAY Junior, P.J. TURNER et K. CHEN. High-temperature thermodynamic data for species in aqueous solution. EPRI NP-2400 (1982).

[26] I. DIAKONOV. Etude expérimentale de la complexation de l'aluminium avec l'ion sodium et de la spéciation du gallium et du fer (III) dans les solutions naturelles. Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, France. (1995).

[27] P. CERUTTI et L.G. HEPLER. The enthalpy of solution of ferrous chloride in water at 298 K. Thermochimica Acta 20(1977) p. 309-314.

[28] J.K. HOVEY. Thermodynamics of aqueous solutions. Ph. D. Thesis, University of Alberta, Edmonton, Canada. (1988).

[29] V.P. VASIL'EV et V.N. VASIL'EVA et I.I. NECHAEVA. Standard enthalpy of formation of the $Fe^{2+}$ ion in aqueous solution at 25°C. Russ. J. Inorg. Chem. 23 (1978) p. 490-492.

[30] V.P. VASIL'EV, N.G. DMITRIEVA, P.N. VOROB'EV, V.N. VASIL'EVA. et I.I. NECHAEVA. The standard enthalpy of formation of the iron (II) ion in aqueous solution at 298.15 K. Russ. J. Inorg. Chem. 30 (1985) p. 957-959.

[31] W.M. LATIMER. Oxidation potentials. 2nd ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1952.

[32] B.R. TAGIROV, I.I. DIAKONOV O.A. DEVINA et A.V. ZETOV. Standard ferric-ferrous potential and stability of $FeCl^{2+}$ to 90°C. Thermodynamic properties of $Fe^{3+}$ and ferric-chloride complex. Chem. Geol. 162 (2000) p. 193-219.

[33] M.W. CHASE. NIST-JANAF. Thermochemical tables. 4th ed. J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph 9. 1998.

[34] D.L. LEUSSING et I.M. KOLTHOFF. The solubility product of ferrous and the ionization of aquo-ferrous ion. J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) p. 2476-2479.

[35] K.H. GAYER et L. WOONTNER. The solubility of ferrous hydroxide and ferric hydroxide in acidic ans basic media at 25°C. J. Phys. Chem. 60 (1956) p. 1569-1571.

[36] B.O.A. HEDSTROM. Ark. Kemi 5 (1953) p. 457.

[37] R.E. MESMER. Hydrolysis of iron(2+) in dilute chloride at 25°C. Inorg. Chem. 10 (1971) p. 857-858.

[38] G.K. JOHNSON et J.E. BAUMAN. Equilibrium constants for the aquated iron (II) cation. Inorg. Chem. 17 (1978) p. 2774-2779.

[39] B. BEVERSKOG et I. PUIGDOMENECH. Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C; Corr. Sci. 38 (1996) p. 2121-2135.

[40] P.G. DANIELE, C. RIGANO, S. SAMMARTANO et V ZELANO. Ionic strength dependence of formation constants. XVIII The hydrolysis of iron(III) in aqueous KNO3 solution. Talanta 41 (1994) p. 1577-1582.

[41] F.J. MILLERO, W. YAO et J.A. AICHER. The speciation of Fe(II) and Fe(II) in natural waters. Mar. Chem. 50 (1995) p. 21-39.

[42] X. LIU et F.J. MILLERO. The solubility of iron hydroxide in chloride solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 63 (1999) p. 3487-3497.

[43] R.H. BYRNE, Y-R. LUO et R.W. YOUNG. Iron hydrolysis and solubility revisited : observations and comments on iron hydrolysis characterizations. Mar. Chem 70 (2000) p. 23-35.

[44] X. BOURBON. Sélection de données thermodynamiques afferents aux corrections de temperature sur les équilibres chimiques. I/II Analyse de bases de données. C RP O. HEM 95.001.

[45] D.A. SVERJENSKY, E. L. SHOCK, et H.C. HELGESON. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kbar. Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) p. 1359-1412.

[46] E. L. SHOCK. Organic acids in hydrothermal solutions : Standard molal thermodynamic properties of carboxylic acids and estimates of dissociation constants at high temperatures and pressures. Am. J. Sci. 295 (1995) p. 496-580.

[47] R.M. IZATT, D.E. EATOUGH, J.J. CHRISTENSEN et C.H. BARTHOLOMEW. Calorimetrically determined log K, $\Delta H°$ and $\Delta S°$ values for the inter-action of sulphate ion with several bi- and ter-valent metal ions. J. Chem. Soc. (A) (1969)p. 47-53.

[48] R.L.S. WILLIX. Ferrous-ferric redox reaction in presence of sulphate ion. Trans. Faraday Soc. 59 (1963) p. 1315-1324.

[49] G. CHARLOT. Les réactions chimiques en solution. Masson et Cie, Paris, 1969.

[50] G. BOHNSACK. The solubility of magnetite in water and in aqueous solutions of acid and alkali. Vulkan-Verlag. Essen. 1987.

[51] I. BARIN. Thermochemical data of pure substances. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989 et 1993.

[52] S.E. ZIEMNAK. Metal oxide solubility behavior in high temperature aqueous solutions. J. Sol. Chem. 21 (1992) p. 745-760.

[53] Ph. REFAIT, C. BON, L. SIMON, G. BOURRIE, F. TROLARD, J. BESSIERE et J-M. R. GENIN. Chemical composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydrosulphate green rust, Fe(II) hydroxide and γ-FeOOH. Clay Min. 34 (1999) p. 499-510.

[54] O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI et K. HESSELMANN (Eds). Thermochemical properties of inorganic substances, 2nd Edn Springer, Berlin, 1991.

[55] L. SIMON, J-M GENIN et P. REFAIT. Standard free enthalpy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphite green rust one and its oxidation into hydroxysulphate green rust two. Corrosion Sci. 39 (1997) p. 1673-1685.

[56] D.K. NORDSTROM, L.N. PLUMMER, D. LANGUIR, E. BUSENBERG, H.M. MAY, B.F. JONES et D.L. PARKHUST. Chemical modeling of aqueous systems, eds D.C. Melchior and R.L. Bassett, ACS Symposium Series 416, Vol. 2, p. 398. American Chemical Society, Whashington DC, 1990.

[57] R.A. ROBIE, B.S. HEMINGWAY, J.R. FISHER. Thermodynamics properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ($10^5$ pascal) pressure and at higher temperatures. U.S Geol. Surv. Bull. 1452 (1978) p. 1-456.

[58] A.A. OLOWE. Corrosion aqueuse du fer en milieux sulfates : mécanisme, cinétiques et structures. Thèse, Université Nancy 1 (1988).

[59] Ph. REFAIT et J-M. R. GENIN. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride containing aqueous media and Pourbaix diagrams of green rust one. Corrosion Sci. 34 (1993) p. 797-819.

[60] S.H. DRISSI, Ph. REFAIT, M. ABDELMOULA et J-M. R. GENIN. The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III)hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media. Corrosion Sci. 37 (1995) p. 2025-2041.

[61] J-M. R. GENIN, A.A. OLOWE, Ph. REFAIT et L. SIMON. On the stoichiometry and Pourbaix diagram of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate or sulphate-containing green rust 2 : an electrochemical and Mössbauer spectroscopy study. Corrosion Sci. 38 (1996) p. 1751-1762.

