



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY
جامعة باجي مختار – عنابة



Faculté : Sciences

Département : Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie physique

Polycopié Pédagogique

**Chimie des Complexes, Microstructure et Propriétés
Physiques des Matériaux**

**Cours & séries d'exercices, destinés aux étudiants de :
Master 1 et Master 2 *Chimie Physique***

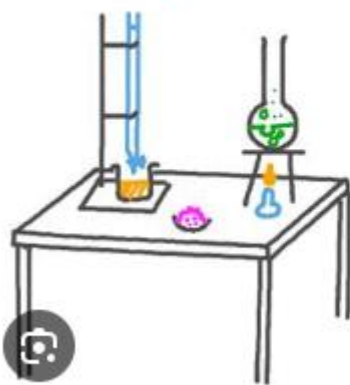
Rédigé par :

Dr. FEDAOUI Dalila Maître de conférences – A-

Année Universitaire 2024-2025

Qu'est-ce que la Chimie ?

C'est super... mais la chimie c'est tellement plus...



« La chimie est la science qui étudie les substances, leurs structures, leurs propriétés et les réactions qui les transforment en d'autres substances. » - Linus Pauling (1901 -1994)

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information. »

Albert Einstein

« Qu'est-ce qu'une pensée neuve, brillante, extraordinaire ?

Ce n'est point, comme se le persuadent les ignorants, une pensée que personne n'a jamais eue, ni dû avoir. C'est au contraire une pensée qui a dû venir à tout le monde, et que quelqu'un s'avise le premier d'exprimer » (Boileau, Préface des oeuvres)

Avant-Propos

La chimie appartient au groupe des sciences expérimentales (biologie, biochimie, chimie, chimie physique, physique, géologie...), au sein duquel les connaissances acquises se développent au travers d'expériences soigneusement menées. Ces expériences permettent aux scientifiques de répondre aux questions qu'ils se posent sur la matière et ses transformations. L'interprétation des phénomènes en sciences expérimentales est en permanence liée aux nouvelles découvertes, observations, technologies... dont dispose le monde scientifique, au moment de ses recherches, et est donc susceptible de corrections à tout moment.

*Ce support pédagogique intitulé « **Chimie des complexes, Microstructure et Propriétés des Matériaux** » cible principalement les étudiants en Master 1 et Master 2, filière Chimie, spécialité Chimie Physique. Cependant, il peut également être bénéfique pour d'autres spécialités (Génie des procédés, physiques des matériaux ect....*

Des séries d'exercices d'application sont également incluses à la fin de chaque partie.

L'objectif principal de ce cours est de familiariser les étudiants avec le domaine de la science des matériaux, en mettant particulièrement l'accent sur la relation entre la structure et les diverses propriétés des matériaux.

Ce polycopié est subdivisé en deux parties :

- *une première partie portant sur les généralités, définition, nomenclature et applications des complexes des métaux de transition.*
- *Une seconde partie qui aborde principalement :*
 - *Les propriétés électriques des matériaux ;*
 - *Les propriétés thermiques des matériaux*
 - *Les propriétés optiques et magnétiques des matériaux.*
 - *Les propriétés mécaniques des matériaux*

Les caractéristiques des matériaux sont étroitement liées à leurs conditions de fabrication, de modification et aux secteurs d'utilisation. Les complexes métalliques, un sujet particulièrement riche en publications, avancées et ouvrages, témoignent de leur importance et de leur croissance progressive à travers le temps.

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
1	Liste de quelques ligands anioniques	10
2	Hybridation des orbitales d dans les complexes métalliques	15
3	Résistivité ρ et conductivités σ de quelques Matériaux à 25°C	65
4	Propriétés des différents modes de magnétisme	82
5	indices de réfraction de quelques matériaux	90
6	facteur de réflexion de quelques matériaux	91
7	les différentes unités	103
8	valeur du module de compressibilité de quelques matériaux	105

Liste des Schémas

N°	Titre	Page
1	Représentation schématique des différentes isoméries	22
2	mouvement des charges en présence d'un champ électrique	58
3	Résistance en série	74
4	Résistance en parallèle	75
5	Induction magnétique	77
6	la réflexion	88
7	la réfraction	89

Liste des Figures

N°	Titre	Page
1	Quelques types de ligands	8
2	Exemple de ligands pontants	8
3	formation d'un complexe	8
4	Types de complexes	9
5	Types de ligands	9
6	Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d	16
7	Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d	18
8	Eclatement du champ cristallin des orbitales d d'un ion dans des complexes à différentes géométries	19
9	Exemple d'isomères de liaison	23
10	Exemple d'isomères d'ionisation	23
11	Exemple d'isomères géométriques	24
12	Exemple d'isomères géométrique (mer, fac)	25
13	Exemple d'isomères de géométrie tétraédrique	26
14	Configuration absolue de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	27
15	Une vue de la microstructure d'un matériau	52
16	Différents types de matériaux	54
17	Plusieurs possibilités de configuration de bandes de valence	62
18	Schémas des structures de bandes	63
19	Chaleur et température	66
20	Les différents modes du transfert thermique	69
21	dilatation linéaire	72
22	Mouvement de rotation de l'électron autour du noyau (modèle de Bohr)	76
23	Moment magnétique d'un matériau paramagnétique	80
24	large hystérèse	84
25	les types de lumières sur la surface d'un matériau	86
26	représentation de la réfraction, l'absorption et la réflexion	86
27	les bandes Homo et Lumo	87
28	réflexion vitreus et métallique	90

29	passage de la lumière d'un milieu à un autre	92
30	Effet de la lumière sur les différents types de matériaux	92
31	théorie de bandes	93
32	Etoile polychromatique	95
33	Origine des couleurs de certaines pierres précieuses	95
34	phénomène de la phosphorescence et de la fluorescence	98
35	Corps cylindrique soumis à deux forces F_1 et F_2	100
36	contrainte élémentaire η constante sur S	101
37	Cube de côté L	101
38	déformation après cisaillement	102
39	éprouvettes de traction	103
40	essais de compression	104
41	essai de flexion	104
42	courbe contrainte-déformation d'un matériau	105

1	Présentation	7
2	Définition d'un complexe	7
3	Types de complexes	7
4	Définition d'un ligand	7
5	Classification des ligands	9
6	Nomenclature et Formule Générale	9
6.1	Nomenclature des ligands	10
6.1.1	Nommer un complexe Cationique : $[M L]^{q+}$	11
6.1.2	Nommer un complexe anionique : $[M L]^{q-}$	11
6.1.3	Nommer un complexe neutre: $[M L]$	11
7	Caractéristiques des métaux de transition dans les complexes	12
7.1	Le Nombre d'Electrons de Valence, NEV	12
7.2	Le Nombre d'Electrons Non Liants, NENL	13
7.3	Le degré d'oxydation (DO)	13
7.4	La coordinance (C) et géométrie des complexes	13
8	Théorie De La Liaison De Valence	14
9	Théorie du champ cristallin	15
9.1	Champ cristallin octaédrique	16
9.2	Champ cristallin tétraédrique	17
9.3	Champ cristallin Plan carré et effet JAHN-TELLER	19
9.4	Série spectrochimique	19
9.5	Facteurs influençant la différence d'énergie	19
9.5.1	Nombre et géométrie des ligands	19
9.5.2	Nature des ligands	20
9.5.3	Degré d'oxydation de l'ion métallique	20
9.5.4	Nature de l'ion métallique	20
10	Théorie Des Orbitales Moléculaires	20
11	Indice de coordination et géométrie des complexes	21

12	Isomérisation dans les complexes.....	22
12.1	Généralités et Sphères	22
12.2	Isomérisation Structurale.....	22
12.3	Stéréoisomérisation	23
13	Constante de stabilité des complexes	28
13.1	Constante de formation globale	28
13.2	Constantes successives de formation K_{fi}	28
13.3	Constante globale de dissociation K_d de ML_n	29
13.4	Constantes de dissociations successives.....	30
14	Echelle des pKd	31
14.1	Prévision du sens d'échange de ligand L.....	31
15	Diagramme de prédominance.....	32
16	Facteurs influençant la stabilité des complexes.....	32
16.1	Facteurs internes.....	32
16.1.1	Nature de l'ion coordinateur.....	32
16.1.2	Nature du coordinateur.....	33
16.2	Facteurs externes	33
16.2.1	Constante conditionnelle de stabilité (K'_s)	33
17	Influence du milieu	34
17.1	Influence du pH de la solution.	34
18	Applications des Complexes.....	34
18.1	Au niveau biologique et thérapeutique	34
18.2	Au niveau de la vie courante	34
18.3	Au niveau de la chimie industrielle	34
18.3.1	Bains de galvanoplastie	35
18.3.2	Catalyseur.....	35
18.3.3	Sondes chimiques.....	35
18.4	En médecine	35

18.4.1	Chimie anti-tumorale (cancer)	35
18.4.2	Traitement des intoxications.....	35
18.4.3	Les composés naturels	36
19	Définition : C'est quoi la Microstructure	52
20	Observation de la microstructure d'un matériau	52
21	Définition d'un matériau ?	53
22	Classification des matériaux- Materials classification	54
22.1	Classement des matériaux selon leur microstructure- Classification of materials by microstructure.....	54
22.2	Classement des matériaux selon leur emploi -Materials are classified according to their use .	54
22.3	Les matériaux de structure - Structural materials.....	54
22.4	Les matériaux de fonction- Functional materials.....	55
23	Propriétés des Matériaux	55
24	Quelques caractéristiques d'un matériau	55
25	C'est quoi l'électricité	58
26	Notion de champ électrique.....	58
27	Loi d'Ohm- Ohm's Law	59
27.1	La résistance	59
27.2	La conductibilité électrique - Electrical Conductivity	59
27.3	La résistivité.....	61
28	Théorie des bandes- Energy band structures.....	62
28.1	Isolants, conducteurs et semi-conducteurs- Insulator Conductor and Semiconductor	62
28.2	Les isolants électriques (les diélectriques) - Dielectric behavior concept.....	64
29	Généralités	66
29.1	La chaleur	66
29.2	La température.....	66
30	Capacité thermique massique ou (chaleur massique ou chaleur spécifique).....	67
30.1	Définition	67
30.2	Chaleur Latente	68

31	Les différents modes de transfert de chaleur	68
32	Loi de Fourier : principe.....	70
32.1	Définition.....	70
32.2	L'équation de diffusion de la chaleur	70
32.2.1	1 ^{ère} loi de Fourier	70
32.2.2	2 ^{ème} loi de Fourier	71
32.3	Effusivité thermique.....	71
32.4	La dilatation thermique (α)	72
33	Transmission de chaleur par conduction	72
33.1	Le flux thermique	72
33.1.1	La densité du flux thermique.....	73
33.2	La conductivité thermique	73
33.3	La conductance thermique K.....	73
33.4	La résistance thermique	74
34	Transmission de chaleur par convection.....	75
34.1	Expression du flux thermique.....	75
34.2	Résistance thermique superficielle	75
35	Transmission de chaleur par conduction, convection et rayonnement.....	75
36	Propriétés du magnétisme	76
37	Origine atomique du comportement magnétique.....	77
38	Notions de magnétisme	77
39	Induction magnétique et susceptibilité magnétique	78
40	Les différentes formes de magnétisme.....	79
40.1	Le diamagnétisme	79
40.2	Le paramagnétisme	80
40.3	Le ferromagnétisme	80
40.4	L'antiferromagnétisme.....	80
40.5	Le ferrimagnétisme	81

40.6	La loi de Curie-Weiss	81
41	Matériaux magnétiques doux	82
42	Matériaux magnétiques durs.....	83
43	Application des matériaux magnétiques.....	84
44	Enregistrement magnétique	84
45	Définition	85
46	Les Types de propriétés optiques des matériaux.....	86
46.1	La réflexion	86
46.2	L'absorption.....	86
46.3	La réfraction	86
46.4	Energie de gap.....	87
47	Les Lois de Snell-Descartes pour la réflexion	87
48	Les Lois de Snell-Descartes pour la réfraction.....	88
49	Origine des couleurs.....	93
49.1	Absorption, diffusion et Transmission	93
49.1.1	Loi de Beer-Lambert.....	94
50	Phosphorescence, Fluorescence	96
50.1	Photoluminescence	96
50.2	Fluorescence.....	96
50.3	Phosphorescence	96
51	Applications des propriétés optiques des matériaux.....	96
51.1	Applications concrètes de la fluorescence.....	96
51.2	Applications concrètes de la phosphorescence :	97
52	Essai de traction	100
52.1	Contraintes	100
52.1.1	Contraintes normales : Traction simple	100
52.2	Contraintes tangentielles : torsion simple	101
53	Déformations.....	101

53.1	Déformation de traction.....	101
53.2	Déformation de cisaillement	102
	Après application de la contrainte τ le cube est déformé en cisaillement	102
54	Dilatation.....	103
55	Comportement mécanique	103
55.1	Essais mécaniques	103
55.1.1	Essai de traction	103
55.1.2	Essai de compression	103
55.2	Essai de flexion	104
56	Module de Cisaillement.....	104
57	Module de compressibilité.....	105
58	Courbe Contraintes-Déformation	105
59	La Striction (notée Z) :	106
60	Essais de dureté.....	106
61	Autres caractéristiques.....	106
61.1	Ductilité	106
61.2	Ténacité	106

Chapitre 1 : Présentation Générale des Complexes et Nomenclature

1 Présentation

Les complexes, également appelés composés de coordination, sont des structures polyatomiques qui contiennent une entité centrale neutre ou cationique (comme un cation organique, un cation minéral tel que l'ion ammonium ou un cation métallique M^+). Cette entité est entourée par deux entités au minimum, qu'elles soient neutres ou anioniques, et ces dernières sont désignées sous le nom de ligands (ou coordinats). L'entité centrale doit avoir des défauts électroniques, et donc être en mesure d'accepter des paires d'électrons ; c'est un acide de Lewis.

En revanche, les ligands agissent comme des donneurs de doublets, ce qui les classe en tant que bases de Lewis.

Les liaisons dites de coordination sont établies entre l'entité centrale et les ligands grâce à un couple d'électrons fourni par le ligand. On désigne le nombre de connexions contractées par l'entité centrale sous le terme de coordination (indice ou indice de coordination).

2 Définition d'un complexe

Un complexe est constitué d'un centre métallique qui peut être (atome ou cation) associé à un ou plusieurs ligands qui peuvent être (des molécules ou ions) c'est une espèce polyatomique ML_n (soluble dans l'eau).

L'association entre ce centre métallique et ces ligands est une association de type acide/base de Lewis la liaison est qualifiée de liaison de coordination.

3 Types de complexes

Les complexes peuvent être classés en fonction de leur charge (neutres, cationiques, anioniques), du nombre de centres métalliques (mononucléaires ou polynucléaires), et du type de ligands (simples, chélates, organométalliques).

4 Définition d'un ligand

On appelle ligand toute entité chimique susceptible de se coordonner à un métal de transition : il peut s'agir d'un atome, d'une molécule ou d'un ion. Seuls les autres métaux de transition ne peuvent pas être considérés comme des ligands ; on préférera parler de dimère de métal de transition.

Les ligands sont des bases de Lewis, c'est-à-dire des espèces chimiques capables de donner une paire d'électrons au métal central. Ils peuvent être des molécules neutres (comme l'eau ou l'ammoniac) ou des anions (comme les chlorures ou les cyanures).

Les ligands impliqués dans les complexes peuvent être de deux types :

- **ligand monodente (ou monodentate)** : lié à l'atome ou à l'ion central par une seule liaison exemple : H_2O , NH_3 , Cl^- , CN^-
- **ligand bidenté (ou bidentate)** : il forme deux liaisons avec le centre métallique
- **ligand polydente (ou polydentate)** : lié à l'atome central par plusieurs liaisons exemple :
- **ligand chélatant** : deux sites de fixation comme l'éthylènediamine (en)
- **ligand pontant** : formation d'un pont entre au moins deux cations (OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-})

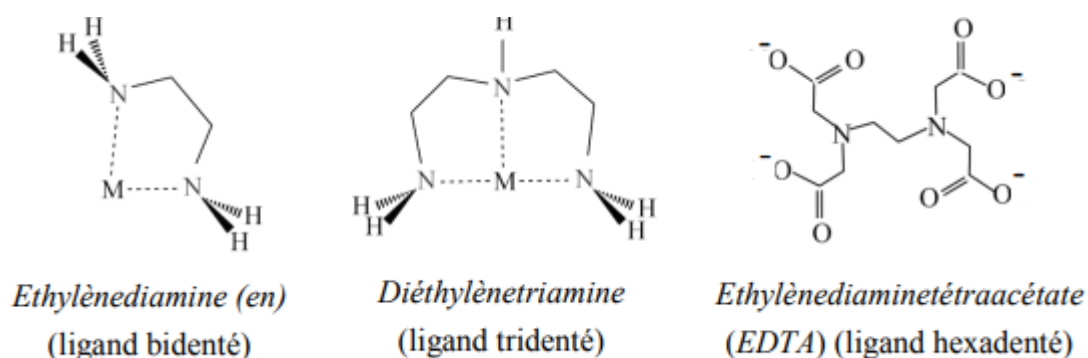


Figure 1: Quelques types de ligands

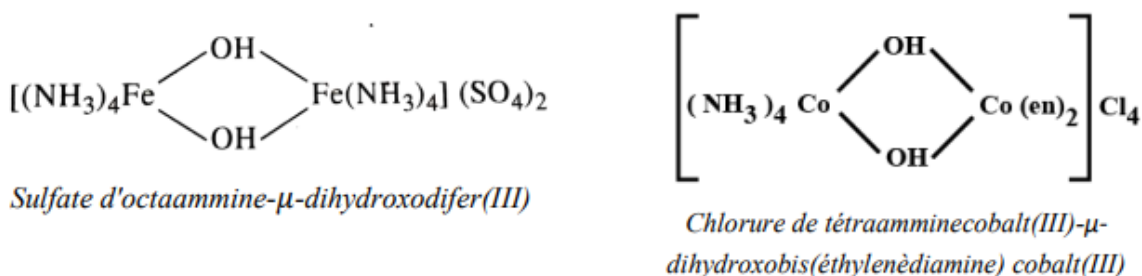


Figure 2 : Exemple de ligands pontants

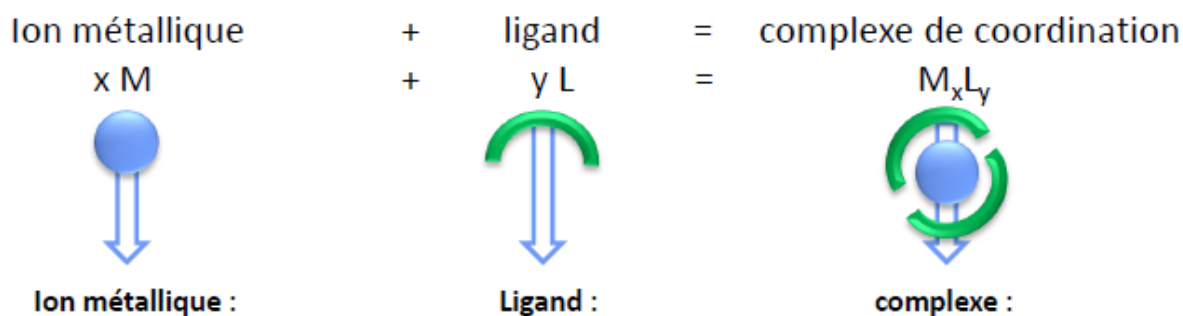


Figure 3: formation d'un complexe

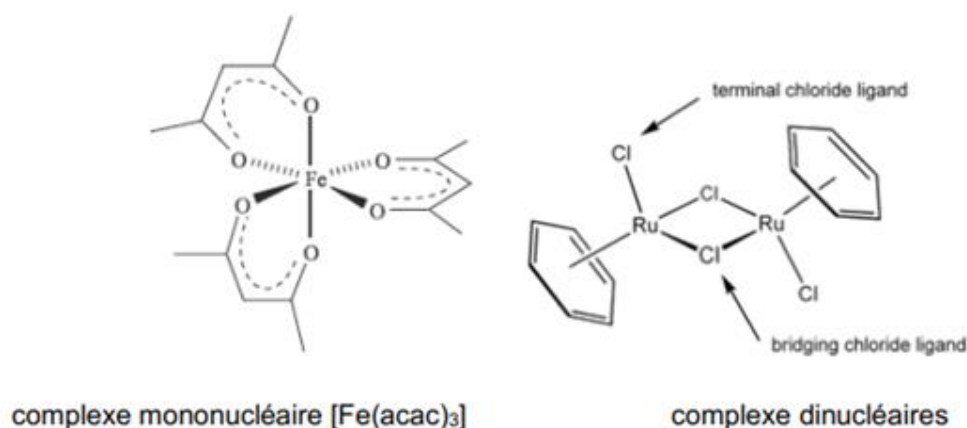


Figure 4 : quelques types de complexes

5 Classification des ligands

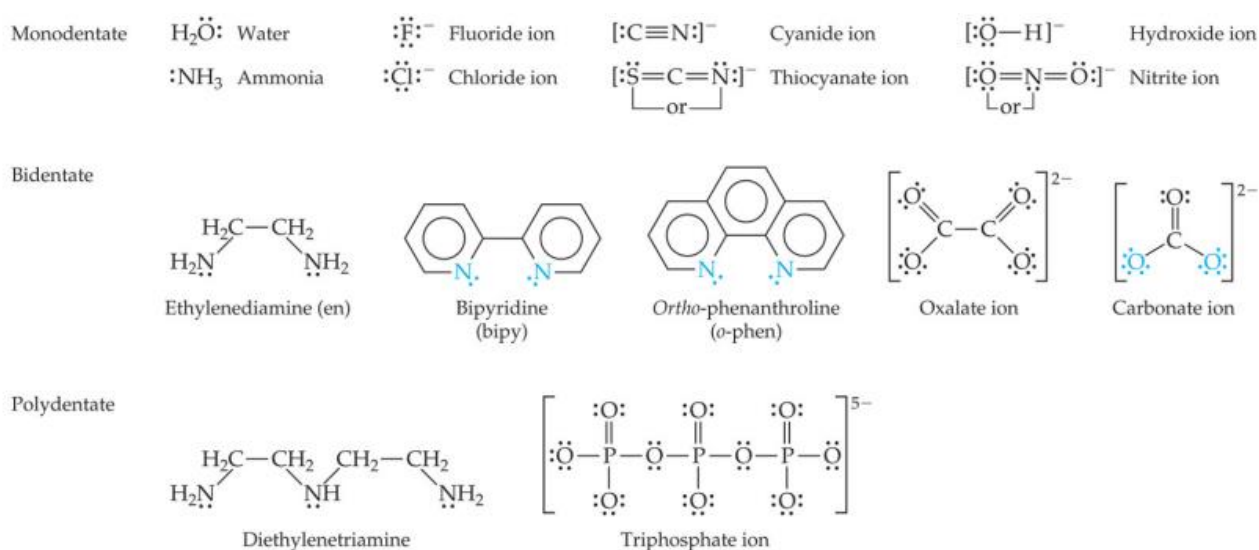


Figure 5 : Types de Ligands

6 Nomenclature et Formule Générale

En 1970, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a recommandé de changer les règles de Nomenclature Inorganique datant de 1957.

la formule générale d'un complexe de Coordination est la suivante :



M : métal central

La : ligand anionique

Ln: ligand neutre

Lc : ligand cationique (très rare)

q : charge du complexe

on distingue trois types de complexes

- Complexe Cationique
- Complexe Anionique
- Complexe Neutre

6.1 Nomenclature des ligands

Il faut faire la distinction entre les ligands anioniques ou organiques, les ligands neutres et cationiques.