[62] J.L. HAAS. Recommended standard electrochemical potentials and fugacities of oxygen for solid buffers and thermodynamic data in the system iron-silicon-oxygen, nickel-oxygen and copper-oxygen. Preliminary report of January 17, 1988 to the CODATA Task Group on Chemical Thermodynamic Tables U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.

[63] R.G. BERMAN. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $Na_2O$-$K_2O$-CaO-MgO-FeO-$Fe_2O_3$-$Al_2O_3$-$SiO_2$-$H_2O$-$CO_2$. J. Petrol. 29 (1988) p. 445-522.

[64] B.S HEMINGWAY. Thermodynamic properties for bunsenite (NiO), magnetite ($Fe_3O_4$) and hematite ($Fe_2O_3$), with comments on selected oxygen buffer reactions. American Mineralogist 75 (1990) p. 781-790.

[65] T.J.B. HOLLAND et R. POWELL. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with incertainties and correlations : the system $Na_2O$-$K_2O$-CaO-MgO-MnO-FeO-$Fe_2O_3$-$Al_2O_3$-$TiO_2$-$SiO_2$-C-H-$O_2$. J. Metamorphic Geol. 8 (1990) p.89-124.

[66] P. SHI. Fluid fugacities and phase equilibria in the Fe-Si-O-H-S system. American Mineralogist 77 (1992) p. 1050-1066.

[67] S.K. SAXENA, N. CHATTERJEE, Y. FEI et G. SHEN. Thermodynamic data on oxides and silicates. Springer. New-York. 1993.

[68] M. GOTTSCHALK. Internally consistent thermodynamic data for rock-forming minerals in the system $SiO_2$-$TiO_2$-$Al_2O_3$-$Fe_2O_3$-CaO-MgO-FeO-$K_2O$-$Na_2O$-$H_2O$-$CO_2$. Eur. J. Mineral. 9 (1997) p. 175-223.

[69] S. NASRAZADANI et A. RAMAN. Formation and transformation of magnetite ($Fe_3O_4$) on steel surfaces under continuous and cyclic water fog testing. Corrosion 49 (1993) p. 294-300.

[70] J. BRUNO, W. STUMM, P. WERSIN et F. BRANDBERG. On the influence of carbonate in mineral dissolution : I The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at 25°C. Geochim. Cosmochim. Acta 56 (1992) p. 1139-1147.

[71] V.G. PAPANGELAKIS, B.C. BLAKEY et H. LIAO. Hematite solubility in sulphate process solution. Hydrometall. 94 (pap. Int. Symp.) p. 159-175. Publisher Chapman & Hall. London. 1995.

[72] K. ISHIKAWA, T. YOSHIOKA, T. SATO et A. OKUWAKI. Solubility of hematite in LiOH, NaOH and KOH solutions. Hydrometallurgy 45 (1997) p.129-135.

[73] P. TAYLOR et D. OWEN. Comparison of solubilities of synthetic hematite ($\alpha$-$Fe_2O_3$) and maghemite ($\gamma$-$Fe_2O_3$). Atomic Energy of Canada Limited Report AECL -11668 COG-96-490-1 (1997).

[74] I. DIAKONOV, I. KHODAKOVSKY, J. SCHOTT et E. SERGEEVA. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. I Surface and bulk thermodynamic properties of goethite ($\alpha$-FeOOH) up to 500°K. Eur. J. Mineral. 6 (1994) p.967-983.

[75] H.E. BARNER et R.V. SCHEUERMAN. Handbook of Thermochemical Data for compounds and Aqueous Species. Wiley-Interscience, New-York, NY, USA, 1987.

[76] L. TROTIGNON. Critique et sélection de données thermodynamiques en vue de modéliser les équilibres minéral-solution. Rapport annuel 1995. Note technique SESD95/49.

[77] H.C. HELGESON, J.M. DELANY, H.W. NESBITT et D.K. BIRD. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. Amer. J. Sci. 278A (1978) p.1-229.

[78] M. SADIQ et W. LINDSAY. The solubility of producy of soil maghemite. Soil Sci. 146 (1988) p.1-5.

[79] I. DIAKONOV. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. II Estimation of the surface and bulk thermodynamic properties of ordered and desordered maghemite ($\gamma$-$Fe_2O_3$). Eur. J. Mineral. 10 (1998) p.17-29.

[80] R.F. SCHMALZ. J. Geophys. Res. 64 (1959) p. 575.

[81] O. KUBASCHEWSKI, C.B. ALCOCK et P.J. SPENCER. Materials Thermochemistry, 6th Edn. Pergamon, Oxford 1993.

[82] I. DIAKONOV. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. III Surface and bulk thermodynamic properties of lepidocrocite ($\gamma$-FeOOH) to 500 K. Eur. J. Mineral. 10 (1998) p.31-41.

[83] K. KUMA, Y. SUZUKI et K. MATSUNAGA. Solubility and dissolution rate of colloïdal $\gamma$-FeOOH in seawater. Wat. Res. 27 (1993) p. 651-657.

[84] J. BRUNO, P. WERSIN et W. STUMM. On the influence of carbonate in mineral dissolution : II The solubility of $FeCO_3$ (s) at 25°C and 1 atm total pressure. Geochim. Cosmochim. Acta 56 (1992) p. 1149-1155.

[85] H.C. HELGESON, J.M. DELANY, H.W. NESBITT et D.K. BIRD. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. Amer. J. Sci. 278A (1978) p.1-229.

[86] Y.A. YANG et N. AHMAD. Thermodynamic data on metal carbonates and related oxides. 1982 Warrendale , PA : Met. Soc. AIME.

[87] L. CHAI et A. NAVROTSKY. Enthalpy of formation of siderite and its application in phase equilibrium calculation. American Mineralogist 79 (1994) p. 921-929.

[88] C.J. PTACEK et E.J. REARDON. Solubility of siderite in concentrated NaCl and $Na_2SO_4$ solutions à 25°C. Water-Rock Interaction. Kharaka & Maest (eds) 1992 Balkema Rotterdam.

[89] R.A. ROBIE, H.T. HASELTON et B.S. HEMINGWAY. Heat capacities and entropies of rhodochrosite ($MnCO_3$) and siderite ($FeCO_3$) between 5 and 600K. American Mineralogist, 69 (1984) p. 1768-1781.

[90] J. CHIVOT. Les diagrammes E-pH révisés du système Fer-$H_2O$ en fonction de la température. RT-SCECF 496 (Juin 1999).

[91] W.L. MARSHALL et E.U. FRANCK. Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10000 bars, new international formulation and its background. J. Phys. Chem. Ref. Data 10 (1981) p. 295.

[92] H. HAUNG. Construction of E-pH and others stability diagrams of uranium in a multicomponent sytem with microcomputer. I – Domains of predominance diagrams. Canadian Metal. Quartely 28 (1989) p. 225-234.

[93] H.H. LE et E. GHALI. Interprétation des diagrammes E-pH du système Fe-$H_2O$ en relation avec la fragilisation caustique des aciers. J. Appl. Electrochem. 23 (1993) p. 72-77.

[94] C. FOUILLAC et A. CRIAUD. Carbonate and bicarbonate trace metal complexes : critical reevaluation of stability constants. Geochem. J. 18 (1984) p. 297-303.

[95] S.V. MATTIGOD et G. SPOSITO. Estimated association constants for some complexes of trace metals with inorganic ligands. Soil Sci. Soc. Am. J. 41 (1977) p. 1092-1097.

[96] D. LANGMUIR. Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall Inc. 1997.

[97] D. NORDSTROM, N. PLUMMER, D. LANGMUIR, E. BUSENBERG, H.M. MAY, B.F. JONES et D. PARKHURST. Chemical modeling of aqueous system II. Ed. D.C. Melchior and R.L. Bassett. Am. Chem. Soc. Ser. 416. 1990.

[98] D.W. KING. Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe(II) in aquatic systems. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) p. 2997-3003.

[99] F.J. MILLERO et D.J. HAWKE. Ionic interactions of divalents metals in natural water. Marine Chemistry 40 (1992) p. 19-48.

[100] SEREBRENNIKOV. Redox conditions in the low Caucasus carbonated mineral springs. Geochem. Int. 14 (1977) p. 141-149.

[101] A. CRIAUD et C. FOUILLAC. Etude des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif Central Français. I Potentiel d'oxydo-réduction et comportement du fer. Geochim. Cosmochim. Acta 50 (1986) p. 525-533.

[102] D.R. TURNER, M. WHITFIELD et A.G. DICKSON. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm. pressure. Geochim. Cosmochim. Acta 45 (1981) p. 855-881.

[103] O. WOLFRAM et R.E. KRUPP. Hydrothermal solubility of rhodocrosite, Mn(II) speciation, and equilibrium constants. Geochim. Cosmochim. Acta 60 (1996) p. 3983-3994.

[104] W. HUMMEL. Comment on "On the influence of carbonate in mineral dissolution : I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at 25°C" by J. BRUNO, W. STUMM, P. WERSIN et F. BRANDBERG. Geochim. Cosmochim. Acta 64 (2000) p. 2167-2171.

[105] J. BRUNO et L. DURO. Reply to W. Hummel's comment on and correction to "On the influence of carbonate in mineral dissolution : I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at 25°C" by J. BRUNO, W. STUMM, P. WERSIN et F. BRANDBERG. Geochim. Cosmochim. Acta 64 (2000) p. 2173-2176.

[106] M. POURBAIX et A. POURBAIX. Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-$H_2O$ from 25 to 150°C : Influence of access of oxygen in sulphide solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 56 (1992) p. 3157-3178.

[107] K.C.MILLS. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. Butterworths, London 1974.

[108] R.M. SMITH et A.E MARTELL. Critical stability constants. Vol 4. Inorganic complexes. Plenum New-York. 1976.

[109] H.P. STEPHENS et J.W. COBBLE. Thermodynamic properties of aqueous sulfide and bisulfide ions and the second ionization constant of hydrogen sulfide over extended temperatures. Inorg. Chem. 10 (1971) p. 619-625.

[110] W. GIGGENBACH. Optical spectra of highly alkaline sulfide solutions and the second dissociation constant of hydrogen sulfide. Inorg. Chem. 10 (1971) p. 1333-1338.

[111] S. LICHT et J. MANASSEN. The second dissociation constant of $H_2S$. J. Electrochem Soc. 134 (1987) p. 918-921.

[112] S. LICHT. Aqueous solubilities, solubility products and standard oxidation-reduction potentials of metal sulfides. J. Electrochem Soc. 135 (1988) p. 2971-2975.

[113] S. LICHT, F. FOROUZAN et K. LONGO. Differential densitometric analysis of equilibria in highly concentrated media : Determination of the second acid dissociation constant of $H_2S$. Anal. Chem. 62 (1990) p. 1356-1360.

[114] S. LICHT, K. LONGO, D. PERAMUNAGE et F. FOROUZAN. Conductimetric analysis of the second dissociation constant of $H_2S$ in highly concentrated aqueous media. J. Electroanal. Chem. 318 (1991) p. 111-129.

[115] M.A.A. SCHOONEN et H.L. BARNES. An approximation of the second dissociation constant for $H_2S$. Geochim. Cosmochim. Acta 52 (1988) p. 649-654.

[116] R.J. MYERS. The new low value for the second dissociation constant for $H_2S$. J. Chem. Educ. 63 (1988) p. 687-690.

[117] J. BOULEGUE et G. MICHARD. Formation de polysulfures dans les conditions physico-chimiques de l'eau de mer. C. R. Acad. Sc. Paris. 277 Série D (1973) p. 2613-2616.

[118] G. SCHWARZENBACH et A. FISCHER. Die Aciddität der Sulfane und die Zusammensetzung wässeriger Polysulfidlögen. Helv. Chem. Acta 43 (1960) p. 1365-1390.

[119] P.L. CLOKE. The geologic role of polysulfides – Part I : The distribution of ionic species in aqueous sodium polysulfide solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 27 (1963) p. 1265-1298.

[120] W. GIGGENBACH. Optical spectra and equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solution at 20°C. Inorg. Chem. 11 (1972) p. 1201-1207.

[121] J. BOULEGUE et G. MICHARD. Constantes de formation des ions polysulfures $S_6^{2-}$, $S_5^{2-}$ et $S_4^{2-}$ en phase aqueuse. J. Fr. Hydrologie 9 (1978) p. 27-34.

[122] J.W. COBBLE, H.P. STEPHENS, I.R. McKINNON et E.F. WESTRUM. Thermodynamic properties of oxygenated sulfur complex ions. Heat capacity from 5 to 300°K for $K_2S_4O_6$ and from 273 to 373°K for $S_4O_6^{2-}$(aq). Revised thermodynamic functions for $HSO_3^-$(aq), $SO_3^{2-}$(aq), $S_2O_3^{2-}$(aq), and $S_4O_6^{2-}$(aq) at 298°K. Revised potential of the thiosulfate-tetrathionate electrode. Inorg. Chem. 11 (1972) p. 1669-1674.

[123] Handbook of Chemistry and Physics. 79th Edition. 1998-1999.

[124] F.M. PAGE. The dissociation constants of thiosulfuric acid. J. Chem. Soc. (1953) p. 1719-1724.

[125] R.N. GOLDBERG et V.B. PARKER. Thermodynamics of solution of $SO_2$(g) in water and of aqueous sulfur dioxide solutions. J. Res. Natl. Bur. Stand. 90 (1985) p. 341-358.

[126] A. HUSS et A. ECKERT. Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions. J. Phys. Chem. 81 (1977) p. 2268-2270.

[127] J.A. BARBERO, L.G. HEPLER, K. McCURDY er P.R. TREMAINE. Thermodynamics of aqueous carbon dioxide and sulfur dioxide : heat capacities, volumes and the temperature dependence of ionisation. Can. J. Chem. 61 (1983) p. 2509-2519.

[128] S.G. CAPEWELL, G.T. HEFTER, P. SIPOS et P.M. MAY. Protonation and sodium ion-pairing of the sulfite ion in concentrated aqueous electrolyte solutions. J. Sol. Chem. 26 (1997) p. 957-972.