Les ligands anioniques prennent la terminaison « o » :

Tableau 1 : liste de quelques ligands anioniques

F^-	fluoro	OH^-	Hydroxo
Cl^-	chloro	NC^-	Isocyano (liaison avec C)
N_3^-	azoturo	NCS^-	isothiocynato
O^{2-}	oxo	NH_2^-	Amido
O_2^{2-}	Peroxo	NH^{2-}	Imido
H^-	hydruo	NO_2^-	Nitro(liaison par N)
CN^-	Cyano	ONO^-	Nitrito (liaison par O)
SCN^-	Thiocyanato-S (liaison par S)	NO_3^-	Nitrato
SCN^-	Thiocyanato-N (liaison par N)	SO_4^{2-}	Sulfato
CH_3O^-	methoxo	$C_2O_4^{2-}$	Oxalato (un bidentate)
$C_2H_5O^-$	ethoxo	S^{2-}	Thio
HS^-	Mercapto	CO_3^{2-}	Carbonato
SO_3^{2-}	sulfito	CH_3S^-	Méthylthio

Les ligands entourant le métal peuvent être neutres, anioniques ou cationiques :

* Les ligands neutres sont généralement nommés comme les molécules : $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$: éthylènediamine (en) ; $(C_6H_5)_3P$: triphénylphosphine

Les molécules suivantes constituent des exceptions à cette règle : H_2O : aqua ; NH_3 : ammine (on écrit un seul m pour les autres amines) ; CO : carbonyl ; NO : nitrosyl ; CS : thiocarbonyl ; NS : thionitrosyl

* Les ligands cationiques (très rares) finissent par ium : $\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$: hydrazinium

Si le complexe est chargé (+) ou (-) on commence le nom par le mot ion, s'il y a plusieurs ligands il faut utiliser les préfixes di, tri, tetra, penta, hexa,... après on ajoute le nom du métal et son degré d'oxydation entre parenthèse.

6.1.1 Nommer un complexe Cationique : $[\text{M L}]^{q+}$

le mot ion

la multiplicité du ligand

ion	di, tri, tetra, penta, hexa, hepta...	ligand par ordre alphabétique	Atome central métal	charge du métal en chiffre romain
-----	---	-------------------------------------	------------------------	--------------------------------------

Exemple :

$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$: ion pentaquahydroxofer (II).

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$: ion diammine Argent (I)

6.1.2 Nommer un complexe anionique : $[\text{M L}]^{q-}$

maintenir la même nomenclature qu'un complexe cationique sauf qu'il faut rajouter la terminaison 'ate' au nom du métal : Fer : ferrate, Cuivre : Cuprate, Nickel :Nickelate, Cobalt : Cobaltate etc.

Exemple :

✓ $[\text{Al}(\text{Cl})_4]^-$: ion tetrachloroaluminate (III)

✓ $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]^-$: ion diamminedichlorodicyanoferrate (III).

6.1.3 Nommer un complexe neutre: $[\text{M L}]$

Les règles IUPAC de nomenclatures sont maintenues il suffit d'enlever le mot ion au début du nom du complexe.

Exemple :

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: pentacarbonylfer.

- Présence de contre anion**

le contre ion est noté $[\text{ML}_i] \text{ A}$ ou $\text{B}[\text{ML}_i]$

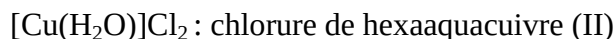
✓ Avant si c'est un cation

✓ Après si c'est un anion

Exemple :



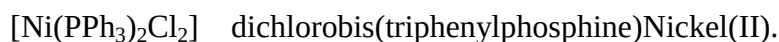
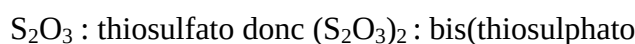
à la base c'est un complexe cationique $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ avec le contre ion Cl^- on obtient alors le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]\text{Cl}$: chlorure de diammine argent(I)



Si le complexe est anionique $[\text{Al}(\text{Cl})_4]^-$ le contre ion est Na^+



Si le nom du ligand contient lui-même les termes mono, di, tri, ou lui-même est un nom composé on utilise les préfixes bis, tris, tetrakis...



7 Caractéristiques des métaux de transition dans les complexes

Les quatre principales caractéristiques du métal de transition dans un complexe organométallique, permettant de bien définir formellement ce dernier sont : le **N**ombre d'**E**lectrons de **V**alence (**NEV**), le **N**ombre d'**E**lectrons **N**on **L**iants (**NENL**), le **D**egré d'**O**xydation (**DO**) et la **C**oordinence (**C**).

7.1 Le Nombre d'Electrons de Valence, NEV

Le nombre d'électrons de valence (**NEV**) C'est le nombre des électrons présents dans la couche de valence du métal et les électrons apportés par les ligands. $\text{NEV} = m + 2l + x - q$

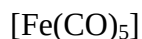
m : le nombre initialement présents dans la couche de valence du métal.

l : nombre de ligand L.

x : nombre de ligand X.

q : la charge du complexe.

Exemple :



CO est un ligand type L

$$\text{NEV} = m + 2l + x - q$$

$$= 8 + 2 \times 5 = 18 \text{ (complexe stable)}$$

7.2 Le Nombre d'Electrons Non Liants, NENL

Le nombre d'électrons non liants (NENL) C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands.

$$\text{NENL} = m - x - q$$

Exemple : $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

$$\text{NENL} = m - x - q = 10 - (+2) = 8 ; \text{ on peut dire que c'est un complexe } d^8$$

Les chimistes inorganiciens ont pour habitude de parler de configuration d^n (avec $n=\text{NENL}$) où n représente le nombre d'électron métallique localisés sur le métal et ne sont pas impliqués dans la liaison). Le NENL est important pour définir l'activité d'un complexe, par exemple dans un complexe dont le NENL est égale à zéro ne peut être oxydé et les réactions seront limitées aux réactifs apportant des électrons. Le NENL est utilisé pour définir la géométrie d'un complexe.

7.3 Le degré d'oxydation (DO)

Si le complexe contient seulement des ligands L, le DO égal à la charge du complexe. Par exemple, dans $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, il apparaît clairement que le degré d'oxydation du fer est +II. Cependant, le DO n'apparaît plus aussi facilement quand le complexe contient des ligands X, : $\text{DO} = x + q$.

exemple : $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ $\text{DO} = 5 + (-3) = +2$ (+II)

Les métaux de transition ont tous de nombreux degrés d'oxydation, ce qui fait la richesse de leur chimie.

7.4 La coordinance (C) et géométrie des complexes

Les nombres de coordination des complexes les plus courants sont : 2, 4 et 6 les coordinances 3,5,7,8 et 9 existent mais sont très rares.

Peu de métaux possèdent le même nombre de coordination dans tous les complexes.

Le nombre de coordination varie avec la nature du coordinaat, en particulier avec sa taille.

- Nombre de coordinance = 2 complexe linéaire hybridation sp

L_1-M-L_2 exemple : $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

- Nombre de coordination = 4 il ya deux possibilités

Plan carré : les ions favorables à ce type de coordinance sont (Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} ...)

exemple : $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2+}$ et $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ hybridation sp^2d

Tétraédrique : exemple : $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^-$ $[\text{FeCl}_4]^-$ hybridation sp^3

- Nombre de coordinance = 6 c'est le plus répandu

Octaédrique : Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , Co^{2+} hybridation sp^3d^2 ou d^2sp^3 exemple :

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

Prismatique : très rare.

Chapitre 2 : Théorie du Champ Cristallin

Introduction

Pour expliquer la nature des liaisons dans les complexes et prédire leurs propriétés, on a élaboré plusieurs modèles : Le premier a été la **théorie de la liaison de valence** établie par Pauling et d'autres auteurs dans les années 30. Dans les années 50 et 60, la **théorie du champ cristallin** (TCC) et ses modifications, que l'on connaît sous le nom de **théorie du champ des ligands** (TCL) ou **théorie du champ des coordinats** est devenue prédominante et enfin, la **théorie des orbitales moléculaires (OM)**.

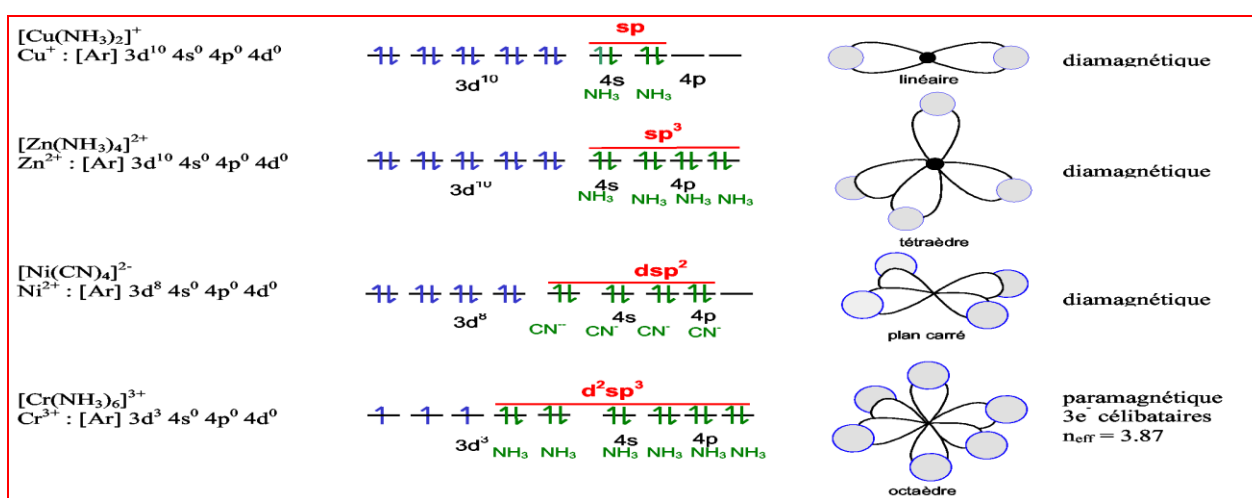
Bien que les théories de la liaison de valence et du champ cristallin aient été largement dépassées comme modèles de travail, elles continuent à apporter leur contribution aux études actuelles sur les composés de coordination. Il faut donc savoir évaluer les modèles anciens pour bien comprendre les modèles modernes. Pour chacune de ces approches, la notion de symétrie de l'environnement de l'ion de transition est un facteur important.

8 Théorie De La Liaison De Valence

Cette théorie explique la formation d'un complexe et met en jeu une réaction entre les ligands qui apportent des doublets électroniques (base de Lewis) et le métal qui possède des orbitales vides (acide de Lewis) et qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination. Pauling considéra qu'à l'instar de ce qui a lieu dans les composés organiques, les orbitales atomiques du cation métallique de transition (orbitales s, p et d), avant de se recouvrir avec celles des ligands (selon la méthode LCAO) pour établir les liaisons de coordination ligands-métal dans le complexe, subissent d'abord une opération d'hybridation. Selon la géométrie du complexe et l'indice de coordination de son métal, plusieurs types d'hybridation sont connus (tableau 3).

Tableau 2 : Hybridation des orbitales d dans les complexes métalliques

Indice de coordination	Hybridation	Géométrie	Exemple
2	sp	linéaire	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	dsp^2	plan carré	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
4	sp^3	tétraédrique	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
5	dsp^3	bipyramide triangulaire	PCl_5
6	d^2sp^3 ou sp^3d^2	octaédrique	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
7	sp^3d^3	bipyramide pentagonale	IF_7
8	d^4sp^3	dodécaèdre	$[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$
9	d^5sp^3	prisme trigonal	$[\text{ReH}_9]^{2-}$



9 Théorie du champ cristallin

Ce modèle est proposée par Bethe en 1929, il est fondé sur l'**interaction purement électrostatique** (loi de Coulomb) entre le métal (M) central et les ligands (L), c'est-à-dire une interaction ionique (atome central = charge positive ; ligand avec doublet libre = charge négative).

Ce modèle suppose que les ligands sont représentés par des charges ponctuelles négatives (ex. le ligand chloro) ou par des dipôles orientés avec la paire libre (charge négative partielle) vers l'atome central. Ces charges négatives interagissent avec les électrons des orbitales d et la répulsion entre les entités de charge identique conduit à une répulsion et à une déstabilisation des orbitales, cette théorie dite du champ cristallin repose sur les hypothèses suivantes :

1. dans un ion isolé l'énergie de tous les électrons appartenant à une même sous couche électronique d est identique (sont dégénérés : même niveau énergétique)
2. la répulsion entre la charge négative de la sphère et la charge positive du métal va déstabiliser en bloc l'énergie des orbitales d d'une quantité ΔE .

3. la disposition des ligands autour du métal central conditionnent la symétrie du champ extérieur agissant sur cet ion.

9.1 Champ cristallin octaédrique

L'atome central est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les cinq orbitales "d" du métal dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales "d" ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence.

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

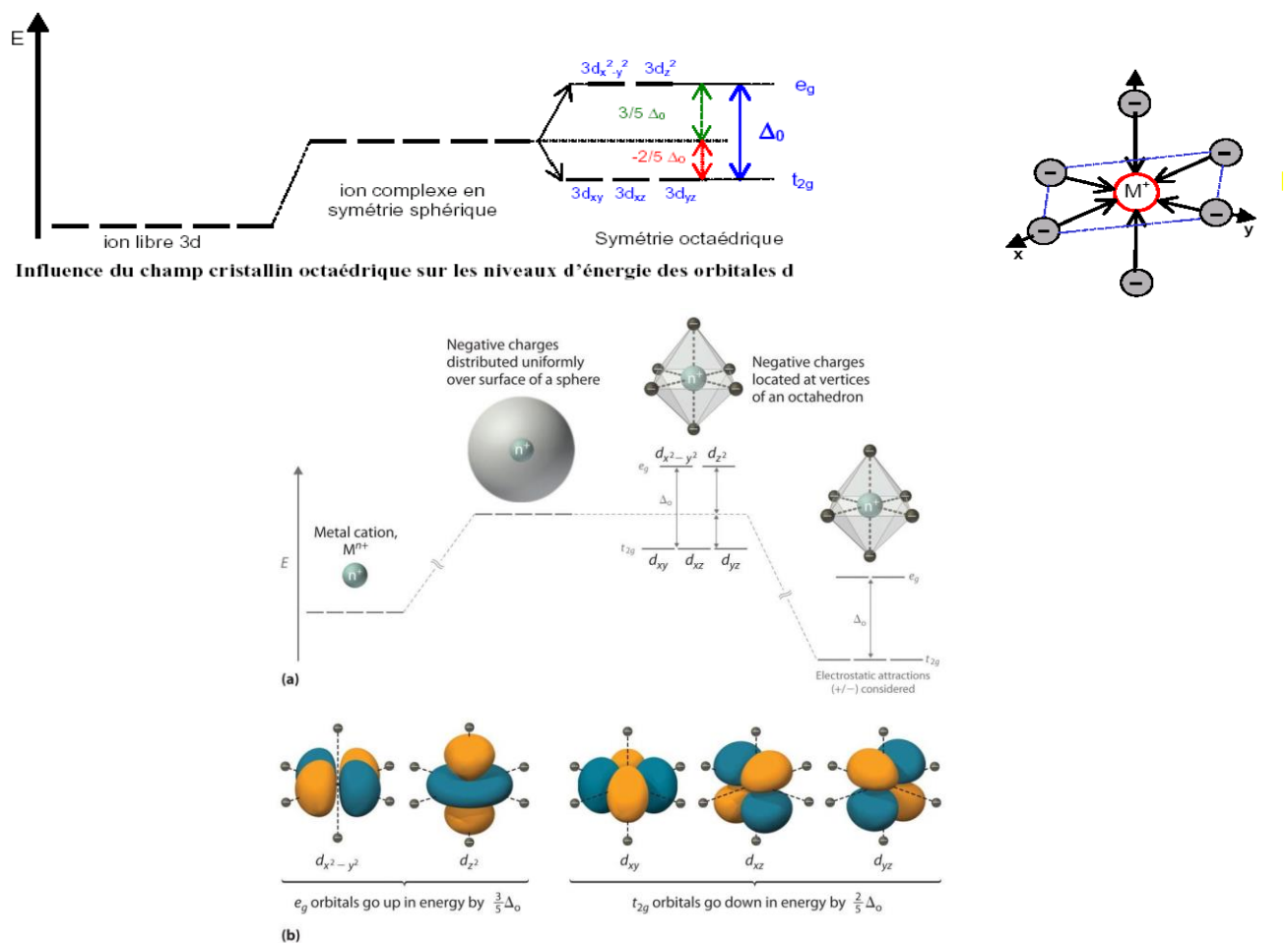


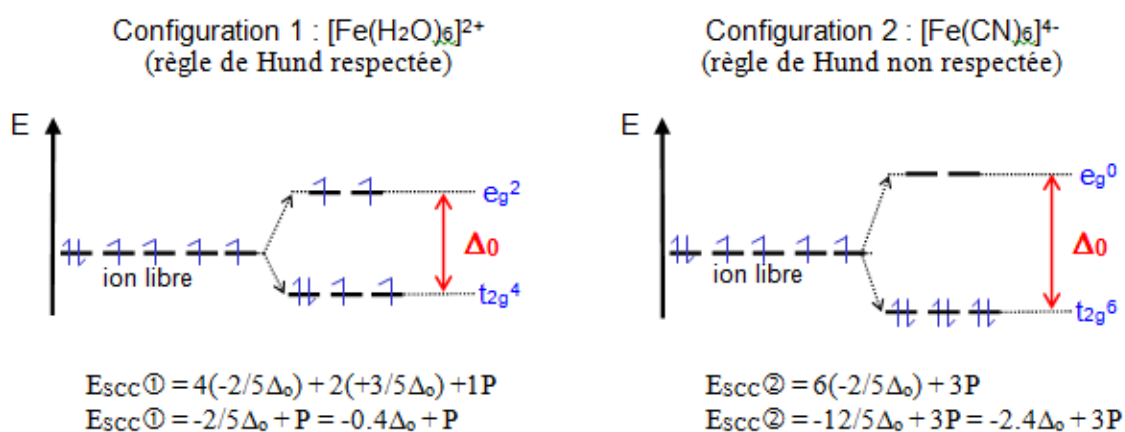
Figure 6: Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d

Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui en termes d'énergie exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g .

Pour une configuration générale $t_{2g}^x e_g^y$: $E_{sccl6} = x (-2/5\Delta_o) + y (3/5\Delta_o)$

- Sous l'effet du champ octaédrique faible des ligands (exemple le F^-), une levée de dégénérescence des niveaux est observée. Le remplissage électronique se fait en respectant la règle de Hund. C'est l'état Haut Spin
- Sous l'effet du champ octaédrique fort des ligands (exemple CN^-), la règle de Hund n'est plus suivie et les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} avant de remplir les orbitales e_g . Ce mode de remplissage est observé quand l'énergie nécessaire pour appairer 2 électrons (P) dans une orbitale est inférieure à Δ_o . Ilya donc modification des propriétés magnétiques. C'est l'état Bas Spin

Exemple :



9.2 Champ cristallin tétraédrique

Dans ce modèle, les niveaux d'énergie des orbitale "d" éclatent à nouveau en deux niveaux d'énergie e_g et t_{2g} . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de déboulement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe M. Dans cette disposition, les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitale d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (dz^2 et dx^2-y^2).

Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , appelées orbitales t_{2g} , et les orbitales stabilisées sont dz^2 et dx^2-y^2 , appelées orbitales e_g .