[129] L.G. HEPLER. Thermodynamics of ionization of inorganic acids and bases in aqueous solution. Rev. Inorg. Chem. 1 (1979) p. 303-332.

[130] R.E. CONNICK, T.M. TAM et E. von DEUSTER. Equilibrium constant for dimerization of bisulfite ion to form $S_2O_5^{2-}$. Inorg. Chem. 21 (1982) p. 103-107.

[131] Y.C. WU et D. FENG. The second dissociation constant of sulfuric acid at various temperatures by conductometric method. J. Sol. Chem. 24 (1995) p. 133-144.

[132] J. ZHANG et F.J. MILLERO. Investigation of metal sulfide complexes in sea water using cathodic stripping square voltammetry. Anal. Chim. Acta 284 (1994) p. 497-504.

[133] G.W. LUTHER III et T. G. FERDELMANN. Voltammetric characterization of iron (II) sulfide complexes in laboratory solutions and in marine waters and porewaters. Environ. Sci. Technol. 27 (1993) p. 1154-1163.

[134] DAWEI WEI et K. OSSEO-ASARE. Formation of iron monosulfide : a spectrophotometric study of the reaction between ferrous and sulfide ions in aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci. 174 (1995) p. 273-282.

[135] R. AL-FARAWATI ET C.M.G. VAN DER BERG. Metal-sulfide complexation in seawater. Mar. Chem. 63 (1999) p. 331-352.

[136] G.W. LUTHER III, D. T. RICKARD, S. THERBERGE et A. OLROYD. Determination of metal bisulfide stability constants of $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Zn^{2+}$ by voltammetric methods. Environ. Sci. Technol. 30 (1996) p. 671-679.

[137] W. DAVIDSON, N. PHILLIPS et B. TABNER. Soluble iron sulfide species in natural waters : Reappraisal of their stoichiometry and stability constants. Aquat. Sci 61 (1999) p. 24-43.

[138] D. LANGMUIR. Aqueous environnemental geochemistry. Prentice Hall. 1997.

[139] W. DAVISON W. The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. Aquatic Sciences 53 (1991) p. 309-329.

[140] E.W. BRENNAN et W.L. LINDSAY. The role of pyrite in controlling metal ion activities in highly reduced soils. Geochim. Cosmochim. Acta 60 (1996) p. 3609-3618.

[141] F. GRONVOLD et E.P. WESTRUM. Heat capacities and thermodynamic functions of iron disulfide (pyrite), iron diselenide and nickel diselenide from 5 to 350°K. The estimation of standard entropies of transition metal chalcogenides. Inorg. Chem. 1 (1962) p.36-48.

[142] F. GRONVOLD et E.P. WESTRUM. Heat capacities iron disulfides. Thermodynamics of marcasite from 5 to 700°K, pyrite from 300 to 780°K, and the transformation of marcasite to pyrite. J. Chem. Thermodyn. 8 (1976) p.1039-1048.

[143] H. RAU. Energetics of defect formation and interaction in pyrrhotite Fe&-xS and its homogeneity range. J. Phys. Chem. Solids 37 (1976) p. 425-429.

[144] P. TOULMIN et P.B. BARTON. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. Geochim. Cosmochim. Acta 28 (1964) p. 641-671.

[145] W.W. BARKER et T.C. PARKS. The thermodynamic properties of pyrrhotite and pyrite : A re-evaluation. Geochim. Cosmochim. Acta 50 (1986) p. 2185-2194.

[146] J. CHIVOT. Sélection de données thermodynamiques concernant les systèmes S-$H_2O$ et Fe-S-$H_2O$. Diagrammes E-pH des systèmes S-$H_2O$ et Fe-S-$H_2O$ en fonction de la température. RT-SCECF 537 (Août 2000).

[147] I. DELLIEN, F.M. HALL et L..G HEPLER. Chromium, molybdenum and tungsten : Thermodynamic properties, chemical equilibria, and standard potentials. Chemical Reviews 76 (1976) p. 283-310.

[148] R.L. SCHIMDT. Thermodynamic properties and environmental chemistry of chromium. PNL-4881/UC-11 Pacific Northwest Laboratory. Richland, 1984.

[149] S.L. PHILIPPS, F.V. HALE, L.F. SILVESTER. Thermodynamic tables for nuclear waste isolation. Lawrence Berkely Laboratory M.D. Sandia National Laboratories 182 (1988) (NTTWI 88).

[150] A.A. SLOBODOV, A.V. KRITSKII, V.I. ZAREMBO et L.V. PUCHKOV. Thermodynamic analysis of the chemical reactions of chromium with aqueous solutions. Russ. J. Appl. Chem. 66 (1993) p. 39-48.

[151] J.W. BALL et D.K. NORDSTROM. Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides and hydroxides. J. Chem. Eng. Data 43 (1998) p. 895-918.

[152] E. L. SHOCK et C.M. KORESTKY. Metal-organic complexes in geochemical processes : Calculation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous acetate complexes at high pressures and temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta 57 (1993) p. 4899.

[153] E. L. SHOCK, D.C. SASSANI, M. WILLIS et D.A. SVERJENSKY. Inorganic species in geologic fluids : Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) p. 907-950.

[154] D.C. SASSANI et E. L. SHOCK. Estimation of standard partial molal entropies of aqueous ions at 25°C and 1 bar. Geochim. Cosmochim. Acta 56 (1992) p. 3895-3908. **+ Errata Geochim. Cosmochim. Acta 58 (1994) p. 2756-2758.**

[155] J.B. LEE. Elevated temperature potential-pH diagrams for the Cr-$H_2O$, Ti-$H_2O$, Mo-$H_2O$ and Pt-$H_2O$ systems. Corrosion NACE 37 (1981) p. 467-481.

[156] D.C. SILVERMAN. Absence of Cr(VI) in the EMF-pH diagram for chromium. Corrosion NACE 39 (1983) p. 488-491.

[157] D. CUBICCIOTTI. Potential-pH diagrams for alloy-water system under LWR conditions. J. Nucl. Mater. 201 (1993) p. 176-183.

[158] B. BEVERSKOG et I. PUIGDOMENECH. Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25-300°C. Corrosion Sci. 39 (1997) p. 43-57.

[159] P. MARCUS et E. PROTOPOPOFF. Potential-pH diagrams for sulfur and oxygen adsorbed on chromium in water. J. Electrochem. Soc. 144 (1997) p. 1586-1590.

[160] R.A. ROBIE et B.S. HEMINGWAY. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ($10^5$ Pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Bull. n°2131 (1995).

[161] N.W. GREGORY et T.R. BURTON. Heats of formation of chromium (III) and chromium (II) iodides. J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) p. 6054-6055.

[162] J.W. STOUT et R.C. CHISHOLM. Heat capacity and entropy of $CuCl_2$ et $CrCl_2$ from 11 to 300 K. Magnetic ordering in linear chain crystals. J. Chem. Phys. 36 (1962) p. 979-991.

[163] A. RECOURA. Transformation du protochlorure de chrome en sesquioxyde. Etats moléculaires de l'oxyde de chrome. C. R. 102 (1886) p.865-869.