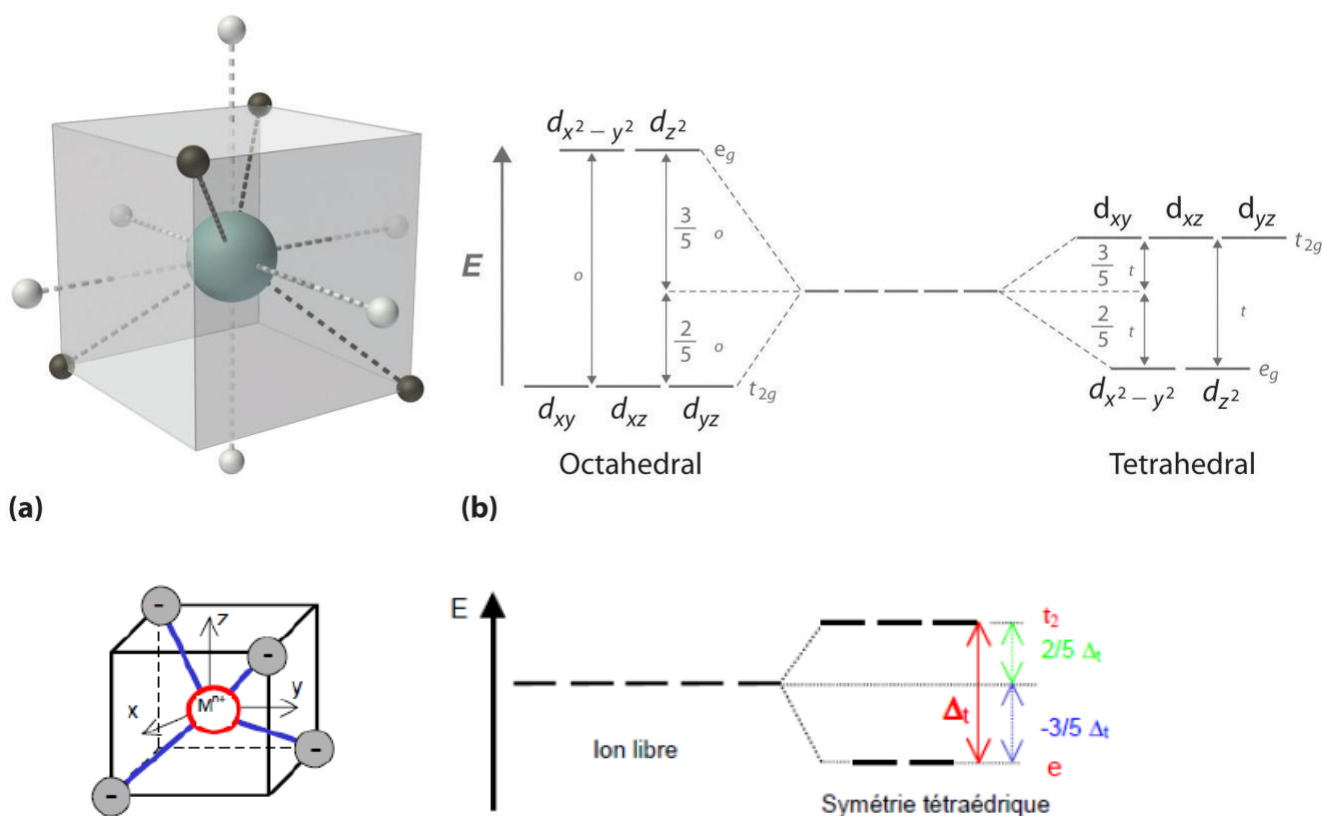


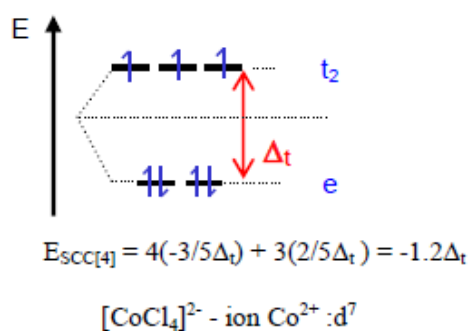
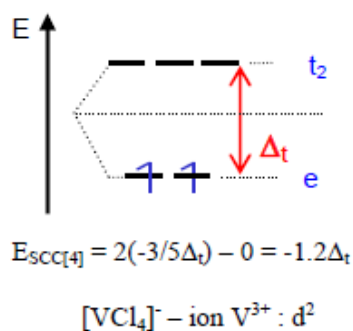
Figure 7: Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d

Le dédoublement Δ_t dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. On montre que $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_o$

4 ligands en champ tétraédrique contre 6 ligands en champs octaédrique). Il en résulte que les énergie de dédoublement des orbitales des complexes tétraédrique ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées.

calculs de l'énergie de stabilisation du champ cristallin tétraédrique:

Pour une configuration générale $eg^x.t_2g^y$: $E_{SCC[4]} = x (-3/5\Delta_t) + y (2/5\Delta_t)$



9.3 Champ cristallin Plan carré et effet JAHN-TELLER

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

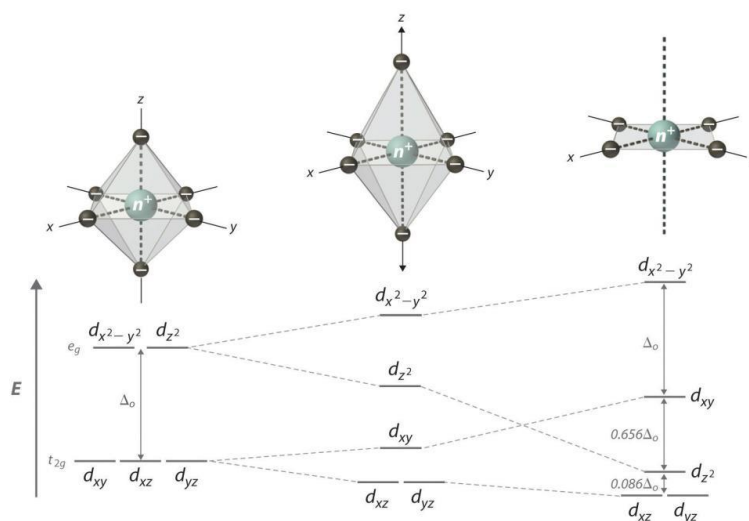


Figure 8: Eclatement du champ cristallin des orbitales d d'un ion dans des complexes à différentes géométries

9.4 Série spectrochimique

La force du champ de ligands et donc l'éclatement des orbitales d va dépendre du ligand coordonnant : Plus un ligand va induire un champ fort plus l'éclatement sera grand.

champ faible

champ fort

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < py \sim en \sim bpy < phen < NO_2^- < CN^- < CO$

9.5 Facteurs influençant la différence d'énergie

9.5.1 Nombre et géométrie des ligands

Comme on l'a vu, selon le nombre de ligands et la géométrie qu'ils adoptent, les orbitales ont des énergies différentes. De manière générale, on retient que pour un même cation et les mêmes ligands, l'énergie de transition est 50% plus faible pour un complexe tétraédrique.

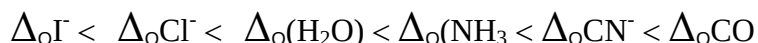
Δ_T : y électrons d'énergie $2/5\Delta_t$ et x électrons d'énergie $-3/5\Delta_t$

: y électrons d'énergie $3/5\Delta_O$ et x électrons d'énergie $-2/5\Delta_O$

Ex : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: $\Delta_t = 5900 \text{ cm}^{-1}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: $\Delta_O = 10200 \text{ cm}^{-1}$

9.5.2 Nature des ligands

En fonction des ligands, la différence d'énergie est plus ou moins grande. On peut alors faire une **série spectrochimique** dans laquelle les ligands sont classés dans l'ordre croissant des énergies de transition. Cette série est la même quelque soit la géométrie et le type de cation.



9.5.3 Degré d'oxydation de l'ion métallique

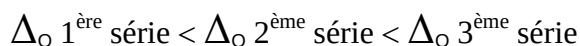
L'énergie de transition augmente avec le degré d'oxydation du cation.



Ex : $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: $\Delta_O = 19800 \text{ cm}^{-1}$ _ $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $\Delta_O = 28600 \text{ cm}^{-1}$

9.5.4 Nature de l'ion métallique

Pour un même degré d'oxydation, l'énergie de transition est plus grande pour les orbitales de plus haute énergie. En effet, les orbitales 4d et 5d sont plus étendues que les orbitales 3d, elles subissent donc une plus forte dégénérescence.



10 Théorie Des Orbitales Moléculaires

Un modèle de liaisons plus élaboré que le modèle du champ électrostatique des ligands est le **modèle des orbitales moléculaires**. Ce modèle suppose la formation des orbitales moléculaires du complexe par recouvrement des orbitales atomiques de l'atome central avec les orbitales des ligands (atomiques ou moléculaires). Les nouvelles orbitales moléculaires (OM) perdent leur identité purement atomique et sont multicentrées (délocalisées). La formation d'une orbitale moléculaire est conditionnée par des symétries identiques et des niveaux énergétiques proches des orbitales atomiques.

La théorie du champ de ligands permet une description correcte en première approximation, mais ne permet pas de répondre à plusieurs questions:

- calcul des niveaux d'énergie
- explication de la série spectrochimique
- explication de certaines propriétés.

Chapitre 3 : Isomérisation dans les complexes

11 Indice de coordination et géométrie des complexes

Les nombres de coordination des complexes les plus courants sont : 2, 4 et 6. Les coordinences 3, 5, 7, 8 et 9 existent mais sont très rares.

Peu de métaux possèdent le même nombre de coordination dans tous les complexes.

Le nombre de coordination varie avec la nature du ligand, en particulier avec sa taille.

Nombre de coordination = 2 complexe linéaire hybridation sp L_1-M-L_2 exemple : $[Ag(CN)_2]$

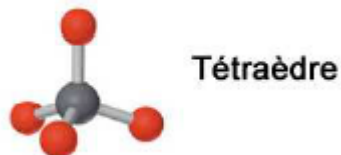


➤ Nombre de coordination = 4 il y a deux possibilités

Plan carré : les ions favorables à ce type de coordination sont (Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} ...) exemple : $[Ni(CN)_4]^{2-}$ et $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ hybridation sp^2d

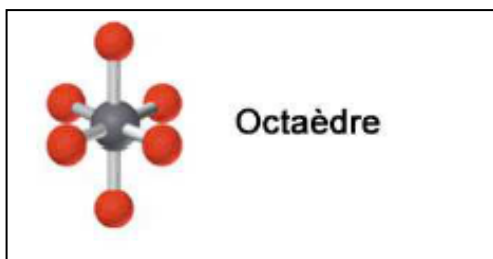


Tétraédrique : exemple : $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[Co(SCN)_4]^-$, $[FeCl_4]^-$ hybridation sp^3



➤ Nombre de coordination = 6 c'est le plus répandu

Octaédrique : Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , Co^{2+} hybridation sp^3d^2 ou d^2sp^3 exemple : $[Ni(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$



12 Isomérisation dans les complexes

12.1 Généralités et Sphères

Les complexes possèdent presque toujours **des isomères**. En effet des échanges de ligands ont souvent lieu en solution, formant **des isomères de constitution** (échange des ligands entre les différentes sphères). De plus ils peuvent s'arranger autour du cation central de plusieurs manières différentes, ce sont **des isomères de configuration**.

Les sphères sont les différentes couches de molécules entourant le cation central. Ainsi dans un complexe $[ML_n]$ il ya :

- la sphère de coordination, formée par les ligands, directement liés au cation.
- la sphère de complexation, contenant les ions complémentaires du complexe, attirés par la force électrostatique
- la sphère de solvation contenant des molécules de solvant, elle stabilise et isole le complexe.

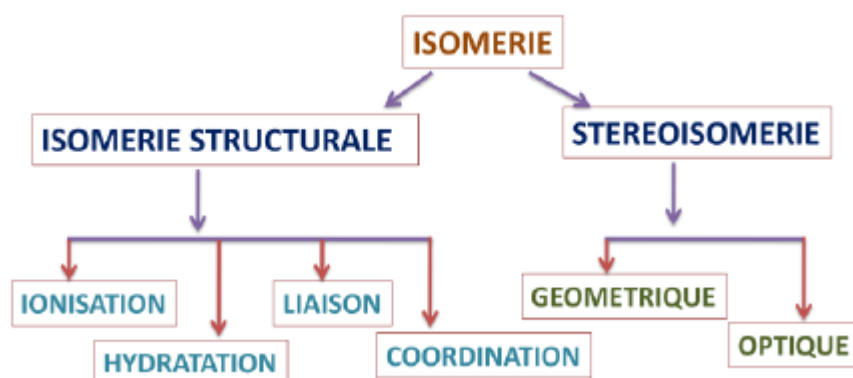


Schéma1 : Représentation schématique des différentes isomérisations

12.2 Isomérisation Structurale

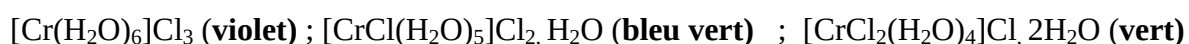
✚ isomères de coordination:

Ces isomères n'existent que pour des sels où les deux ions sont des complexes. cette isomérisation résulte d'une inversion des ligands par les deux cations



✚ isomères d'hydratation :

Cette isomérisation résulte du remplacement d'un ligand par une molécule de solvant (ou l'inverse). Ils résultent d'échange entre la sphère de coordination et la sphère de solvation.



✚ isomères de liaison :

Cette isomérisation résulte de la présence d'un ligand ambidenté, qui se lie au cation par l'un ou l'autre de ses atomes.

Formule brute: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)] \text{Br}_2$: NO_2 est ambidenté

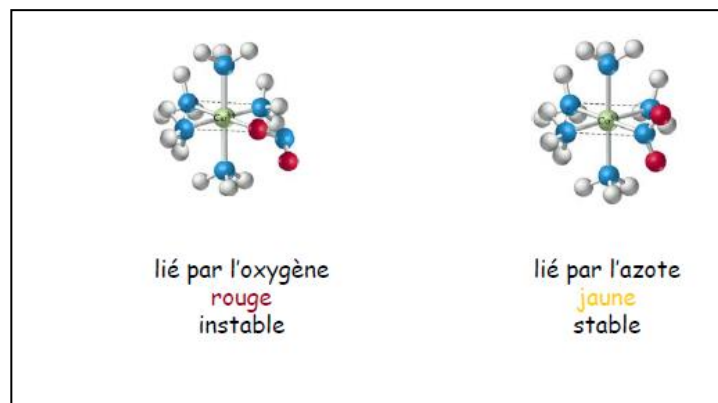


Figure 9 : Exemple d'isomères de liaison

✚ isomères d'ionisation :

Cette isomérisation résulte de l'échange d'un ligand anionique avec un des contre-ions. Ils résultent d'échange entre la sphère de coordination et la sphère de complexation

$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (**violet**) et $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ (**rouge**)

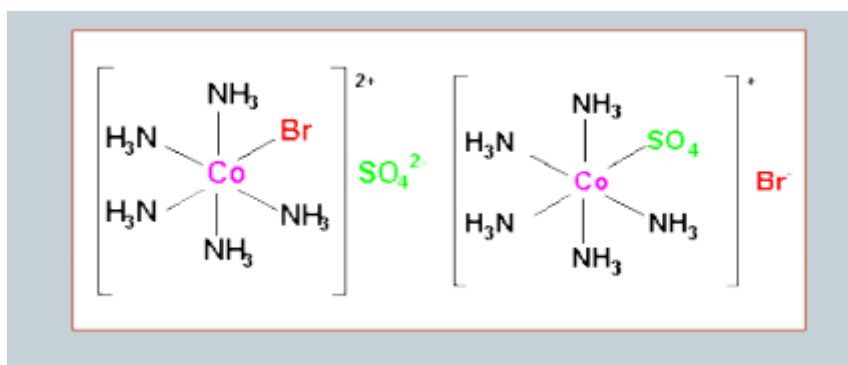


Figure 10 : exemple d'isomères d'ionisation

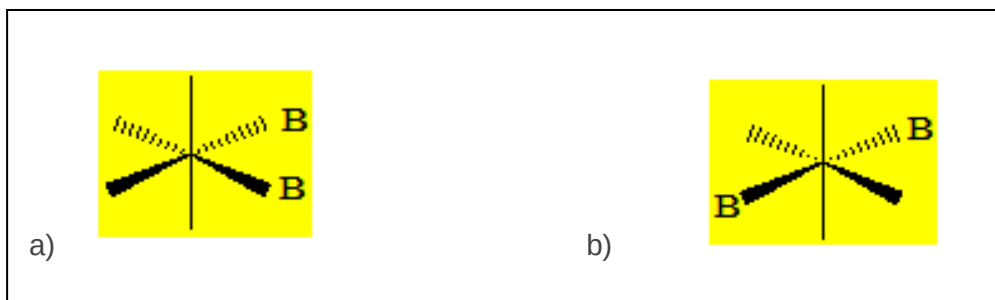
12.3 Stéréoisomérisation

✚ isomérisation géométrique :

Résulte de la disposition des ligands autour de l'atome central :

- **géométrie octaédrique :**

complexe type $[\text{MA}_4\text{B}_2]$



a) l'isomère *cis* dans lequel les deux ligands **B** sont voisins (angle $\text{B} - \text{M} - \text{B} = 90^\circ$),

b) l'isomère *trans* dans lequel les deux ligands **B** sont opposés ($\text{B} - \text{M} - \text{B} = 180^\circ$)

Exemple :

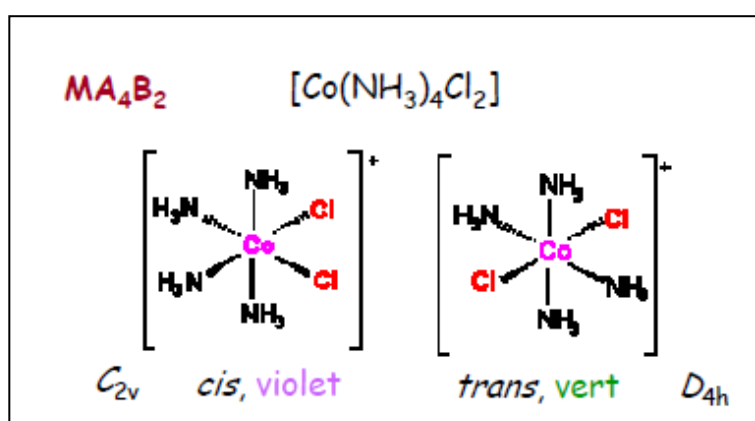
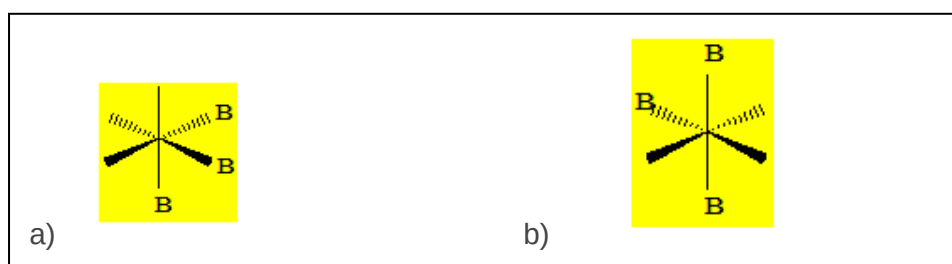


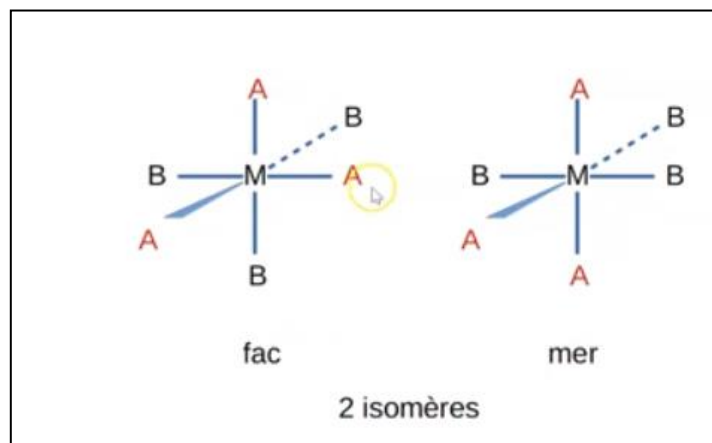
Figure 11 : exemple d'isomères géométriques

Complexe type $[\text{MA}_3\text{B}_3]$:



a) l'isomère **facial** (fac) dans lequel les trois ligands A (ou B) sont sur la même face de l'octaèdre,

b) l'isomère **méridional** (mer) dans lequel les trois ligands A (ou B) et M sont coplanaires.



Exemple

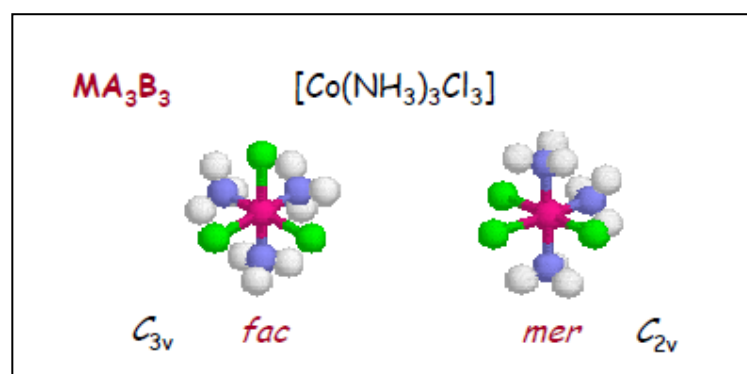
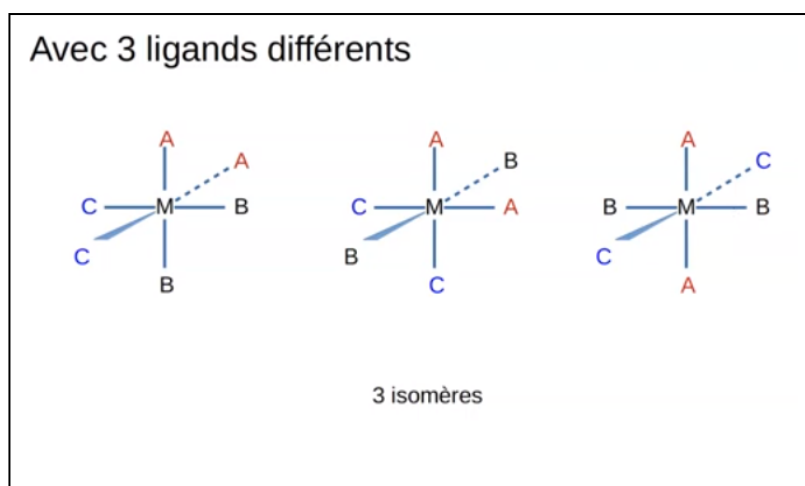


Figure 12 : exemple d'isomères géométrique (mer, fac)

➤ Complexe $[MA_2B_2C_2]$



- géométrie tétraédrique :

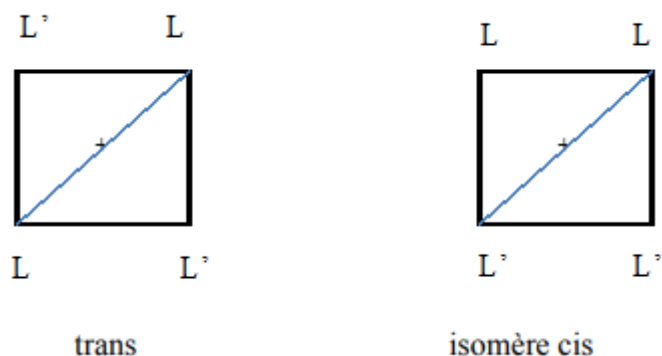
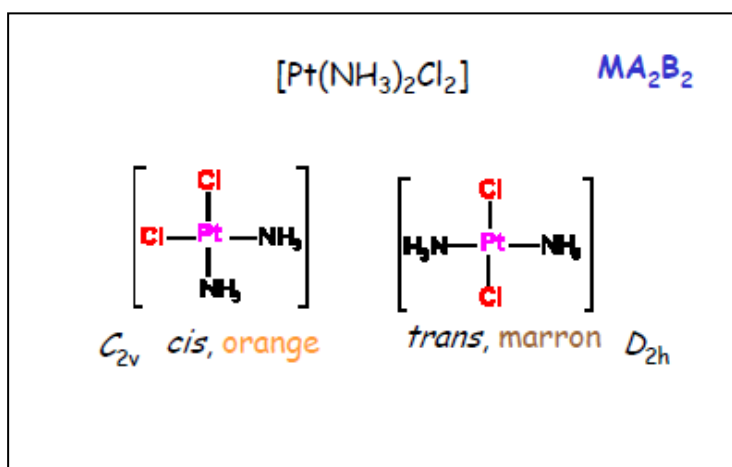
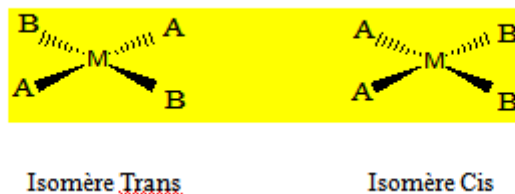


Figure 13 : exemple d'isomères de géométrie tétraédrique

Dans un complexe tétraédrique, toutes les particules coordonnées sont en position cis les unes par rapport aux autres, donc absence d'isomérisation.

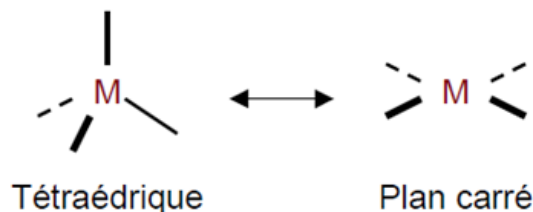
- géométrie Plan carré :

La **géométrie plane carrée** est en général associée à une configuration électronique d^8 : Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} , Rh^+ . Les complexes plans carrés qui sont entourés de deux types de ligands (formule MA_2B_2) peuvent présenter des isomérisations cis-trans.



✚ isomère de conformation

Cette isomérisation ne se produit que pour certains complexes métalliques de configuration électronique d³. Elle résulte d'un changement de géométrie du complexe.



✚ Isomère optique

Les isomères optiques correspondent à des images dans un miroir non superposables et ils diffèrent par la direction de rotation de polarisation de la lumière. Ces isomères sont considérés comme des énantiomères ou énantiomorphes l'un de l'autre et leurs structures non superposables sont décrites comme étant asymétriques. Si un complexe ne possède ni centre de symétrie, ni plan de symétrie, son image dans un miroir est différente, il est optiquement actif.

Les isomères optiques ont des propriétés chimiques identiques et sont notés *levo* (-) ou *l* et *dextro* (+) ou *d* selon le cas où ils font tourner le plan de polarisation de la lumière vers la gauche ou la droite. L'IUPAC a introduit cette notation : Δ : Delta: right et Λ : Lambda: left.

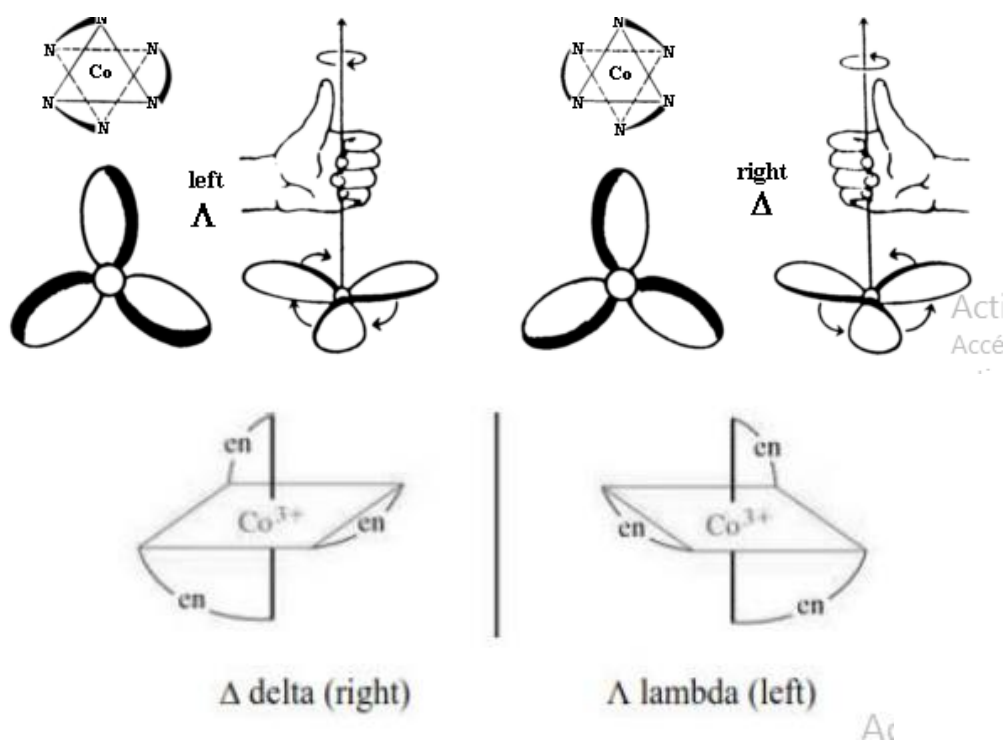


Figure 14 : Configuration absolue de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

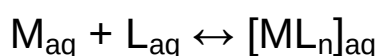
Chapitre 4 : Equilibre de formation et de dissociation

13 Constante de stabilités des complexes

Nous retrouvons la constante globale de formation de ML_n ainsi que les constantes successives de formation K_{fi} .

13.1 Constante de formation globale

Soit un complexe $[ML_n]$



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

13.2 Constante successives de formation K_{fi}



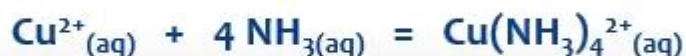
$pK_f = -\log K_f$

Plus $K_f \uparrow$ plus $pK_f \downarrow \Rightarrow$ plus le complexe stable

$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]^n}$$

Exemple : Soit le complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$

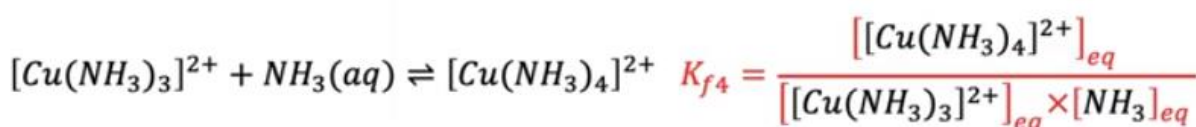
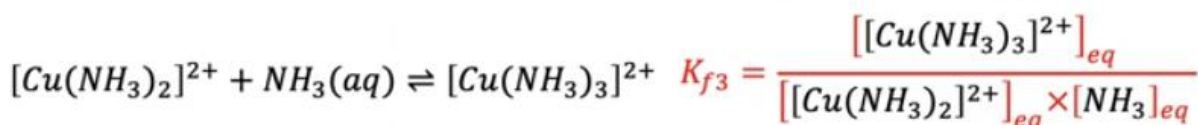
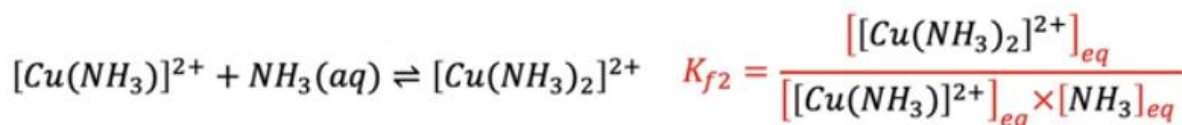
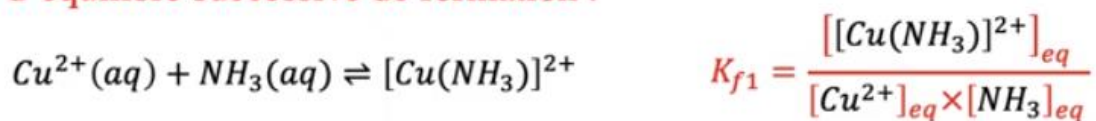
Equilibre de formation globale du complexe :



$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}].[NH_3]^4}$$

On peut aussi déterminer les constantes de formation successives du complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Pour le complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ on comptabilise quatre constante d'équilibre successive de formation :

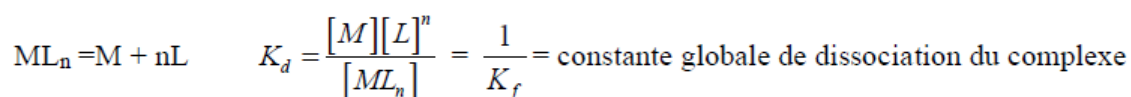


Le produit des constantes de formation successifs : $K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3} \times K_{f4} = \beta_4$

Donc la constante de formation globale du complexe est égale au produit des constantes de formation successives de ce complexe.

13.3 Constante globale de dissociation K_d de ML_n

Il s'agit de la constante d'équilibre associée à l'équilibre de dissociation du complexe :



$$pK_d = -\log K_d = \log K_f$$

Plus $K_d \uparrow$ plus $pK_d \downarrow \Rightarrow$ moins le complexe stable

En solution, un complexe est toujours en équilibre avec les ions ou molécules à partir desquels il est formé. On peut donc écrire une équation bilan exprimant cet équilibre.

La constante de dissociation, K_d , est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation du complexe. Elle est donc définie à l'état final, état d'équilibre.

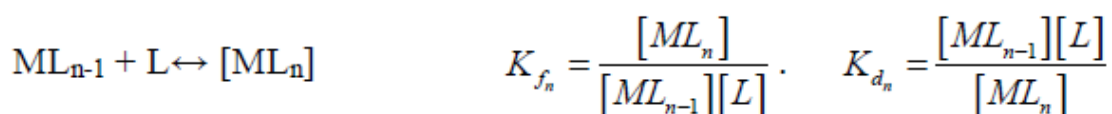
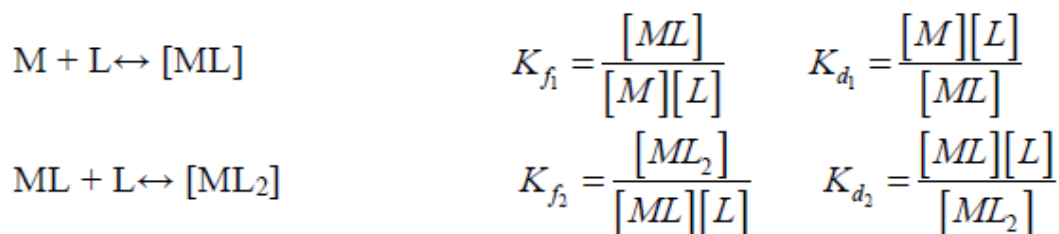
Exemple : Soit le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

Equilibre de dissociation globale du complexe :



$$K_d(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

13.4 Constantes de dissociations successives



Pour chaque étape, on définit la constante d'équilibre suivante :

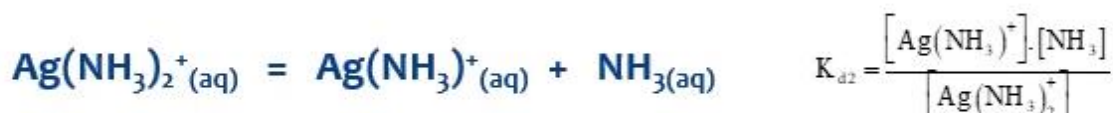
$$K_{f_n} = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]} = \text{constantes de formation successive}$$

On peut aussi définir :

$$K_{d_n} = \frac{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}{[\text{ML}_n]} = \frac{1}{K_{f_n}} \text{ constantes de dissociation successive}$$

On a les relations suivantes simples entre les différentes constantes d'équilibre introduite :

Equilibres de dissociation successifs du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:



$$K_f = \prod_{i=1}^n K_{fi} \quad , \quad pK_f = \sum_{i=1}^n pK_{fi}$$

$$K_d = \prod_{i=1}^n K_{di} \quad , \quad pK_d = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

Constante de dissociation successive K_{di}		Constante de formation successive K_{fi}	
$\text{ML} \rightleftharpoons \text{M} + \text{L}$	$K_{d1} = \frac{[\text{M}] \times [\text{L}]}{[\text{ML}]}$	$\text{M} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}$	$K_{f1} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \times [\text{L}]} = \frac{1}{K_{d1}}$
$\text{ML}_2 \rightleftharpoons \text{ML} + \text{L}$	$K_{d2} = \frac{[\text{ML}] \times [\text{L}]}{[\text{ML}_2]}$	$\text{ML} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_2$	$K_{f2} = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}] \times [\text{L}]} = \frac{1}{K_{d2}}$
$\text{ML}_3 \rightleftharpoons \text{ML}_2 + \text{L}$	$K_{d3} = \frac{[\text{ML}_2] \times [\text{L}]}{[\text{ML}_3]}$	$\text{ML}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_3$	$K_{f3} = \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{ML}_2] \times [\text{L}]} = \frac{1}{K_{d3}}$
$\text{ML}_n \rightleftharpoons \text{ML}_{n-1} + \text{L}$	$K_{dn} = \frac{[\text{ML}_{n-1}] \times [\text{L}]}{[\text{ML}_n]}$	$\text{ML}_{n-1} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$	$K_{fn} = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}] \times [\text{L}]} = \frac{1}{K_{dn}}$

14 Echelle des pKd

14.1 Prévision du sens d'échange de ligand L

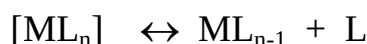
Soit les couples du type $\text{ML}_n/\text{ML}_{n-1}$ qui participent à l'échange d'un seul ligand **L**. Plus K_f est élevée, plus le métal **M** est accepteur du ligand **L**.

Autrement dit, plus pK_d est élevé, plus le métal est accepteur du ligand **L** ; plus pK_d est faible, plus le complexe **ML** est donneur du ligand **L**.

Le diagramme de l'échelle de pK_d , l'accepteur à gauche et le donneur à droite pour prévoir l'échange de ligand, il faut vérifier la règle du γ (gamma) (l'accepteur d'un couple 1 doit avoir un pK_d supérieur à celui du donneur d'un couple 2) et la constante d'équilibre de la réaction doit être $K \gg 1$.

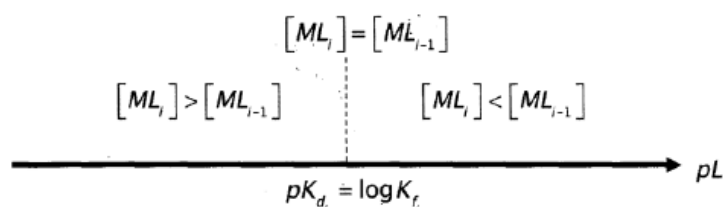
15 Diagramme de prédominance

Soit une solution contenant l'atome (ou ion) central métallique. On ajout progressivement le ligand L. Il se forme successivement les complexes ML , $ML_1 \dots ML_{n-1}$. On s'intéresse à la formation du complexe ML_n .



$$K_d = \frac{[ML_{n-1}][L]}{[ML_n]} \Rightarrow pK_d = pL - \log \frac{[ML_{n-1}]}{[ML_n]} \Rightarrow pL = pK_d + \log \frac{[ML_{n-1}]}{[ML_n]}$$

On représente ces résultats sur un **diagramme de prédominance**.



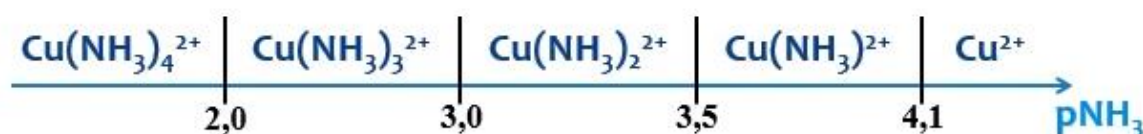
Plus pL augmente, $[L]$ diminue et moins l'ion métallique est complexé. Le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de pL .

- pour $pL > K_d$: $[M] > [ML] > M$ prédomine ;

Exemple 1 : Etablir le diagramme de prédominance en pNH_3 pour les complexes successifs $Cu(NH_3)_i^{2+}$

A $25^\circ C$: $\log \beta_1 = 4,1$; $\log \beta_2 = 7,6$; $\log \beta_3 = 10,6$; $\log \beta_4 = 12,6$.

Diagramme de prédominance :



16 Facteurs influençant la stabilité des complexes

16.1 Facteurs internes

16.1.1 Nature de l'ion coordinateur.

- Un complexe est d'autant plus stable que son ion coordinateur a :
- Une plus grande valence ionique.
- Un plus faible volume atomique.

- Une plus grande électropositivité (car acides de Lewis : accepteur de doublet électronique).

Les métaux alcalins : ne donnent pas de complexes.

Les métaux de transition : donnent les complexes les plus stables.

16.1.2 Nature du coordinat.

De façon générale, un complexe est d'autant plus stable que ses coordinats sont :

- **Des bases fortes selon Lewis** : fort pouvoir donneur de doublet électronique
- **Chélateur** : Coordinat multi denté qui contracte toutes ses liaisons avec un même ion coordinateur.

16.2 Facteurs externes

Très souvent, des réactions parasites ont lieu concomitamment avec la complexation.

→ Constante conditionnelle de stabilité (K'_s)

16.2.1 Constante conditionnelle de stabilité (K'_s)

Soit la réaction de complexation : $M + nL \leftrightarrow [ML_n]$

M et L participent à d'autres équilibres que celui de la complexation.

❖ **La constante de stabilité**

$$K_s = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

- Seul l'équilibre de complexation est considéré.
- Ne reflète pas la réalité

❖ **La constante conditionnelle de stabilité :**

$$K'_s = \frac{[ML_n]}{[M'] \cdot [L']^n}$$

$[M']$: concentration totale de l'ion coordinateur n'ayant pas réagi avec le coordinat.

$[M'] = \Sigma$ des concentrations de toutes les espèces contenant M, sauf $[ML_n]$.

$[L']$: concentration totale du coordinat n'ayant pas réagi avec l'ion coordinateur.

$[L'] = \Sigma$ des concentrations de toutes les espèces contenant L, sauf $[ML_n]$.

- Tous les équilibres (parasites) de M et L sont pris en compte.
- Correspond à la réalité.

17 Influence du milieu

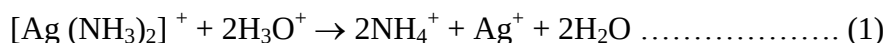
17.1 Influence du pH de la solution.

2 Influence du pH sur la stabilité d'un complexe.

Dans les complexes $[M(L)_n]^{q+}$, le ligand L est une base de Lewis (ou une base de Bronsted).

Soit le complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ en milieu acide,

L'équilibre (1) peut avoir lieu :



18 Applications des Complexes

Les complexes interviennent dans différents domaines de la chimie

18.1 Au niveau biologique et thérapeutique

- Transport dans l'organisme humain du O_2 et du CO_2 par complexation du O_2 sur le fer de l'hémoglobine ;
- Vitamine B12 (ou cabalamine), complexe du cobalt(I) assurant une bonne fabrication des neurotransmetteurs ou neuromédiateurs...
- Synthèse chlorophyllienne (complexe de magnésium (II))
- Complexe à activité thérapeutique : cisplatine
- Phénomènes de pollution et traitement chélatant (EDTA par exemple) pour évacuer des métaux lourds de l'organisme (plomb ou mercure) ;
- Agent de contraste (complexe du gadolinium) pour l'imagerie médicale nucléaire ou IRM (Imagerie par Résonance Nucléaire) ;

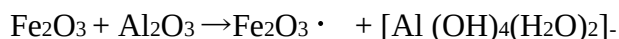
18.2 Au niveau de la vie courante

- Détergent et lessive utilisant des agents chélatant le calcium afin d'améliorer leur efficacité...
- cosmétique :
- chimie agroalimentaire : conservateur (EDTA).
- En photographie : La couche sensible contient des halogénures d'argent ($AgBr$, $AgCl$):

18.3 Au niveau de la chimie industrielle

- Formation de complexe hexafluorure d'uranium, UF_6 , afin d'enrichir le combustible nucléaire en isotope 235.
- Cyanuration de l'or/argent en vue de son extraction du minerai (métallurgie extractive)
- Réduction aisée de certains complexes (titane) en vue de l'obtention du métal.
- En métallurgie: précipitation d'une espèce et maintien de l'autre en solution.

Exemple de la séparation Fer/Aluminium dans le traitement des bauxites : $NaOH$



- Pigments de coloration

Le ferrocyanure ferrique de potassium ($\text{KFeIII}[\text{FeII}(\text{CN})_6]$, bleu de prusse) est utilisé comme pigment.

18.3.1 Bains de galvanoplastie

Les métaux à déposer de manière électrochimique sont d'abord maintenus en solution concentrée sous forme de complexes : $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$

18.3.2 Catalyseur

Complexe des métaux de transition (Pd, Pt...) utilisée pour des réactions d'hydrogénation d'alcènes ou d'alcynes ou d'autres transformations chimiques (métathèse).

18.3.3 Sondes chimiques

- Réalisation de "sondes chimiques" (complexes) afin de détecter et de doser les cations métalliques en solution grâce à la variation de propriété optique du ligand : absorption, émission, fluorescence.

18.4 En médecine

L'hémoglobine consiste en deux paires de sous-unités, désignées α et β . La β -thalassémie est une maladie génétique ; les unités β de l'hémoglobine ne sont plus synthétisées dans des proportions adéquates. Les enfants affectés par cette maladie ne peuvent survivre que grâce à de fréquentes transfusions.

La conséquence de ce traitement est que le patient accumule 4 à 8 g de fer par an de l'hémoglobine du sang transfusé. Le corps ne peut extraire de telles quantités. Afin d'aider le corps à extraire le fer, une intense thérapie de complexation est utilisée. Le médicament qui connaît le plus de succès est la desferrioxamine B.

18.4.1 Chimie anti-tumorale (cancer)

Utilisation du complexe Cis- $[\text{PtII}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (le Trans est inactif). Son activité est liée à un Échange possible des ligands Cl^- (labiles) avec des atomes d'azote de l'ADN responsable de la reproduction cellulaire.

18.4.2 Traitement des intoxications

Traitement de l'empoisonnement par l'ingestion de plomb - *saturnisme* - (peintures, eau) : peut-être traité par utilisation du complexe Ca-EDTA (CaY^{2-}) :

$\text{Ca} - \text{EDTA}^{2+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Pb} - \text{EDTA}^{2+}$ (passe dans les urines).

Attention : l'EDTA seul est un poison car il complexe le calcium de l'organisme.

18.4.3 Les composés naturels

- L'hème combiné à la globine et l'eau forme un complexe octaédrique du fer (hémoglobine) qui est un constituant essentiel du sang.
- La chlorophylle est un complexe du magnésium.

Série d'Exercices d'applications : Partie 1

Exercice N°1

Nommer les complexes suivants :

- a) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- b) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{2+}$
- c) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- d) $[\text{HgI}_4]^{2-}$
- e) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
- f) $[\text{Ni}(\text{CS})_4]^{2+}$
- g) $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$
- h) $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SCN})_4]$
- i) $[\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$
- j) $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$

Exercice N°2

Write the formula for each of the following complex compounds or ions.

- 1. Hexaamminecobalt (III) chloride
- 2. Diamminetetrabromoplatinum (VI) bromide
- 3. Tetraaquacadmium (II) nitrate
- 4. Diamminesilver (I) ion
- 5. Sodium tetracyanocuprate (I)
- 6. Silver hexacyanoferrate (II)
- 7. Tetraammineoxalatonickel (II)

Exercice N°3

Pour les complexes suivant déterminer le NEV et vérifier leurs stabilités

- a) $[\text{V}(\text{CO})_6]^+$
- b) $[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$
- c) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- d) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- e) $[\text{Co}(\text{ONO})_6]^{3-}$
- f) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
- g) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$
- h) $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
- i) $[\text{Ni}(\text{Cp})_2]$
- j) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)(\text{OH})(\text{H})(\text{NH}_2)]^-$

Exercice N°4

1. Donner la configuration de l'ion fer II ($Z=26$)
2. Une solution aqueuse d'ion fer II est vert pâle ; la bande d'absorption correspondante est à $10\,000\text{ cm}^{-1}$: déterminer la valeur de Δ_0 , éclatement du champ cristallin.
3. Exprimer l'énergie totale de la configuration du fer II en fonction de Δ_0 et de l'énergie d'appariement, notée P.
4. L'énergie d'appariement valant 15300 cm^{-1} , déterminer la répartition des électrons sur les OA. Conclure quant à la nature du ligand (champ fort ou champ faible) ?
5. Le moment magnétique correspondant à l'ion complexe du fer en milieu ammoniacal $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ vaut $\mu_{\text{magn}} = 5,01\text{ }\mu\text{B}$.
Quelle est la charge et l'état de spin du fer dans ce complexe.

Exercice N°5

On considère les complexes de coordination suivants :



- 1- Quel est le degré d'oxydation du métal dans chaque complexe ?
- 2- Pour les 4 complexes représenter le diagramme de répartition des électrons d selon le modèle du champ cristallin sachant que Cl^- et H_2O sont de ligands à champ faible et CN^- un ligand à champ fort. En déduire le nombre d'électrons non appariés de chaque complexe.