[164] D.R. KIRKLIN. Properties of materials and systems of importance to environmental fates and remediation. III Review of previous thermodynamic property values for chromium and some of its compounds. J. Phys. Chem. Ref. Data 28 (1999) 1675-1704.

[165] F.A. COTTON et G. WILKINSON. Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley. New York. 1972.

[166] D.S. BARNES, J.B. PEDLEY, A. KIRK, E. WINSER et L.G. HEATH. Computer Analysis of Thermochemical Data. Cr, Mo and W Compounds. AD-A010 503. National Technical Information Service, Springfield. 1974.

[167] G. GRUBE et G. BREITINGER. On the electrochemical behavior of chromium. Report II. The equilibrium potential of $Cr/Cr^{2+}$. Elektrochem. 33 (1927) p.112-114.

[168] G. BIEDERMANN et V. ROMANO. On the standard potential of the Cr(III)-Cr(II) couple in 1 M NaCl medium. Acta Chem. Scand. 29 (1975) p. 615-622.

[169] K. NIKI, A. YAMADA, N. TANAKA, E. ITABASHI et W.H. HARDFORD. Chromium. Enclyclopedia of electrochemistry of the elements Volume IX Part B. Ed A.J. BARD. New-York, Marcel. Dekker Inc. 1986.

[170] I. DELLIEN et L.G. HEPLER. Enthalpies of formation of $Cr^{3+}$(aq) and the inner sphere complexes $CrF^{2+}$(aq), $CrCl^{2+}$(aq), $CrBr^{2+}$(aq), and $CrSO^{4+}$(aq). Can. J. Chem. 54 (1976) p.1383-1387.

[171] C. CHEN, K. ARAL et G.J. THEUS. Computer calculed potential-pH diagrams to 300°C. EPRI NP 3137 Vol 2. Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA (1983).

[172] V.P. VASIL'EV, V.N. VASIL'EVA et O.G. RASKOVA. Standard enthalpy of formation of the $Cr^{3+}$ ion in aqueous solution at 25°C. Russ. J. Inorg. Chem. 22 (1977) p. 499-502.

[173] V.P. VASIL'EV, V.N. VASIL'EVA et O.G. RASKOVA. Standard enthalpy of formation of the crystalline $KCr(SO_4)_2$,12 $H_2O$ and of $Cr^{3+}$ ion in aqueous solution at 25°C. Russ. J. Inorg. Chem. 23 (1978) p. 546-549.

[174] V.P. VASIL'EV, V.N. VASIL'EVA et O.G. RASKOVA. Thermodynamic properties of chromium (III) ion in aqueous solution at 25°C. Russ. J. Inorg. Chem. 25 (1980) p. 861-863.

[175] A.B. LAMB et G.R. FONDA. J. Am. Chem. Soc. 43 (1921) p.1154-1178.

[176] M.W. EVANS. The heats and entropies of plutonium (III), plutonium (IV) and Plutonium (VI) in 0,5 M perchloric acid at 25°C. In The Transuranium Elements Research Papers. Part I : Papers 1.1 to 6.39 ; National Nuclear Energy Series 14B ; Seaborg G.T., Katz J.J., Manning W.M., Eds. ; 1949 p. 282-294.

[177] V.P. VASIL'EV, V.N. VASIL'EVA et O.G. RASKOVA. Enthalpy of the reduction of dichromate in aqueous solution at 25°C. Russ. J. Inorg. Chem. 22 (1977) p. 1258-1260.

[178] L. CIAVATTA, D. FERR et R. PALOMBARI. On the equilibrium $Cu^{2+} + Cu(s) = 2\ Cu^{+}$. J. Inorg. Nucl. Chem. 42 (1980) p. 593-598.

[179] G. FABRICIUS, S. LUIKKONEN et G. SUNDHOLM. Fysikaalisen kemian taulukoita. Otatieto, Espoo, 1994.

[180] K. MICSKEI, F. DEBRECZENI et I. NAGYPAL. Equilibria in aqueous solutions of some chromium (2+) complexes. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1983) p. 1335-1338.

[181] K. SCHUG et E.L. KING. A calorimetric determination of the values of certain chromium (III)-chloride complex ion reactions J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) p. 1089-1091.

[182] S.M. BRADLEY , C.R. LEHR et R.A. KYDD. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1993) p. 2415.

[183] D. RAI, B.M. SASS et D.A. MOORE. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. Inorg. Chem. 26 (1987) p. 345-349.

[184] C.N. MULDROW et L.G. HEPLER. Heats of formation of potassium chromate, potassium dichromate, chromate and dichromate ions. Entropy of dichromate ion. J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) p. 4045-4048.

[185] L.G. HEPLER. Thermodynamics of aqueous hydrogen chromate and dichromate ions. Heats of formation of chromates and dichromates. J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) p. 6181-6183.

[186] P. SABATIER. Comp. Rendu 103 (1886) p. 267.

[187] K. PAN. Studies on thermodynamic properties of polyvalent electrolytes from e.m.f. measurements. I The silver-silver chromate electrode. J. Chin. Chem. Soc. (Taiwan), Ser. II 1 (1954) p. 1-15.

[188] P.A.G. O'HARE et J. BOERIO. Standard enthalpy of solution and formation of cesium chromate. Derived thermodynamic properties of aqueous chromate, bichromate, and dichromate ions, alkali metal and alkaline earth chromates, and lead chromate. J. Chem. Thermodynamics 7 (1975) p. 1195-1204.

[189] D.A. PALMER, D. WESOLOWSKI et R.E. MESMER. A potentiometric investigation of the hydrolysis of chromate (VI) ion in NaCl media to 175°C. J. Sol. Chem. 16 (1987) p. 443-463.

[190] R.B. PERKINS et C.D. PALMER. Solubility of $Ca_6[Al(OH)_6]_2(CrO_4)_3.26\ H_2O$, the chromate analog of ettringite; 5-75°C. Applied Geochem. 15 (2000) p. 1203-1218.

[191] D. BARON et C.D. PALMER. Solubility of $KFe(CrO_4)_2.2\ H_2O$ at 4-57°C. Appl. Geochem. 13 (1998) p. 961-973.

[192] J.V. TONG et R.L. JOHNSON. The dissociation equilibria of trioxochlorochromate (VI) and chromic acid. Inorg. Chem. 5 (1966) p. 1902-1906.

[193] A.D. MAH. Heats of formation of chromium oxide and cadmium oxide from combustion calorimetry. J. Am. Chem. Soc. 79 (1954) p. 3363-3365.

[194] W.A. ROTH et G. BECKER. Thermochemical revisions. Z. Phys. Chem. A. 144 (1929) p. 461-469.

[195] D.H. HUME et H.W. STONE. The apparent solubility product of chromous hydroxide. The significance of the solubility products of hydroxides of the metals with form basic salts. J. Am. Chem. Soc; 63 (1941) p. 1197-1199.

[196] ROBIE R.A. et HEMINGWAY B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Surv. Bull. N° 2131 (1995).

[197] MAURICE V., YANG W.P. et MARCUS. XPS and STM investigation of the passive film formed on Cr(110) single-crystal surfaces. J. Electrochem. Soc. 141 (1995) p. 3016-3027.