Exercice N°6

Le manganèse forme avec l'ion chlorure et l'ion glycinate $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ le complexe de formule $[\text{MnCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$ possède un moment magnétique $\mu_1 = 5,01\text{ }\mu\text{B}$.

Par action d'ions cyanure CN^- , l'ion complexe 1 est converti en un ion complexe 2 dont l'analyse donne comme formule brute $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_2\text{Mn}]^{3-}$ et un moment magnétique $\mu_2 = 1,7\text{ }\mu\text{B}$.

- a) Quel est le degré d'oxydation de Mn ?
- b) Donner le nombre de liaisons entre Mn et un ion glycinate ? Comment appelle-t-on ce type de ligand
- c) Donner l'écriture correcte du complexe 2
- d) Etablir le diagramme d'énergie des orbitales d du Mn dans ces deux complexes selon le modèle du champ cristallin et calculer l'énergie de stabilisation de champ cristallin E_{scf} en fonction de Δ et P. On donne $Z_{\text{Mn}} = 25$

Exercice N°7

Quel type d'isomérisation peuvent présenter les complexes suivants ?

1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ et $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] [\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$
2. $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$ et $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$
3. $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ et $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Exercice N°8

Le complexe $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ existe sous deux formes isomères.

- 1 – Quelle est la géométrie de ce complexe ? Justifier la réponse.
- 2 – Représenter et nommer les isomères possibles de ce complexe.
- 3 – Ces isomères sont-ils optiquement actifs ? Expliquer.

Exercice N°9

1. Préciser le degré d'oxydation du métal central dans les complexes suivants :



2. Identifier et représenter les stéréoisomères possibles pour ces complexes

Exercice N°10

Dans le cadre de la théorie de la liaison de valence, montrer la disposition des électrons et indiquer l'état d'hybridation dans les complexes suivants :

- a) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
- b) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- c) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu\text{B}$
- d) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\mu_{\text{eff}} = 1,73 \mu\text{B}$
- e) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Exercice N°11

Soit le complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$

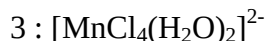
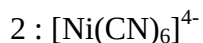
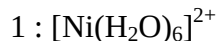
- 1-Nommer ce complexe, quel est le type de ligand utilisé.
- 2-Donner la configuration de l'atome central ainsi que l'état d'hybridation de ce complexe ainsi que sa géométrie.
- 3- Donner la structure électronique du complexe en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d selon le modèle du champ cristallin. Ce complexe est-il paramagnétique ou diamagnétique ?
- 4-L'énergie d'appariement $P = 19200 \text{ cm}^{-1}$ connaissant la longueur d'onde $\lambda = 961 \text{ nm}$ calculer Δ_0 .

(on prend $1 \text{ cm}^{-1} = 11,962 \cdot 10^{-3} \text{ KJ/mol}$).

5) Observe –t-on une configuration HS et champ faible ? Pourquoi.

Exercice N°12

On considère les complexes de coordination suivants :



- Quel est le degré d'oxydation du métal dans chaque complexe ?
- Représenter les différents stéréoisomères des complexes 3 et 4.
- Pour les 4 complexes représenter le diagramme de répartition des électrons d selon le modèle du champ cristallin sachant que Cl^- et H_2O sont de ligands à champ faible et CN^- un ligand à champ fort. En déduire le nombre d'électrons non appariés de chaque complexe.

Exercice N°13

Combien d'isomères sont-ils possibles pour le complexe $[\text{CoCl}_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]$. Représenter les. Y'a-t-il des énantiomères.

Exercice N°14

Le manganèse a pour numéro atomique 25.

- Ecrire la formule électronique d'un atome de manganèse.
- Un complexe octaédrique de manganèse possède un moment magnétique de $5,9 \mu_B$.
 - Déterminer l'état d'oxydation de l'atome central.
 - Comparer l'énergie d'appariement des électrons (P) à l'énergie de dédoublement du champ cristallin octaédrique (Δ_o).

Exercice N°15

Le manganèse forme avec l'ion chlorure et l'ion glycinate $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ le complexe de formule $[\text{MnCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$ possède un moment magnétique $\mu_1 = 5,01 \mu_B$.

Par action d'ions cyanure CN^- , l'ion complexe 1 est converti en un ion complexe 2 dont l'analyse donne comme formule brute $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_2\text{Mn}]^{3-}$ et un moment magnétique $\mu_2 = 1,7 \mu_B$.

a) Quel est le degré d'oxydation de Mn ?

b) Donner le nombre de liaisons entre Mn et un ion glycinate ? Comment appelle-t-on ce type de ligand

c) Donner l'écriture correcte du complexe 2

d) Etablir le diagramme d'énergie des orbitales **d** du Mn dans ces deux complexes selon le modèle du champ cristallin et calculer l'énergie de stabilisation de champ cristallin E_{sc} en fonction de Δ et P. On donne $Z_{\text{Mn}} = 25$

Exercice N°16

Soit le complexe $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$

1-Ecrire les réactions successives de formation des complexes et donner leurs noms.

2-Ecrire la réaction globale de formation du complexe $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ et calculer β_4 .

$$K_{f1[\text{ZnCl}]}^+ = 10^{5,3}$$

$$K_{f2[\text{ZnCl}_2]} = 10^{3,9}$$

$$K_{f3[\text{ZnCl}_3]}^- = 10^{7,1}$$

$$K_{f4[\text{ZnCl}_4]}^{2-} = 10^4$$

Exercice N°17

l'ion fluorure F^- donne avec l'ion Fe^{3+} quatre complexes successifs d'indice de coordination 1, 2, 3 et 4 les constantes globales de formation β_i sont telles que :

$$\log\beta_1 = 6 ; \log\beta_2 = 10,7 ; \log\beta_3 = 13,7 \text{ et } \log\beta_4 = 16,1.$$

1-Donner les quatre complexes

2-Donner l'expression de la constante de dissociations successives K_{d_i} des quatre complexes et déterminer les valeurs numériques de ces constantes.

3- Tracer le diagramme de prédominance $\text{pF} = -\log[\text{F}^-]$

4-On considère une solution obtenue en mélangeant une solution de $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ et une solution de NaF.

Déterminer l'espèce majoritaire dans la solution si $[\text{F}^-] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Exercice N°18

Dans une solution de chlorure de zinc de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ on ajoute de l'ammoniaque de concentration $C_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (sans variation de volume). Dans ces conditions il se forme le complexe tetramminezinc II. A l'équilibre on a : $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Donner la formule du complexe et l'équation de formation de ce dernier.

2. Calculer K_f la constante de formation de ce complexe.

Exercice N°19

L'ion Fe^{3+} donne avec l'ion SCN^- le complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$, il donne avec l'ion F^- le complexe $[\text{FeF}]^{2+}$. La couleur rouge du complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$ n'est perceptible en solution aqueuse que si sa concentration est supérieure ou égale à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Le complexe $[\text{FeF}]^{2+}$ est incolore. Données : A 25°C température de travail, en solution aqueuse Constantes de dissociation : $[\text{FeSCN}]^{2+} / \text{Fe}^{3+}$: $\text{pK}_{\text{da}} = 2$ $[\text{FeF}]^{2+} / \text{Fe}^{3+}$: $\text{pK}_{\text{db}} = 5$.

Constantes d'acidité : HF / F^- : $\text{pK}_{\text{a}} = 3,2$ $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$: $\text{pK}_{\text{e}} = 14$

- 1) Représenter, en le justifiant, sur un axe gradué en $\text{pSCN} = -\log(\text{SCN}^-)$ les domaines de prédominance des espèces $[\text{FeSCN}]^{2+}$ et Fe^{3+} . Faire de même pour les espèces $[\text{FeF}]^{2+}$ et Fe^{3+} , l'axe étant gradué en pF .

Solution de quelques exercices

Exercice N°1

Nommer les complexes suivants :

- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$: triamminetrinitrocobalt(0)
- $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})_2]^{3-}$: ion dicarbonylpentacyanoferrate(II)
- $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$: ion oxalatofer(II)
- $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]^-$: ion diamminedichlorodicyanoferrate(III)
- $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$: ion diaquatetrahydroxochromate(III)
- $[\text{Cr}(\text{O}_2)_3]^{2-}$: ion triperoxochromate (IV)
- $[\text{Re}(\text{Cl})_3(\text{O})_3]^{2-}$: ion trichlorotrioxorhénate(
- $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{N}_3]^+$: ion triazoturobis(éthylèdiamine)nickel(II)
- $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_4]^+$: ion dithiocyanatotetrapyridinenickel(III)
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_4]^-$: ion diamminetetranitritocobaltate(III)
- $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$: tétrahydroxoaurate(III) de potassium
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$: chlorure de hexaaquacobalt(II)
- $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$: dithiosulfatoargentate(I) de sodium
- $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$: chlorure de tetramminedithiocyanatocobalt(III)
- $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$: sulfate de pentaamminenitritocobalt(III)
- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$: triamminetrinitrocobalt(III)

Exercice N°2

Ecrire les formules des ions complexes ou composés suivants :

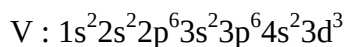
- a. oxotétrafluorochromate (III) de potassium : $\text{K}_3[\text{CrOF}_4]$
- b. ion hydroxopentaaquoaluminium (III) : $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
- c. ion pentacyanocarbonylferrate (II) : $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})]^{3-}$
- d. octacyanotungstate (V) de potassium dihydraté : $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- e. dichlorotétraamminecobaltate (III) de sodium : $\text{Na}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$
- f. tétrachlorocobaltate (II) : $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
- g. bromure de tétraaquocuvre (II) : $\text{Br}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$

Exercice N°3

Pour les complexes suivant déterminer le NEV et vérifier leurs stabilités

a) $[V(CO)_6]^+$

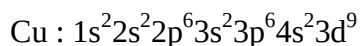
$$DO_V = +I$$



$$NEV = 5 e^- + 2 \times 6 - 1 = 17 e^- : \text{complexe instable}$$

b) $[Cu(Cl)_4]^{2-}$

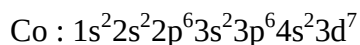
$$DO = +II$$



$$NEV = 11 e^- + 4 \times 1 + 2 = 17 e^- : \text{complexe instable}$$

c) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

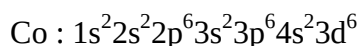
$$DO = +III$$



$$NEV = 9 e^- + 2 \times 6 - 3 = 18 e^- : \text{complexe stable}$$

d) $[Fe(CN)_6]^{4-}$

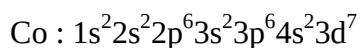
$$DO = +II$$



$$NEV = 8 e^- + 2 \times 6 - (-4) = 16 e^- : \text{complexe instable}$$

e) $[Co(ONO)_6]^{3-}$

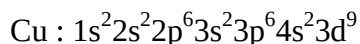
$$DO = +III$$



$$NEV = 9 e^- + 1 \times 6 - (-3) = 18 e^- : \text{complexe stable}$$

f) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

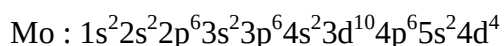
$$DO = +II$$



$$NEV = 11 e^- + 4 \times 2 - 2 = 17 e^- : \text{complexe instable}$$

g) $[Mo(CO)_3(CH_3CN)_3]$

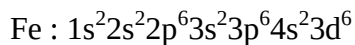
$$DO = 0$$



$$NEV = 6 e^- + 2 \times 3 + 2 \times 3 = 18 e^- : \text{complexe stable}$$

h) $[Fe(CO)_4]^{2-}$

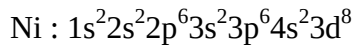
$$DO = +II$$



NEV = $8 e^- + 4 \times 2 + 2 = 18 e^-$: complexe stable

i) $[\text{Ni}(\text{Cp})_2]$

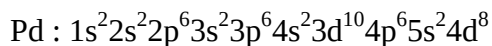
DO = 0



NEV = $10 e^- + 2 \times 5 = 20 e^-$: complexe instable

j) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)(\text{OH})(\text{H})(\text{NH}_2)]^-$

DO = +I



NEV = $10 e^- + 2 + 1 + 1 + 2 - (-1) = 17 e^-$: complexe instable

Exercice N°4

Définir les types d'isomérisie dans les complexes suivants :

a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$: **isomères de coordination**

b) $[\text{FeBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$: **isomères d'ionisation**

c) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ et $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$: **isomères de liaison**

Exercice N°5

1. Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$;

NH_3

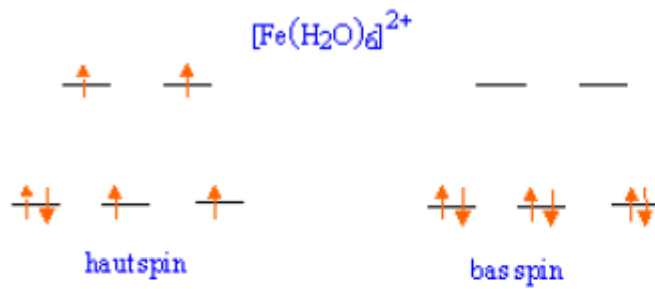
2. $\Delta_0 = \Delta E = N_A hc / \lambda$ avec $1 / \lambda = 10\,000 \text{ cm}^{-1} = 10^6 \text{ m}^{-1}$.

$\Delta_0 = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^6 = 119,56 \text{ kJ/mol}$.

3. l'énergie totale de la configuration est : ESCC + n P avec n le nombre de paires d'électrons appariés

Activer Windows
Accéder aux paramètres

4.



pour une configuration à haut spin (peu d'appariement) :

on observe deux électrons sur le niveau e_g et quatre électrons sur le niveau t_{2g} :

$$\text{ESCC} = E_{e_g} - E_{t_{2g}} = [2 * (3/5 \Delta_0) - 4 * (2/5 \Delta_0)] = -2/5 \Delta_0$$

$$\text{énergie du système} : -2/5 \Delta_0 + P = -2/5 * 10\,000 + 15300 = 11\,300 \text{ cm}^{-1}.$$

pour une configuration à bas spin (beaucoup d'appariement) :

on observe zéro électrons sur le niveau e_g et six électrons sur le niveau t_{2g} :

$$\text{ESCC} = E_{e_g} - E_{t_{2g}} = [0 * (3/5 \Delta_0) - 6 * (2/5 \Delta_0)] = -12/5 \Delta_0$$

$$\text{énergie du système} : -12/5 \Delta_0 + 3P = -12/5 * 10\,000 + 3 * 15300 = 21\,900 \text{ cm}^{-1}.$$

la configuration à haut spin est la plus faible en énergie, donc la plus stable : l'eau est un ligand à champ faible.

5. $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: calcul du nombre d'électrons célibataires :

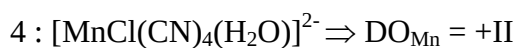
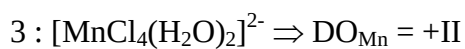
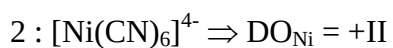
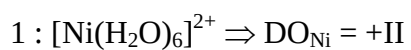
le magnéton de Bohr caractérise le nombre n d'électrons célibataires dans une sous-couche 3d.

$$5,01 = (n(n+2))^{1/2} \text{ doù } n = 4$$

la seule configuration possible est : $t_{2g}^4 e_g^2$.

Exercice N°5

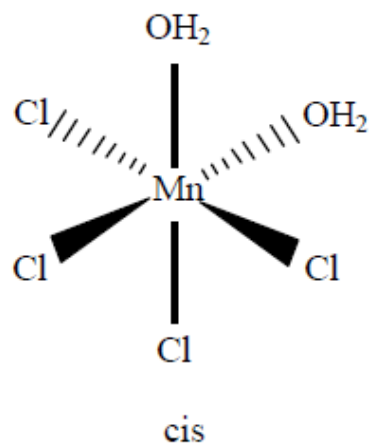
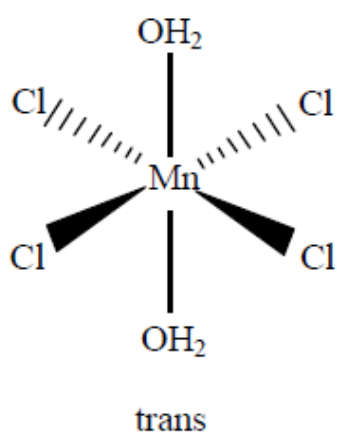
On considère les complexes de coordination suivants :



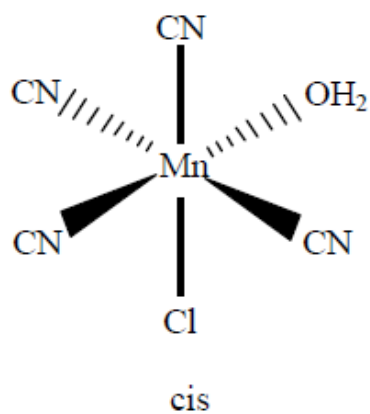
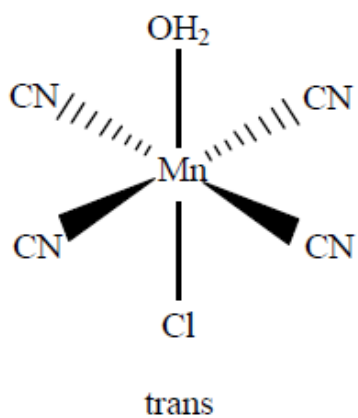
a. Quel est le degré d'oxydation du métal dans chaque complexe ?

b. Représenter les différents stéréoisomères des complexes 3 et 4.

Complexe 3 :



Complexe 4 :



Quelques ouvrages de référence de la partie 1

1. HANS L. SCHLAFER and GÜNTHER GLIEMANN ; Basic Principles of Ligand Field Theory, Wiley-InterScience, London and New York, 1969.
2. DAVID NICHOLLS ; Complexes and First-Row Transition Elements, Macmillan Press Ltd, London, 1974. 3. JAMES EDWARD HUHEEY; Inorganic Chemistry : principles of structure and reactivity, Harper and Row, New York, 3rd Ed., 1983.
4. ALFRED BEVERLEY PHILIP LEVER ; Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 2nd Ed., 1984.
5. JURAJ ČERNÁK avec la participation de CHARLES KAPPENSTEIN ; Chimie Minérale, Chimie de coordination (Cours), Poitiers, 2000.
6. CATHERINE E. HOUSECROFT and ALAN G. SHARPE ; Inorganic Chemistry, England, Pearson Prentice Hall, 2nd Ed., 2005.
7. P. ATKINS, T. OVERTON, J. ROURKE, M. WELLER, F. ARMSTRONG, P. SALVADOR, M. HAGERMAN, T. SPIRO and E. STIEFEL ; Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, New York, W. H. Freeman and Company 4th Ed., 2006.
8. R. K. SHARMA ; Text Book of Coordination Chemistry, Discovery Publishing House, New Delhi, 2007.
9. M. ANDONI and R. POP ; Chimie inorganique. Notes de cours. Editura Victor Babeș, Timișoara, 2022. 8. Coordination Chemistry: Molecular Science of Organic-Inorganic Complexes, Edited by Tomoaki Tanase; Yoichi Ishii, Royal Society of Chemistry; 1st edition, 2024.
10. K. PARMAR DIGVIJAYSINH, D. NAKUM HARESH and MD. NASIM KHAN ; Crystal Field Theory : Introduction to Crystal Field Splitting, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2018.
11. J.MARK WINTER ; La chimie du bloc-d. Collection Enseignement sup-Chimie.EDP Science, 2017.
12. YOUNESS BENJALLAL : Chimie descriptive et chimie de coordination des complexes. Cours, exercices et corrigés. Edition universitaires européennes, 2019.
13. M.ANDONI and R.POP : Chimie inorganique. Notes de cours. Editura Vistor Babes. Timisoara.2022.
14. Coordination Chemistry : Molecular Science of Organic-Inorganic Complexes. Edited by Tomoaki Tanase ; Yoichi Ishii. Royal Society of Chemistry : 1st editions.2024.

Partie 2

Microstructure et Propriétés physiques des Matériaux

Chapitre 5 : Microstructure et Propriétés physiques des matériaux

19 Définition : C'est quoi la Microstructure

Lorsqu'on décrit la structure d'un matériau, on fait une distinction claire entre sa structure cristalline et sa microstructure.

- ❖ Structure Cristalline (structure à l'échelle atomique) : décrit généralement la position des atomes, la maille, le groupe d'espace, le système, le réseau et les indices de Miller donc on définit le système cristallin : les 14 réseaux de Bravais étudié grâce à la DRX (sur poudre et sur monocristal).
- ❖ Microstructure (échelle nanométrique) : renseigne sur l'agencement des phases et les défauts au sein d'un matériau. Les microstructures sont presque toujours générées lorsqu'un matériau subit une transformation de phase provoquée par un changement de température et/ou de pression, elles peuvent être créées par déformation ou traitement du matériau (par exemple le laminage, pressage, soudage ou aussi en combinant différents matériaux pour former un matériau composite) la microstructure peut être observée à l'aide de diverses techniques de microscopie MEB (microscope électronique à balayage) et MET (microscope électronique à transmittance).

20 Observation de la microstructure d'un matériau Observation of a material's microstructure

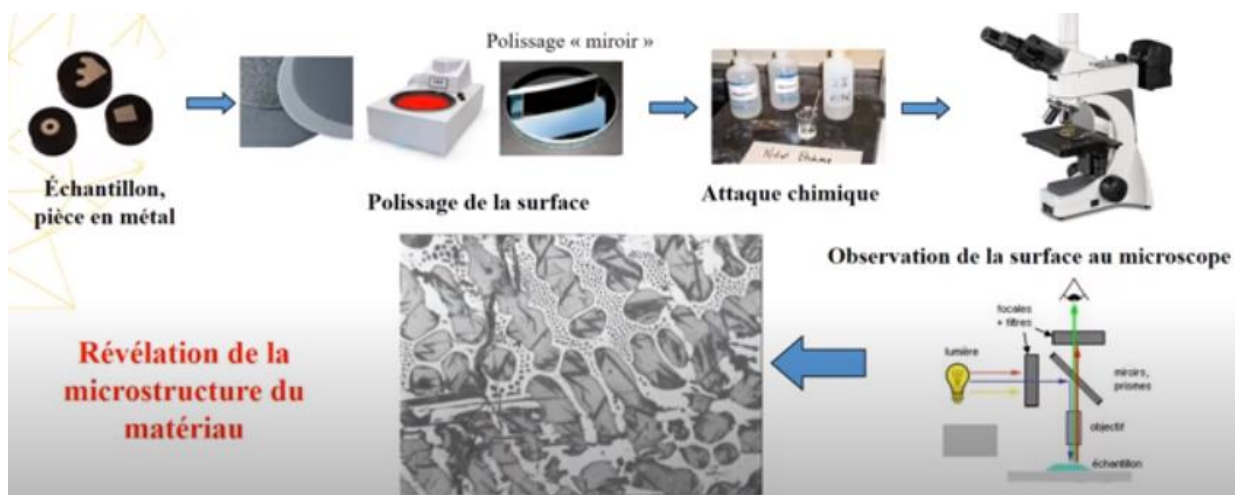


Figure 15 : une vue de la microstructure d'un matériau

Les propriétés qui peuvent être liées directement à la microstructure sont :

- La ténacité
- La résistance
- La ductilité
- La conductivité thermique
- La conductivité électrique
- La stabilité thermique
- La résistance à la corrosion

La microstructure se caractérise par :

- La forme
- La taille
- La texture des phases
- Les proportions.

Pour les solides métalliques et les alliages on distingue :

- La microstructure primaire : lors du refroidissement d'une substance en fusion
- La microstructure secondaire : lors de la solidification.

21 Définition d'un matériau ?

✚ Un matériau est tout produit (naturel ou artificiel) qui peut être utilisé pour fabriquer des objets. C'est aussi toute substance, ou matière pouvant destinée à être mise en forme. Les matériaux sont omniprésents dans notre quotidien. Il n'est pas de structures, d'infrastructures sans matériaux. Il n'est pas de transport ni de production d'énergie sans matériaux. On les dit aujourd'hui nano-structurés, architecturés ou bien encore intelligents. Ils occupent une place fondamentale dans l'activité économique mondiale et sont également l'objet d'une attention particulière de la part des acteurs académiques qui n'ont de cesse de les améliorer, de les adapter et de les optimiser pour répondre aux exigences technologiques, environnementales et sociétales croissantes.

22 Classification des matériaux- Materials classification

Les matériaux, traditionnels ou nouveaux, peuvent être classés de deux manières :

- Selon leur microstructure.
- Selon leur emploi.

22.1 Classement des matériaux selon leur microstructure- Classification of materials by microstructure

En examinant les objets et constructions de notre environnement on trouve des matériaux naturels : bois, minéraux, cuir... et des matériaux artificiels qui se répartissent en trois classes : métaux et alliages métalliques, polymères et céramiques

Métaux et alliages : comportant des liaisons métalliques.

Exemple : le Fer et ses alliages
Les Zinc et ses alliages
Les aciers et les fontes

Les céramiques : comportant des liaisons ioniques ou covalentes

- Verre
- Céramiques
- Roches, les oxydes

Les polymères : comportant des liaisons covalentes

Exemple : les polymères Naturels → Bois, laine, coton

Les polymères Synthétiques → $\left\{ \begin{array}{l} \text{Elastomère} \\ \text{Plastiques} \end{array} \right.$ thermodurcissable et thermoplastique

Matériaux Composites, Multimatériaux et Nanomatériaux.



Métaux



Céramiques



Verres



Polymères

Figure 16 : différents types de matériaux

22.2 Classement des matériaux selon leur emploi -Materials are classified according to their use

22.3 Les matériaux de structure - Structural materials

Ce sont les matériaux de la construction mécanique, de la construction des bâtiments et des ouvrages d'art, des transports (automobile, aéronautique, espace, transports ferroviaires et maritimes) dont ils sont les acteurs des performances. Ce sont aussi les matériaux de l'emballage (boîtes boisson par exemple). Ils sont en perpétuelle évolution (mise au point permanente de

nouvelles nuances d'alliages, de nouveaux composites) et se développent en synergie avec le secteur des traitements de surface.

22.4 Les matériaux de fonction- Functional materials

Les matériaux de fonction sont des matériaux conçus, élaborés et mis en forme pour remplir une fonction associée à une propriété spécifique, physique, optique, électrique ou magnétique - chimique ou électrochimique, et intervenant dans un dispositif ou un système

23 Propriétés des Matériaux

Possèdent deux origines :

- Leurs compositions chimiques (nature des espèces atomiques qui les constituent).
- Leurs microstructures (organisation des atomes constitutifs).

Principalement il y a quatre catégories :

- les propriétés physiques :
 - les propriétés électriques (conducteurs, semi-conducteurs, supraconducteurs, matériaux piézo-électriques).
 - les propriétés magnétiques (aimants et matériaux pour circuits magnétiques...)
 - les propriétés optiques (matériaux pour l'optique, pour l'optoélectronique...)
 - les propriétés thermiques (conductivité, capacité calorifique,...)
- les propriétés mécaniques: décrivent le comportement de ces mêmes matériaux face aux efforts mécaniques diverses (rigidité, résistance, dureté, ductibilité, fragilité, ténacité, amortissement, frottement).
- les propriétés chimiques : La tenue à la corrosion, aux solvants.
- Propriétés biologiques : biomatériaux pour tous les implants utilisés en ophtalmologie, en chirurgie cardiaque, en chirurgie ostéoarticulaire (plaques, implants, prothèses, ciments de scellement...)

24 Quelques caractéristiques d'un matériau

- **Ténacité** : qui représente la quantité d'énergie absorbée à la rupture par un matériau. Elle caractérise la résistance à la propagation brutale de fissures. Sa valeur est égale à l'aire de la surface sous la courbe contrainte-déformation. Cette caractéristique est importante pour les céramiques.

- **Ductilité** : c'est l'aptitude qu'à un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre. Elle est caractérisé par l'allongement pour cent A% (plus A% est grand, plus le matériau est ductile).
- ✓ Si $A\% \geq 5\%$ les matériaux sont considérés comme ductile.
- ✓ Si $A\% < 5\%$ les matériaux sont considérés comme fragile ou « cassants ».
- ✓ Z% (striction) et K (résilience) sont également des indicateurs de ductilité.

La ductilité est une propriété déterminante pour les matériaux devant être déformés à froid (emboutissage, pliage ...)

- **Résistance** : caractérise la contrainte maximale qu'un matériau supporte avant de se rompre. Cette résistance est fonction de l'intensité des liaisons mais également de la forme des pièces ou de ses défauts. La limite élastique **Re** et la résistance maximale **Rm** sont des indicateurs de résistance.
- **Isotropie** : un matériau est isotrope s'il présente les mêmes caractéristiques mécaniques dans toutes les directions de la matière. Les métaux et les alliages sont généralement isotropes. Les matières plastiques, les matériaux composites et le bois ne sont pas isotropes. Le bois est plus résistant dans le sens des fibres que ns le sens perpendiculaires aux fibres.
- **Elasticité** : elle caractérise l'aptitude qu'à un matériau à reprendre sa forme et ses initiales après avoir être déformé. Un ressort, chargé normalement, a un comportement élastique. La propriété contraire est la plasticité.
- **Plasticité** : Un matériau qui ne reprend pas sa forme et ses dimensions initiales après avoir être déformé est dit plastique. La plupart des métaux et des alliages ont un comportement élastique sous charges modérées et plastique sous charges excessives.
- **Rigidité** : est fonction de l'énergie des liaisons entre les atomes ou les molécules constituant le matériau. On mesure la rigidité principalement par le module d'YOUNG (module d'élasticité) E. Plus ce module est élevé, plus le matériau est rigide.
- **Malléabilité** : cette propriété est identique à la ductilité mais appliquée à la compression. L'aluminium, le cuivre, l'or, certains laitons et certains aciers inoxydables sont très malléables ($A\% > 35\%$) et acceptent des emboutissages profonds.
- **l'échauffement**

Cette propriété est caractérisée par la capacité thermique massique C qui représente la quantité de chaleur (par unité de masse) qu'il faut fournir au matériau afin d'augmenter sa chaleur de 1°C . (son unité est $\text{KJ/Kg}^{\circ}\text{C}$).

On a généralement besoin de faible échauffement donc $C \uparrow$ dans le cas de pièce de frottement comme les disques de frein tandis qu'on a besoin de grands échauffement donc $C \downarrow$ pour des éléments chauffant tel que les résistances de four, de fer à souder.

➤ la fusibilité

C'est l'aptitude du matériau à passer facilement de l'état solide à l'état liquide, elle est caractérisée par la température de fusion mesurée en $^{\circ}\text{C}$.

on a besoin de faible fusibilité donc une $T_f \uparrow$ pour des pièces qu'on appelle réfractaires qui puissent supporter de haute température tel que les parois de four, les filaments des lampes à incandescence (émettent la lumière jaune) alors qu'on a besoin de fortes fusibilités ($T_f \downarrow$) pour les matériaux utilisés en soudage et moulage.

Chapitre 6 : Les propriétés électriques des matériaux

25 C'est quoi l'électricité

C'est l'ensemble des phénomènes induits par la présence de charges électriques dans un milieu qui peut être négatif ou positif.

Les charges électriques :

✚ (-) les électrons (anion)

✚ (+) les noyaux (cation).

Cette électricité se trouve sous deux formes.

- si le milieu accumule de charges électriques qui ne se déplacent pas de façon macroscopique (charge fixe) on parlera d'électricité statique.
- si l'échange se déplace dans le milieu (charge mobile) on parlera de courant électrique.

26 Notion de champ électrique

✚ **champ gravitationnel (unité N/Kg)**

Un champ de gravité produit par les masses m (Kg) qui influent sur elle des forces de Newton

$$F = m \times g \text{ (poids)}$$

✚ **Champ électrique (unité V/m)**

Il est produit par les charges qui influent sur elles des forces appelés forces de Lorentz $F = q \times E$

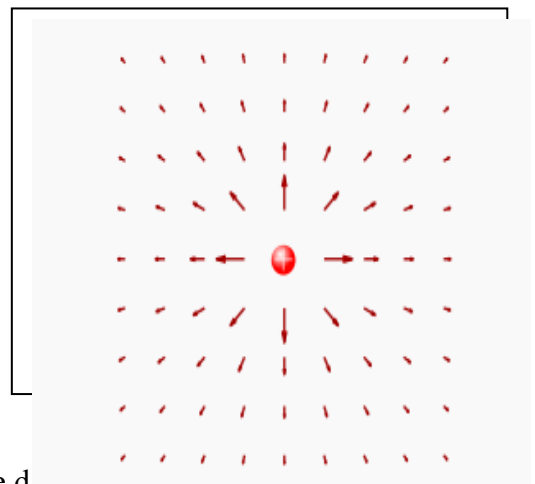
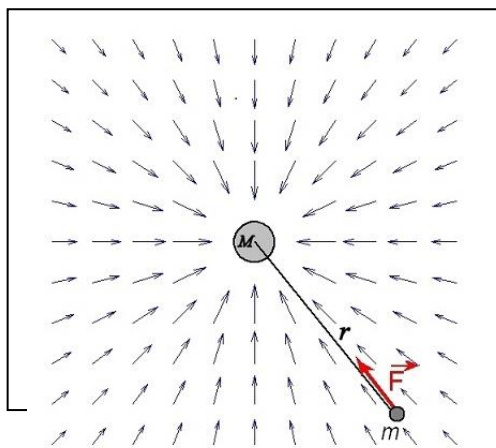


Schéma 2 : mouvement des charges en présence d'un champ électrique

La différence avec la gravité c'est le signe des charges. les signes de même répulsion et de charge opposés attraction : C : coulomb ; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$. La gravité n'est qu'attraction.

Les propriétés électriques des matériaux décrivent leurs comportements lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique.

27 Loi d'Ohm- Ohm's Law

27.1 La résistance

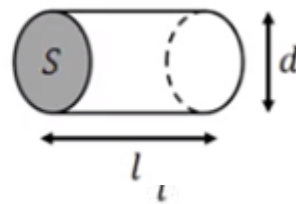
Sous l'effet d'une différence de potentiel V (en volts), un conducteur de résistance R (en ohms) est traversé par le courant I (en ampères) selon la loi d'Ohm :

One of the most important electrical characteristics of a solid material is the ease with which it transmits an electric current. Ohm's law relates the potential difference, V (in volts (J/C)), with the electrical resistance, R (in ohms i.e. Ω (V/A)), and the electrical current, I (in amp or A (C/s)). as follows:

$$V = IR \Rightarrow R = \frac{V}{I}$$

La résistance d'un objet de forme cylindrique, comme un fil par exemple, est donné par :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$



R : résistance en [Ω]

ρ : résistivité du matériau en [$\Omega \cdot \text{m}$]

l : longueur de la résistance cylindrique en [m]

S : section ou aire transversale du cylindre en [m^2]

$$S = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad \text{où } r \text{ est le rayon et } d \text{ le diamètre du cylindre en [m].}$$

27.2 La conductibilité électrique - Electrical Conductivity

Décrit la facilité (ou l'efficacité) avec laquelle les charges électriques se déplacent dans le matériau, il existe deux types de conduction électrique :

- conduction ionique : déplacement des ions qu'on retrouve facilement dans un matériau ionique comme le sel de table.

b) conduction électronique : la plus intéressante chez les matériaux, ici c'est les électrons qui se déplacent étant petits et légers ils peuvent se déplacer facilement dans les matériaux.

c'est une propriété spécifique au matériau qui décrit son aptitude à conduire l'électricité elle est notée σ . C'est l'inverse de la résistivité.

Sometimes, electrical conductivity is used to specify the electrical character of a material. It is simply the reciprocal of the resistivity.

$$\sigma_e = \frac{1}{\rho} (\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$$

La conductivité électrique des matériaux varie considérablement selon la nature des liaisons, la composition et la température.

Les métaux sont tous conducteurs du fait de leurs électrons libres très mobiles. Leur résistivité augmente avec la température du fait de l'augmentation de l'agitation thermique et du nombre de collisions croissant entre les électrons.

La conductivité électrique peut aussi être exprimée en termes de la densité de courant J ($A \cdot m^{-2}$) et du champ électrique E ($V \cdot m^{-1}$) avec une unité équivalente ($A \cdot m^{-1} \cdot V^{-1}$)

Since I/S is the current density J (A/cm^2), the current per unit of specimen area and V/l is the electric field intensity E (V/cm) or the voltage difference between two points divided by the distance separating them, then:

$$R = \frac{V}{I} \quad (1)$$

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2)$$

$$\sigma_e = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

En combinant l'équation 1,2 et 3 on obtient : $\frac{I}{S} = \sigma \frac{V}{l}$

Since $\frac{I}{S}$ is the current density J (A/cm^2), the current per unit of specimen area and $\frac{V}{l}$ is the electric field intensity E (V/cm) or the voltage difference between two points divided by the distance separating them, then:

$$J = \sigma E$$

Ω : ohm ; A : ampère ; V : volt

La conductivité électrique peut être influencé par :

- la quantité d'électrons libres : un matériau possédant beaucoup d'électrons libres sont de bons conducteurs et un matériau avec une faible quantité de matière est un mauvais conducteur ce paramètre est décrit par la densité électronique n_e (m^{-3}).
- la facilité de déplacement des électrons : les électrons ne circulent pas dans le vide mais dans un matériau alors il va rencontrer des atomes sur sa trajectoire ceci va provoquer une chaleur, il va donc rentrer en collision provoquant une perte d'énergie sous forme d'échauffement appelé : effet joule

Electrical conductivity of a material can be controlled by (i) controlling number of charge carriers, n or (ii) controlling the mobility of the carriers, μ . Mobility is important for metals or electrical conductors, whereas number of carriers is important for semiconductors and insulators.

$$\sigma_e = n_e \times \mu_e \times e \quad (\Omega^{-1}.m^{-1})$$

n_e : quantité des e^- libre

μ_e : mobilité des e^- ($m^2/S/V$)

e : charge élémentaire d'un $e^- = 1,6.10^{-19}C$

27.3 La résistivité

La résistivité ρ est la propriété physique d'un matériau à plus ou moins bien conduire l'électricité. Elle se mesure en $[\Omega.m]$

$$\rho_e = \frac{1}{\sigma_e}$$

$$\rho = \frac{RS}{l} = \frac{VS}{Il}$$

La résistivité ρ ($\Omega.m$) est intrinsèque d'un matériau donné.

- Certains matériaux conduisent bien l'électricité (Cuivre,...)
- D'autres conduisent mal l'électricité (bois, plastique,...)

28 Théorie des bandes- Energy band structures

A partir d'un atome construisons un réseau afin d'aboutir au métal solide.

Les bandes internes de forte énergie sont très étroites car elles affectent des orbitales profondes, fortement liées au noyau et peu sensibles aux interactions des atomes voisins.

La bande de plus faible énergie correspond aux orbitales les plus externes, d'où il est le plus facile d'extraire des électrons sous l'effet de l'agitation thermique, par exemple. C'est la bande de conduction, car c'est de cette bande que proviendront les électrons responsables de la conduction électrique et thermique du solide.

Enfin, la bande intermédiaire, dite bande de valence, contient des électrons liés à l'atome mais qui pourront éventuellement « sauter » dans la bande de conduction.

La bande de conduction commence à l'énergie E_c . Quant à la bande de valence, elle s'arrête à l'énergie E_v . Entre les deux est représentée la bande interdite, de largeur E_g (g pour « gap »), dont dépendra la caractéristique de conducteur ou d'isolant du matériau.

28.1 Isolants, conducteurs et semi-conducteurs- Insulator Conductor and Semiconductor

Selon leur structure électronique, les matériaux présentent plusieurs possibilités de configuration des bandes de valence, de conduction et de bande interdite.

Le schéma ci-dessous montre les différents cas possibles :

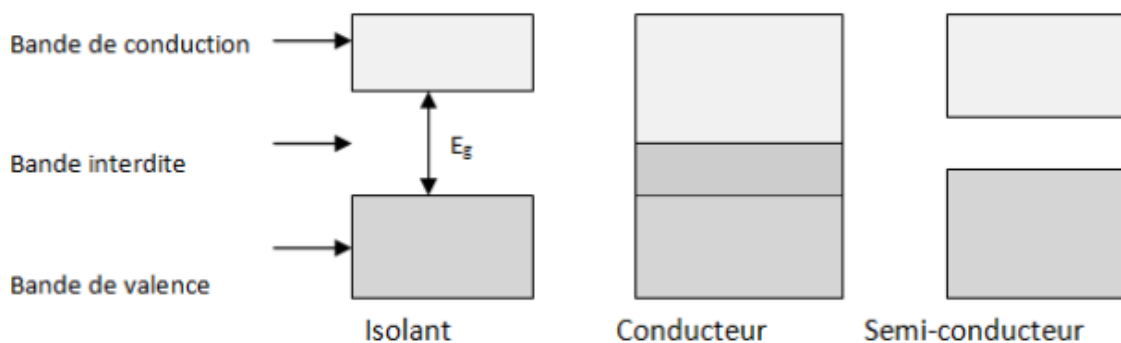


Figure 17 : Plusieurs possibilités de configuration de bandes de valence.

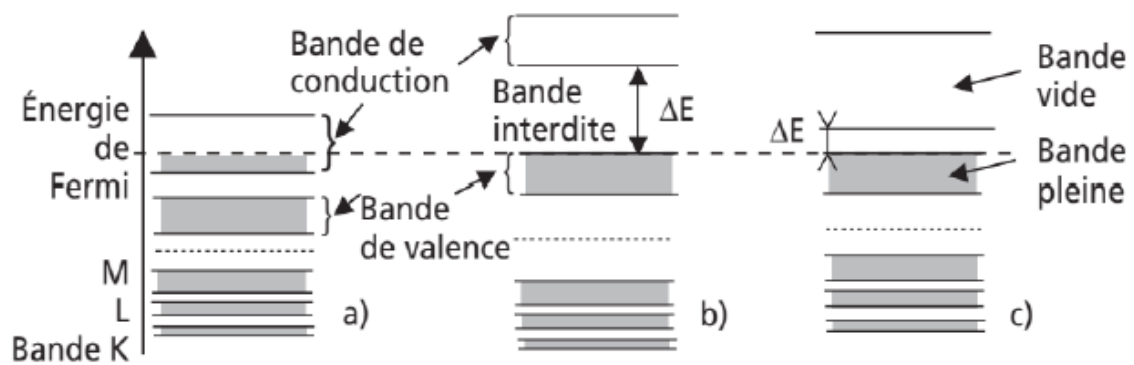


Figure 18: Schémas des structures de bandes. a) d'un amas d'atomes de métal (la bande de conduction comporte des états disponibles) ; b) d'un amas d'atomes de non-métal (la bande interdite a une largeur ΔE importante) ; c) d'un amas d'atomes de semi-conducteur (la bande interdite a une largeur faible).

Dans le cas d'un matériau isolant, la bande de conduction est complètement occupée et la bande de conduction est vide. Sous l'effet de l'agitation thermique, des électrons peuvent acquérir une énergie plus élevée mais l'ampleur de la bande interdite, E_g , est telle qu'aucun ne réussira à venir occuper la bande de conduction.

C'est le cas du carbone diamant, dont les liaisons covalentes très fortes retiennent tous les électrons disponibles. Aucun électron ne deviendra électron de conduction et le diamant est donc l'isolant électrique (presque) parfait.

Dans le cas des matériaux conducteurs, la bande de valence n'est pas totalement occupée et la bande de conduction la recouvre partiellement. Il n'y a pas de bande interdite et des électrons de valence peuvent facilement passer dans la bande de conduction par agitation thermique.

Enfin, les matériaux semi-conducteurs représentent un cas particulier des isolants. Leur bande interdite est de largeur suffisamment faible pour que certains électrons de la bande de valence puissent passer par agitation thermique ou excitation dans la bande de conduction.

En passant dans la bande de conduction, l'électron devient mobile comme dans un conducteur mais il laisse un « trou », qui est un porteur de charge positive, dans la bande de valence. Sous l'effet d'un champ électrique externe, électrons de conduction et trous se déplaceront dans une direction opposée et participeront ensemble à la conduction dans ces matériaux.

La propriété de conduction de l'électricité, ou son contraire, est essentielle pour de très nombreuses réalisations industrielles. Les applications sont bien connues : transport de l'énergie électrique, chauffage, mais aussi phénomènes variés dans les circuits « électroniques ».

Nous allons passer en revue les grandeurs physiques qui décrivent ces comportements.

28.2 Les isolants électriques (les diélectriques) - Dielectric behavior concept

Les isolants possèdent une très faible conductivité électrique du fait de la grande largeur de leur bande interdite. Ce sont des matériaux à liaisons iono-covalentes dans lesquels les électrons de liaison sont fortement localisés.

Ces matériaux sont utilisés pour « isoler » des pièces conductrices et sont donc soumis à des champs électriques souvent intenses. Leur propriété de conserver leur pouvoir isolant dans de telles conditions est essentielle et se trouve principalement décrite par leur constante diélectrique ϵ .

Prenons le cas d'un condensateur constitué de deux plaques conductrices de surface S , séparées par la distance L .

Si on applique une différence de potentiel V entre ces plaques, l'une se charge positivement, l'autre négativement (dans la première, les électrons libres sont moins nombreux dans la bande de conduction, l'inverse pour la seconde). La quantité d'électricité supplémentaire contenue dans la plaque chargée négativement est Q , exprimée en coulombs.

Dielectric is a material separating two charged bodies. For a material to be a good dielectric, it must be an electrical insulator. Dielectric materials are used in capacitors, devices used to store the electric energy. — Energy stored, Q , between two plates having area, A , charged by voltage, V , separated at a distance, l , in vacuum is given by

On définit la capacité C du condensateur par l'expression bien connue :

$$C = \frac{Q}{V}$$

C s'exprime en farads (F) ou coulombs par volt.