[198] COSTA D., WANG W.P. et MARCUS P. Mat. Sci. Forum 185-188 (1995) p. 325.

[199] D.A. SVERJENSKY, E. L. SHOCK et H.C. HELGELSON. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kbar. Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) p. 1359-1412.

[200] N. PLYASUNOVA, Y. ZHANG et M. MUHAMMED. Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metals ions in aqueous solutions. IV Hydrolysis and hydroxo-complex of $Ni^{2+}$ at 298,15K. Hydrometallurgy 48 (1998) p. 43-63.

[201] B. BEVERSKOG et I. PUIGDOMENECH. Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300°C. Corrosion Sci. 39 (1997) p. 969-980.

[202] M.E. EFIMOV et M. Yu FURKALYUK. Standard enthalpies of formation of $Co^{2+}$ and $Ni^{2+}$ ions aqueous solutions. Russian J. Phys. Chem. 64 (1990) p. 1380-1381.

[203] J.J. SPITZER, P.P. SING, I.V. OLOFSON et L.G. HEPLER. Apparent molal heat capacities and volumes of aqueous electrolytes at 25°C : $Cd(ClO_4)_2$, $Ca(ClO_4)_2$, $Co(ClO_4)_2$, $Mn(ClO_4)_2$, $Ni(ClO_4)_2$ and $Zn(ClO_4)_2$. J. Sol. Chem. 7 (1978) p. 623-629.

[204] H.C.HELGESON, D.H. KIRKHAM et G.C. FLOWERS. Theorical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolyte at high pressures and temperatures : IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kbar. Amer. J. Sci. 281 (1981) p. 1249-1516.

[205] P. MARCUS et E. PROTOPOPOFF. Thermodynamics of thiosulfate reduction on surfaces of iron, nickel and chromium in water at 25 and 300°C. Corrosion Sci. 39 (1997) p. 1741-1752.

[206] P.R. TREMAINE et J.C. LEBLANC. The solubility of nickel oxide and hydrolysis of $Ni^{2+}$ in water to 573 K. J. Chem. Thermodynamics 12 (1980) p. 521-538.

[207] S.V. MATTIGOD, D. RAI, A.E. FELMY et L. RAO. Solubility and solubility product of crystalline $Ni(OH)_2$. J. Sol. Chem. 26 (1997) p. 391-403.

[208] S.E. ZIEMNIAK, M.E. JONES et K.E.S. COMBS. Solubility and phase behavior of nickel oxide in aqueous sodium phosphate solutions at elevated temperatures. J. Sol. Chem. 18 (1989) p. 1133-1152.

[209] K. DINOV, C. MATSUURA, D. HIROISHI et K. ISHIGURE. Solubility of nickel and cobalt oxides in high-temperature water. Nucl. Sci. Engin. 113 (1993) p. 207-216.

[210] T.W. SWADDLE et T.C. WONG. Hydrothermal reaction kinetics. The decomposition of nickel(II) hydroxide. Can. J. Chem. 56 (1978) p. 363-369.

[211] V.P. VASIL'EV, V.N. VASIL'EVA, N.G. DMITRIEVA et N.I. KOKURIN. The standard enthalpy of formation of $Ni^{2+}$ in aqueous solution at 298.15 K. K. Zh. Neorg. Khim. 29 (1984) p. 1123-1127.

[212] V.P. VASIL'EV, N.G. DMITRIEVA, V.N. VASIL'EVA, V.I. YASHKOVA et N.A. BELOKUROVA. The standard enthalpy of formation of Ni(II) in aqueous solution at 298.15 K. K. Zh. Neorg. Khim. 31 (1986) p. 3044-3047.

[213] R.D. HOLMES, H. O'NEILL et R.J. ARCULUS. Standard Gibbs free energy of formation for $Cu_2O$, NiO, CoO et $Fe_xO$ : High resolution electrochemical measurements using zirconia solide electrolytes fron 900-1400 K. Geochim. Cosmochim. Acta 50 (1986) p. 2439-2452.

[214] J.L. HAAS et J.R. FISHER. Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data. Am. J. Sci. 276 (1976) p. 525-545.

[215] K.S. PITZER. Thermodynamics of electrolytes. I Theoritical basis and general equations. J. Phys. Chem. 77 (1973) p. 268-277.

[216] C. LUDWIG, J-L DEVIDAL et W. CASEY. The effect of different functional groups on the ligand-promoted dissolution of NiO and other oxide minerals. Geochim. Cosmochim. 650 (1996) p. 213-224.

[217] A.E. MARTELL et R.M. SMITH. Critical stability constants. 1974-1989. Plenum.

[218] D.D. MACDONALD, T.E. RUMMERY et M. TOMLINSON. Stability and solubility of metal oxides in high-temperature water. IAEA-SM-190/19.

[219] T.E. WARNER, N.M. RICE et N. TAYLOR. Thermodynamic stability of pentlandite and violarite and new EH-pH diagrams for iron-nickel sulphur aqueous system. Hydrometallurgy 41 (1996) p. 107-118.

[220] J. CHIVOT. Sélection de données thermodynamiques concernant le système nickel-eau. Diagrammes E-pH révisés du système nickel-eau en fonction de la température. RT-SCECF 500 (Juillet 1999).

# 9. Liste des figures

| | | |
|---|---|---|
| Figure 1 | Diagrammes de répartition des espèces hydrolysées du fer (II) et (III) à 25 et 150°C en fonction du pH pour une concentration totale de Fe(II) ou de Fe(III) de $10^{-6}$ mol.L$^{-1}$ en solution aqueuse | 39 |
| Figure 2 | Diagrammes de solubilité de la magnétite ($Fe_3O_{4\,(s)}$) entre 25 et 150 °C en milieu aqueux réducteur en fonction du pH | 40 |
| Figure 3 | Diagramme de solubilité de l'hématite ($Fe_3O_{4\,(s)}$), entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH | 41 |
| Figure 4 | Diagramme de solubilité de la goethite, ($\alpha$-$FeOOH_{(s)}$), entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH | 41 |
| Figure 5 | Diagramme de solubilité de l'hydroxyde ferreux ($Fe(OH)_{2(s)}$), entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH | 41 |
| Figure 6 | Diagramme de solubilité de l'hydroxyde ferrique ($Fe(OH)_{3(s)}$), entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH | 41 |
| Figures 7 et 8 | Diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-$H_2O$ à 25 et 75°C | 43 |
| Figures 9 et 10 | Diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-$H_2O$ à 100 et 150°C | 43 |
| Figure 11 | Diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes Fe-$H_2O$ (A) et Fe-$CO_2$-$H_2O$ (B) à 25°C pour des concentrations totales de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et de carbonate de $10^{-4}$ mol.kg$^{-1}$ | 53 |
| Figure 12 | Diagrammes d'équilibres E-pH du système Fe-$CO_2$-$H_2O$ à 25°C pour des concentrations totales de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et de carbonate $10^{-3}$(A) et $10^{-2}$ mol.kg$^{-1}$(B) | 54 |
| Figure 13 | Diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes Fe-$H_2O$ et Fe-$CO_2$-$H_2O$ à 75°C pour des concentrations totales de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et de carbonate $10^{-3}$ mol.kg$^{-1}$ | 54 |
| Figure 14 | Diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes Fe-$H_2O$ et Fe-$CO_2$-$H_2O$ à 100°C pour des concentrations totales de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et de carbonate $10^{-3}$ mol.kg$^{-1}$ | 55 |
| Figure 15 | Diagrammes d'équilibres E-pH des systèmes Fe-$H_2O$ et Fe-$CO_2$-$H_2O$ à 150°C pour des concentrations totales de fer dissous de $10^{-5}$ mol.kg$^{-1}$ et de carbonate $10^{-3}$ mol.kg$^{-1}$ | 55 |