Si l'espace entre les deux plaques est le vide, on peut relier la capacité aux dimensions L et S du condensateur par :

$$C = \epsilon_0 \frac{S}{L}$$

ϵ_0 est la permittivité électrique du vide, constante universelle = $8.854 \cdot 10^{-12}$ (F/m).

ϵ_0 – permittivity of vacuum

Si les plaques sont séparées par un matériau isolant, on peut écrire :

$$C = \epsilon \frac{S}{L}$$

où ϵ est la permittivité du diélectrique qui sera supérieure à ϵ_0 .

La permittivité électrique ϵ peut être exprimée en fonction de l'induction électrique :

$$\mathbf{D_e} = \varepsilon \times \mathbf{E} \text{ (N/V/m)}$$

For a dielectric material, $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$

On préfère décrire le comportement du matériau par sa constante diélectrique ε_r ou permittivité électrique relative :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

Tableau 3 : Résistivité ρ et conductivités σ de quelques Matériaux à 25°C

Matériaux	Matériaux	ρ ($\Omega \cdot m$)	σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
métaux	Ag	$1,61 \cdot 10^{-8}$	$6,21 \cdot 10^7$
	Cu	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$5,92 \cdot 10^7$
	Au	$2,26 \cdot 10^{-8}$	$4,44 \cdot 10^7$
	Al	$2,83 \cdot 10^{-8}$	$3,53 \cdot 10^7$
	Ni	$7,24 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^7$
	Hg	$9,58 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^6$
Semi-conducteurs	Ge	0,47	2,1
	Si	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-4}$
isolants	Diamant	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{-14}$
	Quartz	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{-15}$
	Mica	$9 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{-15}$

Chapitre 7 : Les propriétés thermiques des Matériaux

29 Généralités

Les propriétés thermiques des matériaux sont des grandeurs qui caractérisent le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à une variation de température. La connaissance de ces propriétés permet de modéliser les transferts thermiques dans des systèmes complexes et de prédire leurs comportements thermiques. Ces propriétés comprennent entre autres la conductivité thermique, la diffusivité, la capacité thermique, la dilatation thermique et les contraintes thermiques.

Il est important de bien distinguer ces deux grandeurs: chaleur et température.

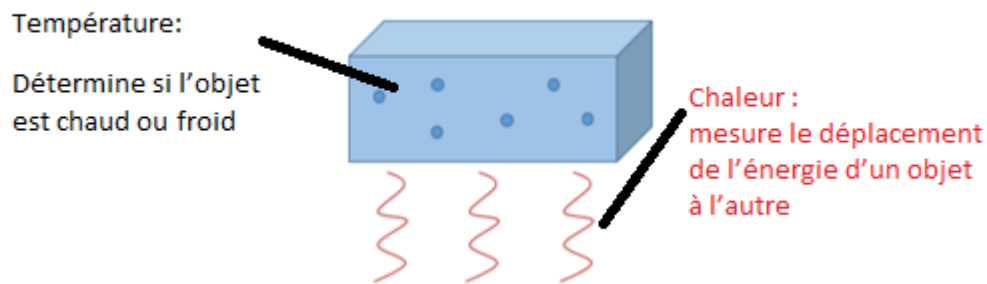


Figure 19 : Chaleur et température

29.1 La chaleur

C'est une grandeur physique constituant une des formes de l'énergie, qui se transmet par conduction par convection et par rayonnement et qui a pour effet de dilater, fondre, volatiliser, ...et d'élever la température. La chaleur s'écoule toujours du milieu le plus chaud vers le milieu le plus froid

Unité: J (joule)

1 cal = 4,18 J

La calorimétrie est la mesure des quantités de chaleur Q

29.2 La température

C'est une grandeur physique caractérisant de façon objective la sensation de chaleur (ou de froid), laissée par le contact d'un corps. La température détermine si l'objet est chaud ou froid. Par conséquent, on peut dire que la température exprime l'énergie interne d'un système.

Unité : K (Kelvin)

°C (degré Celsius)

En résumé, la différence principale entre la chaleur et la température réside dans le fait que la chaleur traite l'énergie thermique (macroscopique) échangée par un corps (matériau) avec un autre, alors que la température est plus liée à l'énergie cinétique moléculaire (microscopique) de ce matériau.

Exemple 1 : explosion de la Navette spatiale en 1986 survenue lors du décollage dû principalement au froid qui a endommagé le joint utilisé pour assurer l'étanchéité.

Exemple 2 : explosion de la navette Columbia en 2003 à cause des vibrations un morceau est tombé et a endommagé une pièce responsable de l'isolation thermique donc lors de l'entrée de la navette dans l'atmosphère il y a eu échauffement excessive dû à la perte de ce panneau d'isolation thermique et par conséquent échauffement de navette et son explosion.

A quoi sert la température ? C'est la question qu'on se pose le plus souvent, parmi des milliers de réponses je dirais que c'est une mesure de l'état d'excitation de la matière c'est-à-dire de l'état vibrationnel des matériaux.

Ces vibrations des atomes et des molécules vont changer d'une part :

- Les propriétés physiques
- Les propriétés mécaniques
- Et également les dimensions (masse spécifique)

- Solide

(peu d'agitation
les atomes vibrent
sur leur position)

liquide

Plus d'agitation les
Atomes vibrent plus de
désordre T augmente

gaz

Agitation importante les
atomes sont éloignés les
uns des autres)

30 Capacité thermique massique ou (chaleur massique ou chaleur spécifique).

30.1 Définition

La capacité thermique massique d'un échantillon est numériquement égale à la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse cet échantillon pour élever sa température de un degré.

Cette grandeur est en général mesurée à pression constante et on la note: C (anciennement Cp pour chaleur spécifique).

On l'exprime généralement en : $\text{J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ ou $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

(anciennement cal/g.°C) La chaleur spécifique C_p d'un matériau à pression constante est définie comme la quantité spécifique de la chaleur nécessaire pour augmenter sa température de 1K soit :

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \quad \text{capacité calorifique spécifique molaire (J/mol.K)}$$

$$C_p = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad \text{capacité calorifique spécifique massique (J/Kg.K)}$$

On peut écrire la formule fondamentale de la calorimétrie (formule qui s'appliquera dans tous les problèmes de calorimétrie):

$$Q = m C \Delta T$$

C : capacité

c : chaleur massique

Echauffement : $Q = m C (T_2 - T_1)$ L'élévation de la température T_1 à la température T_2 $\Delta T = T_2 - T_1$	Refroidissement : $Q = m C (T_1 - T_2)$ Refroidissement de la température T_1 à la température T_2 $\Delta T = T_1 - T_2$
--	---

30.2 Chaleur Latente

La chaleur latente d'un matériau à une pression constante est la quantité de chaleur nécessaire pour changer 1g d'un solide en un liquide sans changement de température :

Phase solide → Phase liquide L_f

Phase liquide → Phase gaz L_v

lorsque l'échange de chaleur est dû à un changement d'état physique :

$$Q = mL$$

L : chaleur latente

31 Les différents modes de transfert de chaleur

La chaleur est une sorte d'énergie qui voyage de trois manières différentes : conduction, convection et rayonnement. La figure 3 met en évidence les trois modes de transfert de chaleur.

Les différents modes du transfert thermique

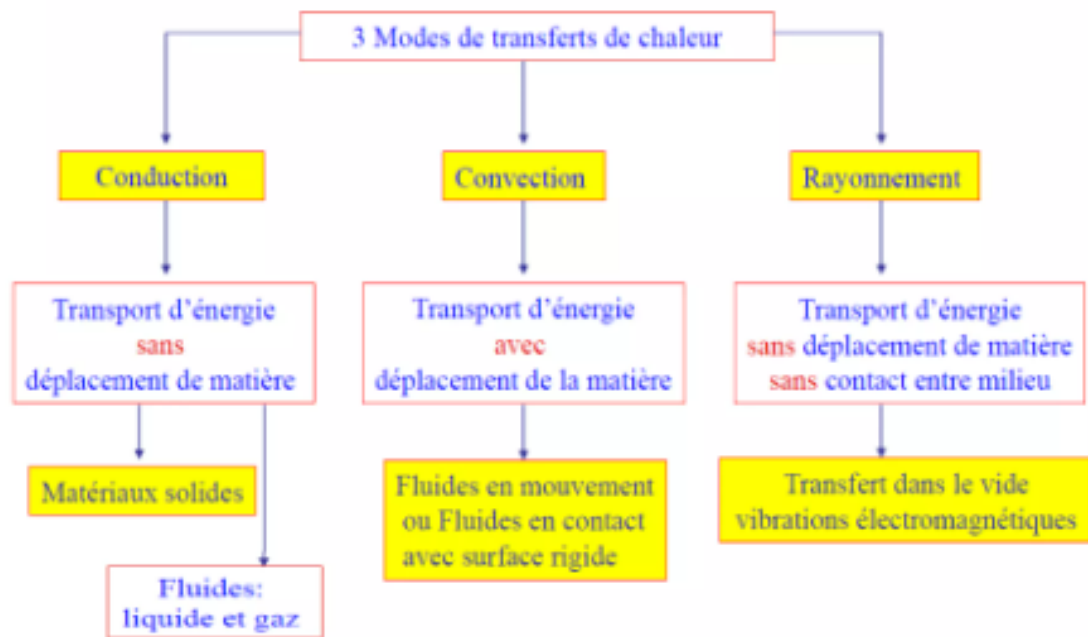
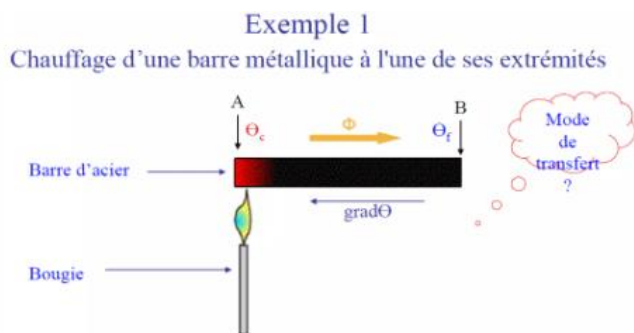
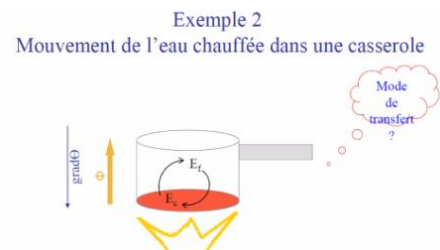


Figure 20: Les différents modes du transfert thermique



transfert de chaleur par conduction

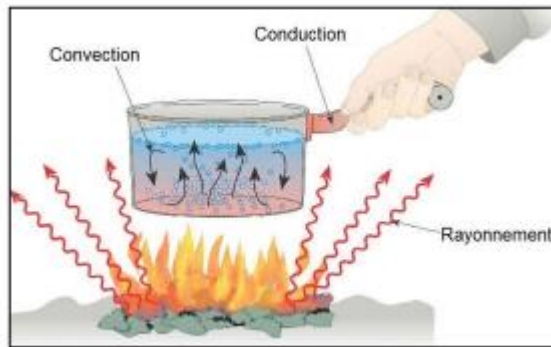


transfert de chaleur par convection

Exemple 3
Cuisson d'un poulet à l'aide d'une micro-onde



transfert de chaleur par rayonnement



Transfert de chaleur par les 3 modes rayonnement

32 Loi de Fourier : principe

32.1 Définition

La loi de Fourier (1807) décrit le phénomène de conductivité thermique, c'est-à-dire la description de la diffusion de la chaleur à travers un matériau solide. Fourier a découvert que le flux de chaleur qui traverse un matériau d'une face A à une face B est toujours proportionnel à l'écart de température entre les 2 faces :

- Si le matériau a une température homogène (pas d'écart de température), il n'y a pas de flux de chaleur.
- Si en revanche le matériau est soumis à une différence de température, on dit alors que « le système est en état de déséquilibre ». Un flux de chaleur va alors se créer, du plus chaud vers le plus froid, tendant à uniformiser la température. Et ce flux est proportionnel à cette différence de température.

32.2 L'équation de diffusion de la chaleur

32.2.1 1^{ère} loi de Fourier

$$\phi = - \lambda \frac{\partial T}{\partial Z} [\text{W/m}^2]$$

Lorsqu'on chauffe le matériau on augmente l'agitation vibrationnelle, lors de l'écoulement de la chaleur (propagation de l'agitation thermique des endroits les plus excités aux endroits les moins excités :

$$\phi = - \lambda \frac{\Delta T}{\Delta Z} \quad (\phi : \text{flux thermique})$$

ΔZ : gradient thermique (unité de surface) en m)

ΔT en K

le signe (-) : principe de la thermodynamique ça veut dire qu'on propage l'agitation plutôt qu'on ordonne.

λ : conductibilité thermique du matériau [W/m.K]

Les matériaux possèdent des conductibilités thermiques très variant 0,025-2000 W/m.K

Allant du matériau le plus isolant l'air $\lambda = 0,025$ W/m.K , le cuivre : $\lambda = 400$ W/m.K.

Le matériau le plus conducteur est le diamant $\lambda = 2000$ W/m.K.

32.2.2^{ème} loi de Fourier

Après chauffage du matériau on augmente l'agitation vibrationnelle, le flux thermique sortant est inférieur au flux thermique rentrant on obtient la 2^{ème} loi de Fourier :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$$

a : diffusivité thermique dans S.I. en m²/s

$C_p = \frac{3R}{M}$ (R : constante des gaz parfait et M : masse Molaire)

le nombre de Fourier est donné par la relation : $F_0 = \frac{at}{L^2}$

- Si $F_0 \ll 1$ il y a très peu de diffusion thermique sur la profondeur L pendant le temps t.
- Si $F_0 \gg 1$ l'épaisseur L peut être considéré comme ayant une température uniforme
- Si $F_0 = 1$ cela permet de trouver le temps(t) nécessaire pour diffuser appréciablement sur une profondeur L, ou inversement de trouver la profondeur L de diffusion thermique pour un temps $t = \frac{L^2}{a}$

32.3 Effusivité thermique

L'effusivité thermique d'un matériau est sa capacité à échanger de l'énergie thermique avec son environnement. Elle est donnée par la formule :

$$b = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot c}$$

Son unité est (J/K/m³). (m²/s) Sa valeur permet de quantifier l'aptitude d'un matériau à changer de température (plus ou moins rapidement) lorsqu'il reçoit un apport d'énergie thermique distribué de manière non uniforme.

Si la valeur de l'effusivité est élevée, le matériau absorbe rapidement beaucoup d'énergie sans se réchauffer notablement en surface (métal, pierre, faïence...). A l'inverse une valeur de l'effusivité faible indique que le matériau se réchauffe rapidement en surface en absorbant peu de chaleur (isolant, bois...).

32.4 La dilatation thermique (α)

La dilatation thermique est un phénomène engendré par une variation de température. Au niveau microscopique, les atomes qui constituent la matière s'écartent ou se rapprochent en fonction de la température. La valeur de la dilatation est fonction de la différence de température, de la longueur caractéristique et de la nature du matériau.

Si on s'intéresse à la dilatation d'un solide dans une seule dimension, la variation de longueur d'une barre subissant un changement de température par exemple, on parle de dilatation thermique linéique. Dans ce cas, la variation de longueur ΔL , exprimée en mètre, est donnée par la relation suivante :

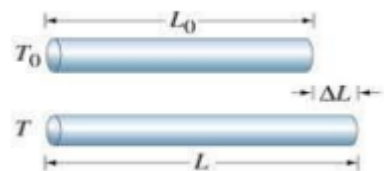


Figure 21 : dilatation linéaire

Le coefficient de dilatation thermique linéaire α (K^{-1}) représente la variation relative de longueur $\frac{L-L_0}{L_0}$ produite par une variation de température de 1 K, telle que :

$$\frac{L-L_0}{L_0} = \alpha \Delta T \Rightarrow L = L_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

α le coefficient de dilatation thermique linéique, exprimé en K^{-1} .

L_0 , la longueur initiale, exprimée en m .

ΔT , la différence de température, exprimée en K .

33 Transmission de chaleur par conduction

33.1 Le flux thermique

Le flux thermique correspond à la puissance thermique moyenne. Il est défini par la relation :

$$\varphi = \frac{\lambda}{e} \cdot S \cdot (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}})$$

ϕ : flux thermique à travers une paroi en W

λ : conductivité thermique du matériau en Watt par mètre et par Kelvin (ou °C)

e : épaisseur du mur en m

S : surface de la paroi en m²

T_{int} : température la plus haute en Kelvin ou °C

T_{ext} : température la plus basse en Kelvin ou °C

33.1.1 La densité du flux thermique

$$\Phi = \frac{\phi}{S} = \frac{\lambda}{e} (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \text{ (en W/m}^2\text{)}$$

le flux thermique surfacique correspond à la puissance thermique par unité de surface c à d par mètre-carré.

$$\phi = \frac{\lambda}{e} \cdot (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \text{ avec } S = 1\text{m}^2$$

ϕ : flux thermique surfacique à travers une paroi en W.m⁻² (W)

33.2 La conductivité thermique

La conductivité thermique λ d'un matériau homogène est la puissance dissipée à travers une surface de ce matériau d'aire 1 m² lorsque ses deux faces sont soumises à une différence de température de 1°C) et que son épaisseur est de 1m.

Elle s'exprime en Watts par mètre et par degré Celcius (ou Kelvin).

Plus λ est petit, plus le flux transmis est faible et plus l'isolation thermique est bonne.

33.3 La conductance thermique K

La conductance thermique de la paroi K ou coefficient thermique de transmission a pour expression

$$K = \frac{\lambda}{e} \qquad K : \text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

Ainsi le flux thermique a pour expression

$$\phi = K.S.(T_{\text{int}} - T_{\text{ext}})$$

Plus K est faible plus le flux thermique est faible et l'isolation de la paroi est bonne.

K caractérise l'importance des déperditions thermiques à travers la paroi.

33.4 La résistance thermique

Elle mesure la qualité d'isolation d'un matériau d'épaisseur e et de conductivité λ ; c-a-d la capacité du matériau à s'opposer au passage de la chaleur.

$$R = \frac{e}{\lambda \cdot S}$$

R en $K.W^{-1}$

e en m

λ en $W.m^{-1}.K^{-1}$

Information : En France, la réglementation impose $1 < R < 5$

Remarques :

a) λ est grand pour les bons conducteurs thermiques comme les métaux, et petit pour les mauvais conducteurs thermiques (les gaz par exemple)

b) Un mur est rarement composé d'un seul matériau, mais le plus souvent de matériaux différents. Comment calculer la résistance thermique totale ?

Surfaces planes en série

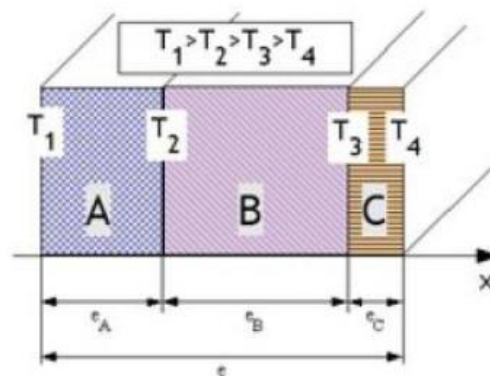


Schéma 3: Résistance en série

la résistance thermique d'un mur composé est (simplement) égale à la somme des résistances thermiques des différents constituants.

$R(\text{mur}) = R_1 + R_2 + R_3 + \dots$

$$R_{\text{tot}} = \left(\frac{e_A}{\lambda_A S} + \frac{e_B}{\lambda_B S} + \frac{e_C}{\lambda_C S} \right)$$

Surfaces planes en parallèle

$$\frac{1}{R_{th}} = \frac{1}{\frac{e_A}{\lambda_A S_A}} + \frac{1}{\frac{e_B}{\lambda_B S_B}} + \frac{1}{\frac{e_C}{\lambda_C S_C}}$$

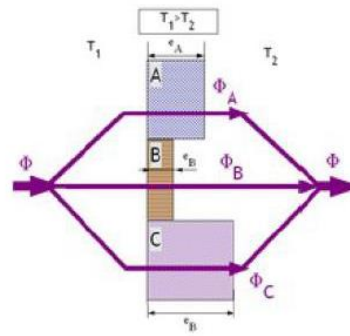


Schéma 4: Résistance en parallèle

34 Transmission de chaleur par convection

La loi fondamentale de la convection est la loi d'Isaac Newton (1643-1727), traduite par la relation expérimentale de flux de chaleur échangé par convection entre un fluide et une paroi solide.

34.1 Expression du flux thermique

Le flux thermique a pour expression :

$$\phi = h.S.(T_{int} - T_{ext})$$

$$h = K_{fluide}/\delta$$

δ : représente l'épaisseur d'un film mince du fluide adhérent à la paroi solide;

K_{fluide} : la conductivité thermique du fluide

34.2 Résistance thermique superficielle

$$R = \frac{1}{h}$$

Unité : $m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$

h : représente le coefficient du transfert de chaleur par convection ; $[W/m^2 \cdot K]$ ou $[kcal/h.m^2 \cdot C]$

35 Transmission de chaleur par conduction, convection et rayonnement

Dans ce type de cas on utilise la résistance thermique globale par m^2 de la paroi et **K le coefficient de transmission thermique global** de la paroi,

Chapitre 8 : Les propriétés magnétiques des matériaux

Introduction

Le **magnétisme** est un phénomène physique, par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un objet sur un autre, ou avec des charges électriques en mouvement. Ces objets, dits magnétisables, sont susceptibles de réagir au champ magnétique par une réaction d'orientation et/ou de déplacement dépendante de la force et de l'orientation. Cette force s'effectue par l'intermédiaire du champ magnétique, et est produite par des charges en mouvement ou des aimants. Comme c'est souvent le cas, on a su utiliser ce phénomène bien avant d'en élucider le mécanisme ; le développement historique de la boussole a précédé de plusieurs siècles la description mathématique des forces responsables de l'alignement de l'aiguille aimantée avec les lignes du champ magnétique créé par le noyau de fer du globe terrestre. Les développements scientifiques et techniques du XIX^e siècle ont permis d'établir les lois exprimant les liens entre les courants électriques et les forces magnétiques et de comprendre que le magnétisme est le plus souvent la conséquence des mouvements des charges électriques.

36 Propriétés du magnétisme

Le magnétisme est un phénomène créé par des électrons en mouvement autour d'un noyau atomique et qui tournent sur eux-mêmes avec un angle de rotation (spinale).

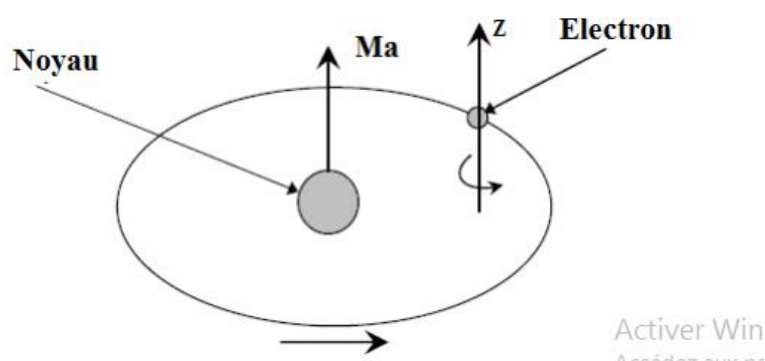


Figure 22 : Mouvement de rotation de l'électron autour du noyau (modèle de Bohr)

37 Origine atomique du comportement magnétique

On peut assimiler la circulation des électrons sur les orbitales atomiques à un courant électrique tournant en boucle. Ce mouvement génère un moment magnétique perpendiculaire au plan de l'orbitale. De même, un électron qui tourne sur lui-même génère un moment magnétique, qui est toujours le même en intensité mais affecté d'un signe + ou – selon le sens de rotation.