| | | |
|---|---|---|
| Figure 16 | Diagrammes E-pH d'équilibres stables du système S-$H_2O$ en fonction de la température | 69 |
| Figure 17 | Diagrammes E-pH d'équilibres stables du système S-$H_2O$ en fonction de la température | 69 |
| Figure 18 | Diagrammes E-pH d'équilibres métastables du système S-$H_2O$ en fonction de la température | 70 |
| Figure 19 | Diagrammes E-pH d'équilibres métastables du système S-$H_2O$ en fonction de la température | 70 |
| Figure 20 | Diagrammes E-pH d'équilibres métastables du système sulfite-dithionite à 25 et 150 °C | 71 |
| Figure 21 | Diagrammes E-pH d'équilibres métastables du système sulfite-soufre-sulfure à 25 et 150 °C | 71 |
| Figure 22 | Diagrammes E-pH d'équilibres métastables du système thiosulfate-soufre-sulfure à 25 et 150 °C | 72 |
| Figure 23 | Diagrammes E-pH d'équilibres stables et des domaines de prédominance des espèces du système Fe-S-$H_2O$ à 25 °C | 73 |
| Figure 24 | Diagrammes E-pH d'équilibres stables et des domaines de prédominance des espèces du système Fe-S-$H_2O$ à 25 °C | 74 |
| Figure 25 | Diagrammes E-pH d'équilibres stables et des domaines de prédominance des espèces du système Fe-S-$H_2O$ à 25 °C | 74 |
| Figure 26 | Diagrammes E-pH d'équilibres stables du système Fe-S-$H_2O$ à 75 °C et 100 °C | 75 |
| Figure 27 | Diagrammes E-pH d'équilibres stables et des domaines de prédominance des espèces du système Fe-S-$H_2O$ à 150 °C | 75 |
| Figure 28 | Domaines de prédominance relative à 25 et 150 °C dans l'eau des espèces du chrome dissous | 94 |
| Figure 29 | Diagrammes de solubilité de l'oxyde chromique ($Cr_2O_{3(s)}$) entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH | 95 |

Figure 30 Diagrammes de solubilité de l'hydroxyde chromique ($Cr(OH)_{3(s)}$) entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH ..... 95

Figure 31 Diagrammes d'équilibres E-pH du système Cr-$H_2O$ à 25 et 75 °C pour $\Sigma Cr = 10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$ ..... 97

Figure 32 Diagrammes d'équilibres E-pH du système Cr-$H_2O$ à 100 et 150 °C pour $\Sigma Cr = 10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$ ..... 97

Figure 33 Solubilité de l'hydroxyde nickeleux ($Ni(OH)_{2(s)}$) entre 25 et 150 °C dans l'eau en fonction du pH ..... 116

Figure 34 Diagrammes d'équilibres E-pH du système nickel-eau à 25 et 75 °C pour $\Sigma Ni = 10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$ ..... 117

Figure 35 Diagrammes d'équilibres E-pH du système nickel-eau à 100 et 150 °C pour $\Sigma Ni = 10^{-6}$ mol.kg$^{-1}$ ..... 117

# 10. Liste des tableaux

| | | |
|---|---|---|
| Tableau 1 | Fonctions thermodynamiques standard de quelques substances “clés” extraites de CODATA [2] | 15 |
| Tableau 2 | Données thermodynamiques standard concernant l’ion $Fe^{2+}$ | 22 |
| Tableau 3 | Données thermodynamiques standard concernant l’ion $Fe^{3+}$ | 23 |
| Tableau 4 | Valeurs des constantes $\beta^{II}_{1,q}$ obtenues par divers auteurs | 25 |
| Tableau 5 | Fonctions thermodynamiques standard retenues pour les espèces hydroxylées monomères du fer (II) | 26 |
| Tableau 6 | Valeurs des constantes $\beta^{III}_{1,q}$ proposées par divers auteurs | 27 |
| Tableau 7 | Fonctions thermodynamiques standard retenues pour les espèces hydroxylées monomères du fer (III) | 28 |
| Tableau 8 | Fonctions thermodynamiques standard retenues pour divers complexes du fer (II) et (III) | 30 |
| Tableau 9 | Données thermodynamiques standard concernant les hydroxydes ferreux et ferriques | 32 |
| Tableau 10 | Données thermodynamiques standard concernant les composés Fe(II)-Fe(III) de type rouille verte | 33 |
| Tableau 11 | Données thermodynamiques standard concernant la magnétite | 33 |
| Tableau 12 | Données thermodynamiques standard concernant l’hématite | 35 |
| Tableau 13 | Données thermodynamiques standard concernant la maghémite | 35 |
| Tableau 14 | Données thermodynamiques standard concernant la goethite et la lépidocrocite | 37 |
| Tableau 15 | Fonctions thermodynamiques standard sélectionnées pour diverses espèces appartenant au système $Fe\text{-}H_2O$ | 38 |
| Tableau 16 | Les constantes d’équilibre du système $CO_2$°/$HCO_3^-$/$CO_3^{2-}$ en fonction de la température | 45 |
| Tableau 17 | Données thermodynamiques standard concernant la sidérite | 46 |
| Tableau 18 | Données thermodynamiques concernant la réaction de solubilité de la sidérite et son produit de solubilité en fonction de la température | 47 |
| Tableau 19 | Constantes de formation des complexes carbonates du fer (II) de la littérature | 48 |
| Tableau 20 | Données thermodynamiques standard des complexes carbonates du fer (II) et du fer (III) | 51 |

| | | |
|---|---|---|
| Tableau 21 | Les constantes de formation des complexes carbonates du fer (II) en fonction de la température | 51 |
| Tableau 22 | Les constantes d'équilibre du système $H_2S_{(g)}/H_2S°/HS^-/S^{2-}$ en fonction de la température | 58 |
| Tableau 23 | Constantes de formation à 25°C des polysulfures $S_n^{2-}$ | 59 |
| Tableau 24 | Les constantes d'équilibre du système $H_2S_2O_3°/HS_2O_3^-/S_2O_3^{2-}$ en fonction de la température | 60 |
| Tableau 25 | Les constantes d'équilibre du système $H_2S_2O_4°/HS_2O_4^-/S_2O_4^{2-}$ en fonction de la température | 62 |
| Tableau 26 | Les constantes d'équilibre du système $H_2SO_3°/HSO_3^-/SO_3^{2-}$ en fonction de la température | 62 |
| Tableau 27 | Les constantes d'équilibre du système $H_2SO_4°/HSO_4^-/SO_4^{2-}$ en fonction de la température | 63 |
| Tableau 28 | Fonctions thermodynamiques standard sélectionnées pour diverses espèces appartenant au système $S\text{-}H_2O$ | 64 |
| Tableau 29 | Constantes de formation des complexes bisulfure du fer ferreux | 66 |
| Tableau 30 | Fonctions thermodynamiques standard sélectionnées pour divers composés appartenant au système Fe-S | 66 |
| Tableau 31 | Fonctions thermodynamiques standard pour l'ion $Cr^{2+}$ trouvées dans diverses compilations de données thermodynamiques | 80 |
| Tableau 32 | Données thermodynamiques standard concernant l'ion $Cr^{3+}$ trouvées dans diverses compilations de données thermodynamiques | 81 |
| Tableau 33 | Enthalpie libre de réaction et constante d'hydrolyse de l'ion Cr(II) en fonction de la température | 84 |
| Tableau 34 | Les constantes de stabilité cumulatives et les enthalpies libres de formation des complexes hydroxyde du chrome (III) | 85 |
| Tableau 35 | Enthalpies libres de réaction et constantes cumulatives d'hydrolyse des ions Cr(III) en fonction de la température | 86 |
| Tableau 36 | Données thermodynamiques concernant l'ion $CrO_4^{2-}$ trouvées dans diverses compilations de données thermodynamiques | 88 |
| Tableau 37 | Enthalpies libres de réaction et constantes de dissociation successives de l'acide chromique en fonction de la température | 88 |
| Tableau 38 | Fonctions thermodynamiques standard sélectionnées pour diverses espèces appartenant au système $Cr\text{-}H_2O$ | 91 |
| Tableau 39 | L'enthalpie libre de réaction de la dissolution de $Cr_2O_{3(s)}$ et le produit de solubilité $Ks_{(Cr2O3)1,0}$ en fonction de la température | 93 |

Tableau 40 L'enthalpie libre de réaction de la dissolution de $Cr(OH)_{3(s)}$ et le produit de solubilité $Ks_{(Cr(OH)3)1,0}$ en fonction de la température ..... 94

Tableau 41 Données thermodynamiques standard concernant le nickel solide ..... 100

Tableau 42 Données thermodynamiques standard concernant l'ion $Ni^{2+}$ ..... 101

Tableau 43 Les enthalpies de formation standard pour $Ni^{2+}$ accompagnées des enthalpies de réaction de dissolution des halogénures de nickel et leurs enthalpies de formation ..... 103

Tableau 44 Données thermodynamiques standard concernant $NiO_{(s)}$ ..... 103

Tableau 45 Données thermodynamiques standard concernant $Ni(OH)_{2(s)}$ ..... 106

Tableau 46 Valeurs des enthalpies libres de formation des complexes hydroxyde du nickel (II) ..... 106

Tableau 47 Données thermodynamiques standard concernant les espèces hydroxylées monomères et polynucléaires du Ni(II) ..... 108

Tableau 48 Produits de solubilité de $NiO_{(s)}$ et $Ni(OH)_{2(s)}$ et constantes d'hydrolyse cumulatives du nickel (II) à 25°C ..... 109

Tableau 49 Données thermodynamiques pour la formation des complexes $Ni(OH)_2(HPO_4)^{2-}$ et $Ni(OH)_3(H_2PO_4)^{2-}$ ..... 109

Tableau 50 Données thermodynamiques standard concernant divers complexes nickeleux ..... 110

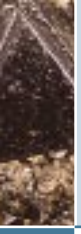
Tableau 51 Données thermodynamiques standard concernant les oxydes $Ni_3O_{4(s)}$ et $Ni_2O_{3(s)}$ ..... 111

Tableau 52 Données thermodynamiques standard concernant les sulfures, le sulfate, le carbonate de nickel, les spinelles et le silicate de nickel ..... 111

Tableau 53 Données thermodynamiques standard sélectionnées pour le système $Ni\text{-}H_2O$ ..... 112

Tableau 54 Produits de solubilité de $Ni(OH)_{2(s)}$ dans l'eau en fonction de la température ..... 113

Tableau 55 Produits de solubilité de $NiO_{(s)}$ dans l'eau en fonction de la température ..... 114



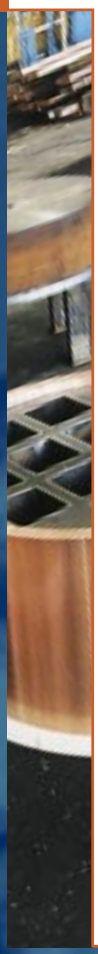
© Andra - Février 2004 - IBSN 2-9510108-6-9

**Crédits photos**

Photos de couverture :
© SKB - Bengt O Nordin, colis de déchets HAVL en cuivre ;
© CNRS Photothèque - Didier Cot, Cristaux de rouille, mise en évidence de divers types de cristaux de corrosion ;
© Collection des minéraux, Université Pierre et Marie Curie : Crocoïte, J.-P. Boisseau ;
Diagramme de Pourbaix

Intérieur :
© Photothèque du BRGM - U. de Cayeux, R. Vernet ;
© Collection des minéraux, Université Pierre et Marie Curie - G. Mourguet, J.-P. Boisseau ;
© Musée de La Poste
© Archives de l'Académie des sciences

Conception & réalisation graphique : Vincent GRÉGOIRE



Nous proposons une sélection de fonctions thermodynamiques standard ($\Delta_f G°$, $\Delta_f H°$, S° et Cp°) concernant les composés solides ou solubles appartenant aux systèmes Fe-$H_2O$, Fe-$CO_2$-$H_2O$, Fe-S-$H_2O$, Cr-$H_2O$ et Ni-$H_2O$. La sélection effectuée résulte d'une analyse critique des données de la littérature.

L'ensemble des données thermodynamiques sélectionnées est en cohérence avec les données thermodynamiques recommandées par CODATA pour les substances "clés" comme $H_2O_{(l)}$, $H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ etc., et présente une cohésion interne au niveau des composés retenus.

A partir de la sélection proposée nous avons établi les diagrammes d'équilibres potentiel-pH des systèmes Fe-$H_2O$, Fe-$CO_2$-$H_2O$, Fe-S-$H_2O$, Cr-$H_2O$ et Ni-$H_2O$, les diagrammes de répartition des espèces solubles de ces sytèmes et les diagrammes de solubilité de certains oxydes ou hydroxydes métalliques en fonction de la température, entre 25 et 150°C.

**Mots clés**
- Carbone
- Chrome
- Eau
- Espèce hydrolysée
- Espèce soluble
- Fer
- Fonction thermodynamique
- Hydroxyde
- Nickel
- Oxyde
- Potentiel-pH
- Soufre

ANDRA

**Pour plus d'information :**
Direction de la communication
Parc de la Croix Blanche
1-7, rue Jean-Monnet
92298 Châtenay-Malabry Cedex
Tél.: 33 (1) 46 11 80 00
www.andra.fr

© Andra - 236 - Février 2004 - ISBN 2-9510108-6-9 - ISSN : 1629-7237 - Conception & réalisation graphique : Vincent GRÉGOIRE