Si toutes les couches électroniques d'un atome sont remplies, la somme de ces courants est nulle et cet atome n'aura aucun moment magnétique résultant. Il sera insensible à un champ magnétique externe et fera partie des matériaux diamagnétiques.

C'est le cas des gaz rares, du carbone diamant ou du magnésium.

Seuls les atomes dont les couches sont incomplètes possèdent un moment magnétique.

Moment magnétique orbital	Moment magnétique de spin
Noté $\vec{m}_L$, il est dû à la rotation de l'électron autour du noyau.	Noté $\vec{m}_s$, il est dû à la rotation de l'électron autour de lui-même.

Le moment magnétique atomique est le moment résultant :

$$\vec{m}_{mag} = \vec{m}_L + \vec{m}_s$$

38 Notions de magnétisme

Un solénoïde (enroulement cylindrique) parcouru par un courant d'intensité I crée un champ magnétique noté $\vec{B}_0$. Si, au sein de ce solénoïde on place un matériau, on constate une modification du module du vecteur champ magnétique qu'on notera désormais $\vec{B}$.

Remarque : dans certains ouvrages anciens ou certains livres techniques $\vec{B}$ est nommé *vecteur induction magnétique*

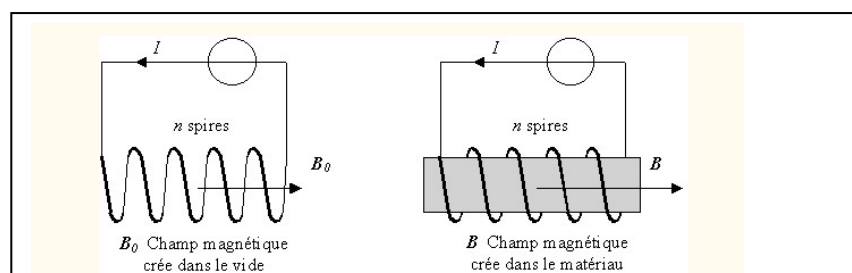


Schéma 5: Induction magnétique

$$H = \frac{N \times I}{L} \text{ (A/m)}$$

N : nombre de boucle ou spire.

I : intensité du courant qui traverse la bobine

L : longueur de la bobine.

à l'intérieur de la bobine on place un morceau de matière ses constituants sont assimilables à de petits aimants avec leurs champ propre qu'on appelle moment magnétique (A/m^2).

Le moment magnétique est exprimé par l'aimantation M (A/m) c'est le champ que crée le matériau à cause de l'excitation :

$$\mathbf{M} = (\mu_r - 1) \times \mathbf{H}$$

μ_r : perméabilité magnétique relative du milieu

Plus μ_r est grand plus l'aimantation est importante.

39 Induction magnétique et susceptibilité magnétique

On place un barreau métallique dans le solénoïde parcouru par un courant. Il est donc soumis à un champ magnétique extérieur $B_0 = \mu_0 H$.

H est l'excitation magnétique en $A.m^{-1}$

On mesure alors un champ magnétique résultant $B = \mu H = \mu \frac{B_0}{\mu_0}$

$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$ où μ_r est la perméabilité magnétique relative.

$$B = \mu_r B_0$$

Pour évaluer la réaction d'un matériau (mesurée par B) à l'application d'un champ magnétique exciteur H , on la compare à la réaction du vide à l'application du même champ. Dans ce cas, l'induction magnétique est égale à la somme de l'induction magnétique du vide $\mu_0 H$ et de l'aimantation du matériau $\mu_0 M$:

$$B = \mu_0 (H + M)$$

B : l'induction magnétique (Tesla)

M : le moment magnétique macroscopique m par unité de volume V (ou la magnétisation)

m : moment magnétique (Am^2)

La relation est valable en tout point de l'espace, c'est-à-dire dans la matière et aussi à l'extérieur où l'aimantation M est nulle. Si l'aimantation et le champ magnétique ont la même direction, il existe un coefficient de proportionnalité entre ces deux grandeurs appelé susceptibilité magnétique χ ainsi qu'une perméabilité μ . Les propriétés magnétiques des matériaux peuvent être classées selon la susceptibilité magnétique χ définie par la relation :

$$M = M_0 + \chi \cdot H$$

$$B = \mu_0 H_0 (1 + \chi) = \mu_0 \mu_r H_0$$

H_0 : le champ appliqué (supposé petit) (A/m)

M_0 : la magnétisation (aimantation) spontanée en absence d'un champ appliqué (A/m).

χ : la susceptibilité magnétique (généralement matrice 3x3).

μ_0 : perméabilité du vide vaut $4\pi \cdot 10^{-7}$

Une autre approche consiste à introduire M , aimantation :

$$\mathbf{M} = \chi \times \mathbf{H}$$

μ : Perméabilité magnétique du milieu

χ : c'est la susceptibilité magnétique du matériau

$$\chi = \frac{M}{H}$$

On détermine généralement la susceptibilité magnétique et le moment magnétique, il existe 3 types de susceptibilité magnétiques :

 **la susceptibilité magnétique massique** : $\chi_g = \frac{K}{d}$

K : constante de susceptibilité par unité de volume

d : densité

 **la susceptibilité magnétique atomique** : $\chi_a = \chi_g \times A$

χ_g : la susceptibilité massique

A : la masse atomique

 **la susceptibilité magnétique molaire** : $\chi_M = \chi_g \times M$

χ_g : la susceptibilité massique

M : la masse molaire

40 Les différentes formes de magnétisme

Le signe et la magnitude de χ séparent les matériaux en différentes classes :

40.1 Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière, qui provient de l'interaction des moments magnétiques orbitaux des électrons avec le champ magnétique. Dans le cas d'un matériau diamagnétique, l'aimantation est nulle si le champ imposé est nul. χ_{Dia} est indépendante de la température et du champ appliqué. Elle est toujours négative, et de l'ordre de -10^{-6} à -10^{-5} .

Exemple : Ag, Cu (les supraconducteurs : diamagnétique parfait, $M = -H$, $\chi = -1$, $B = 0$)

40.2 Le paramagnétisme

Hors de la présence d'un champ magnétique, les électrons célibataires s'orientent dans le désordre. En présence d'un champ magnétique, ils s'orientent tous dans le sens du champ et par conséquent le renforce. Le paramagnétisme est donc moins fort quand la température augmente. La susceptibilité paramagnétique χ_{par} est positive et modérée (10^{-5} – 10^{-2}). En l'absence d'interaction entre les spins et de contribution orbitale, un composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T}$$

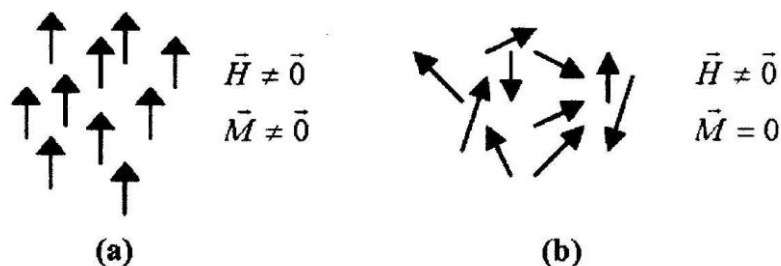


Figure 23 : Moment magnétique d'un matériau paramagnétique.

(a) A basse température

(b) A haute température

Exemple : Aluminium, Platine, Manganèse

40.3 Le ferromagnétisme

Certains matériaux présentent malgré tout, en dessous d'une certaine température, une aimantation spontanée en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Un tel comportement suggère un arrangement régulier des spins électroniques et des moments magnétiques. Cet arrangement peut être simplement décrit par un alignement parallèle de ces spins dans une même direction généré par des interactions dites alors ferromagnétiques. La susceptibilité paramagnétique χ est positive et élevée 10^6 .

Exemple : Fe, Ni, Co, Fe_3O_4 (magnétite), certains alliages (aciers ferro-Nickel).

40.4 L'antiferromagnétisme

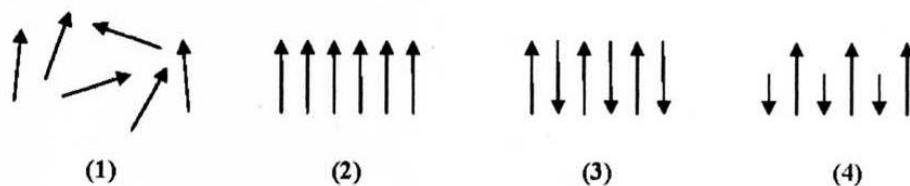
Bien entendu, la nature des interactions entre les centres métalliques peut varier au sein du matériau en fonction de nombreux paramètres (ligands, géométrie, lacunes...). L'alignement parallèle des spins n'est alors pas forcément assuré. Ainsi, les interactions dites

antiferromagnétiques, les plus courantes, tendent à aligner les moments magnétiques de façon antiparallèle les uns par rapport aux autres. Lorsque toutes les espèces impliquées dans ces interactions portent le même moment magnétique, aucune aimantation spontanée n'est alors observée.

40.5 Le ferrimagnétisme

Comme dans le cas du ferromagnétisme, ce type de matériau présente une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique et en dessous d'une température critique T_c . Cependant, les matériaux ferrimagnétiques diffèrent des ferromagnétiques par le fait que les interactions sont antiferromagnétiques mais impliquent au moins deux espèces ayant des moments de spin différents. En effet, dans ce cas un moment magnétique résultant non nul est obtenu.

les différentes situations que nous venons de décrire se résument ainsi :



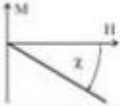
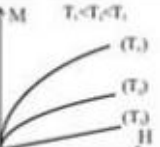
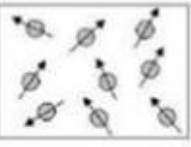
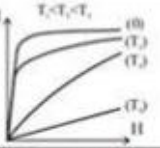
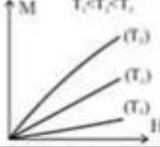
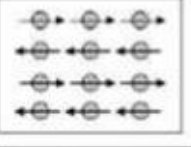
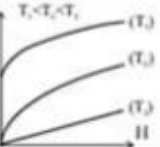
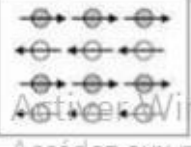
- (1) Comportement paramagnétique : aucun ordre.
- (2) Interactions de type ferromagnétique au sein d'un composé à une température inférieure à la température de Curie : orientation parallèle des spins.
- (3) Interactions de type antiferromagnétique au sein d'un composé à une température inférieure à la température de Néel : orientation antiparallèle des spins avec compensation de spin.
- (4) Interactions de type ferrimagnétique au sein d'un composé à une température inférieure à la température de Curie : orientation antiparallèle des spins sans compensation de spin.
- (5)

40.6 La loi de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

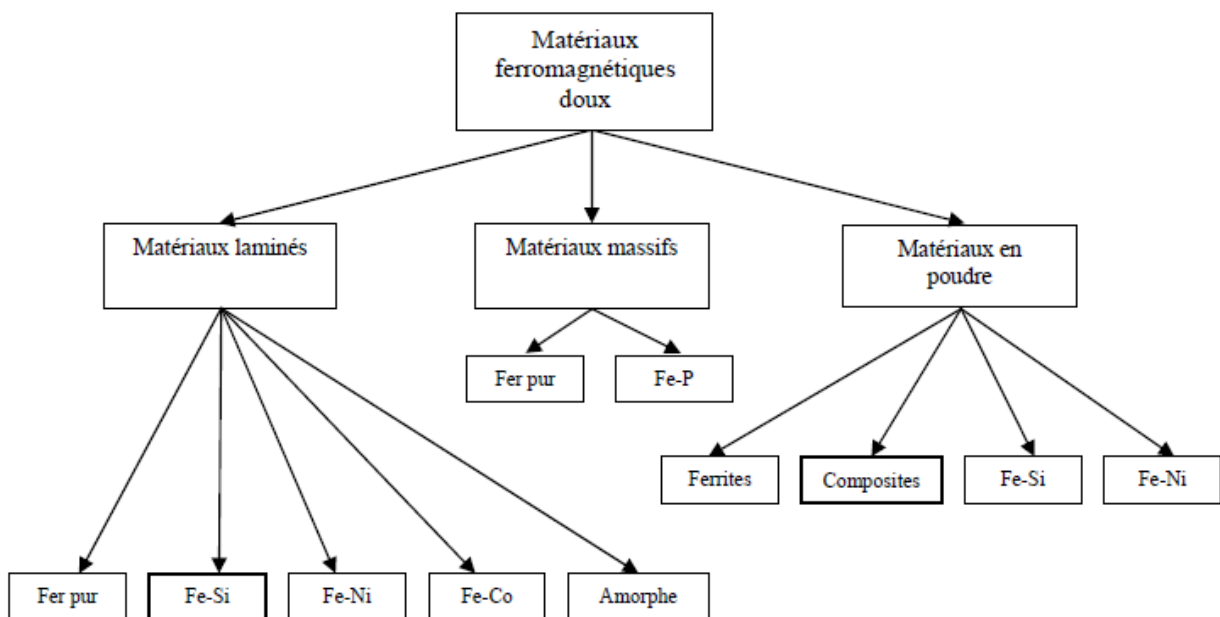
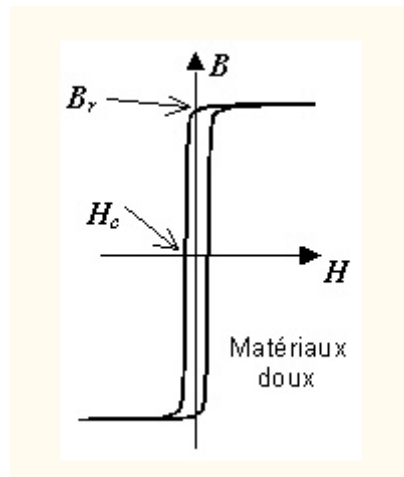
La mesure de θ (constante de Weiss) permet de faire la distinction entre les matériaux paramagnétiques ($\theta = 0$), ferromagnétiques ($\theta > 0$) et antiferromagnétiques ($\theta < 0$).

Tableau 4 :Propriétés des différents modes de magnétisme

Type	Susceptibilité χ	χ en fonction de la température	Aimantation M en fonction de champ H	Arrangements des spins et des moments
Diamagnétique	$\sim -10^{-6}$	Indépendant		
Paramagnétique	$\sim +10^{-3}$	$\chi = C/T$ (loi de Curie) $\chi = C / (T - T_c)$ (loi de Curie -Weiss)		
Ferromagnétique	Très grand et positif	$\chi \rightarrow \infty$		
Antiferromagnétique	Petit et positif	$\chi \propto 1/T$		
Ferrimagnétique	Grand et positif	$\chi \rightarrow \infty$		

41 Matériaux magnétiques doux

Ce sont généralement des matériaux doux mécaniquement. Ces matériaux ont des cycles particulièrement étroits : l'excitation coercitive ne dépasse pas 100 A. m^{-1} . Ils possèdent une grande perméabilité. Les matériaux magnétiques doux sont utilisés pour réaliser des électroaimants (leur aimantation doit pouvoir aisément être annulée) ou des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif (machines électriques, transformateurs). Bien que le fer (Fe) est un matériau ferromagnétique, il n'est jamais utilisé seul pour la construction des circuits magnétiques des machines électriques, la plupart du temps, il est associé avec d'autres éléments tels que le Nickel (Ni) Aluminium (Al) et le silicium (Si).



42 Matériaux magnétiques durs

Contrairement aux qui ont précédé, les cycles sont extrêmement larges : plusieurs centaines de $\text{kA} \cdot \text{m}^1$

L'application de ces matériaux est la réalisation d'[aimants](#) permanents de très forte puissance. Les ferrofluides sont des suspensions de particules aimantées de taille micronique dans un liquide. Ces liquides réagissent à un champ magnétique extérieur (par exemple, leur surface se hérissé de pointes).

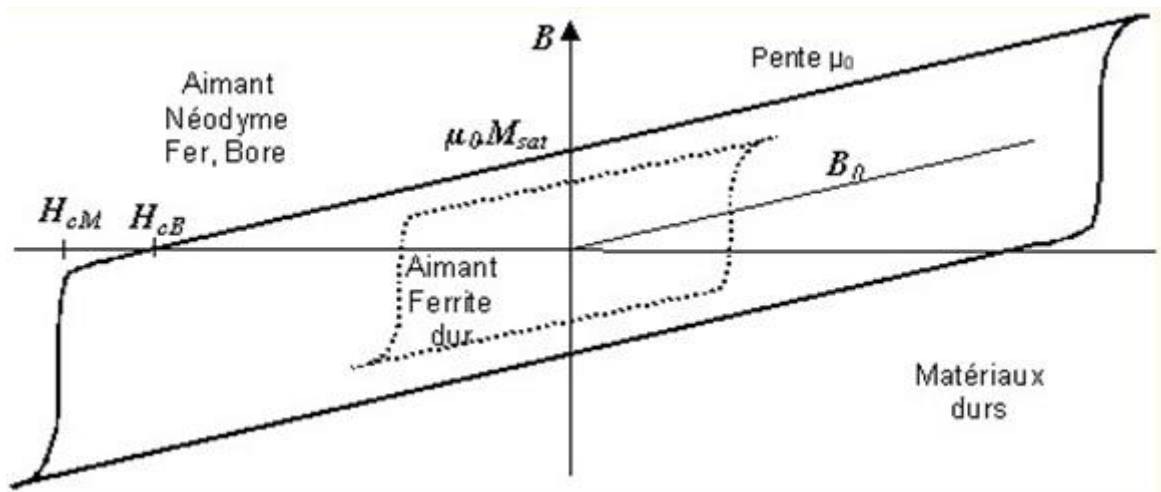


Figure 24 : large hystérèse

43 Application des matériaux magnétiques

Le magnétisme occupe depuis fort longtemps une place centrale en électrotechnique, mais le champ de ses applications s'est considérablement diversifié avec le développement de l'électronique, de l'industrie des capteurs, de l'informatique et des moyens d'enregistrement modernes, etc. Cette branche d'activités est en plein essor, ainsi qu'en témoignent les exemples qui suivent.

44 Enregistrement magnétique

Compte tenu de l'importance croissante de l'audiovisuel et de l'informatique, l'enregistrement est un domaine en pleine expansion. Que ce soit pour les mémoires de masse en informatique ou pour l'enregistrement audio et vidéo, les supports magnétiques (bandes et disques) se prêtent remarquablement bien au stockage permanent de grandes quantités d'information en raison de leurs larges capacités.

Exemple : les disques durs, la bande magnétique

- **Domaine médical** : IRM, magnétoencéphalographie
- **Domaine du transport** : train à sustentation magnétique, freinage magnétique
- **Domaine électrotechnique** : les transformateurs.
- **Les machines électriques** : les moteurs électriques.

Chapitre 9 : les propriétés optiques des matériaux

Introduction

La connaissance des propriétés optiques est très importante dans diverses applications industrielles et scientifiques dans le domaine de l'énergie (panneaux photovoltaïques, réfrigérants passifs...), de la production de lumière (diodes blanches, lasers...), de l'électronique (composants, microprocesseurs...). Lors de la sélection des matériaux pour les dispositifs de mesure de la température sans contact, les méthodes de transfert de chaleur, la technologie laser, etc., une connaissance complète des propriétés optiques des matériaux est nécessaire pour un fonctionnement efficace.

Les propriétés optiques varient d'un type de matériau à l'autre en raison de différences dans les caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques.

Les propriétés optiques varient d'un type de matériau à l'autre en raison de différences dans les caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques.

45 Définition

L'optique se limite à l'étude du domaine visible, on se focalisera principalement sur la lumière.

Lorsqu'une onde lumineuse électromagnétique se déplace d'un milieu à un autre, l'intensité de l'onde lumineuse est égale à la somme de l'intensité des ondes lumineuses transmises, absorbées et réfléchies.

Les bases de l'optique : on peut schématiser l'arrivée d'un faisceau lumineux sur une surface en 3 parties :

- une 1^{ère} partie est réfléchi par le matériau en surface I_r
- une 2^{ème} partie traverse le matériau si celui-ci est transparent ou translucide
- une dernière partie est absorbée par le matériau

Mathématiquement, elle peut être représentée par l'expression suivante. $I_0 = I_r + I_t + I_a$ (**Figure 1**)

I_0 représente l'intensité de l'onde lumineuse incidente,

I_t représente l'intensité de l'onde transmise,

I_a représente l'intensité de l'onde lumineuse absorbée

I_r représente l'intensité de l'onde lumineuse réfléchi.

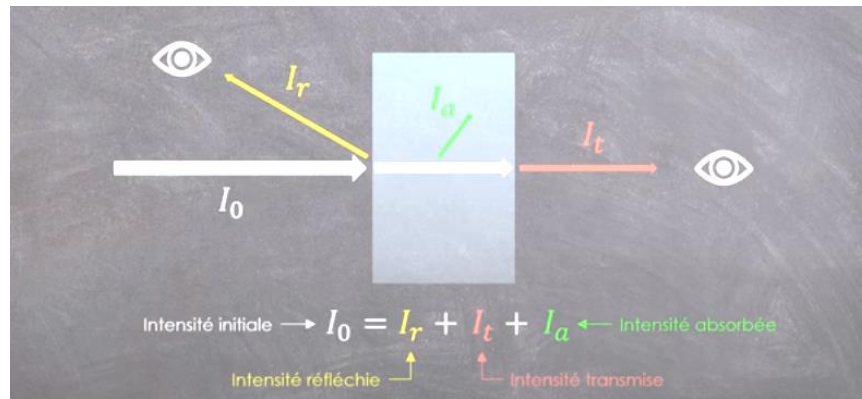


Figure 25 : les types de lumières sur la surface d'un matériau

46 Les Types de propriétés optiques des matériaux

Les matériaux présentent différentes propriétés optiques lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique.

46.1 La réflexion

Lorsqu'une onde lumineuse est incidente sur la surface polie du matériau, la lumière revient de la surface du matériau et c'est ce que l'on appelle la réflexion de la lumière

46.2 L'absorption

L'absorption est également une propriété optique très importante d'un matériau. Lorsqu'un faisceau de lumière est incident sur la surface d'un matériau, une partie du faisceau incident est absorbée par le matériau.

46.3 La réfraction

Chaque fois qu'un rayon lumineux passe d'un milieu à un autre, la lumière est courbée, ce qui signifie que la trajectoire du rayon lumineux incident change après l'interaction avec un autre milieu. Ce phénomène est appelé réfraction de la lumière, et cette propriété du matériau est appelée réfractivité. Cette propriété du matériau dépend de la valeur de l'indice de réfraction du matériau.

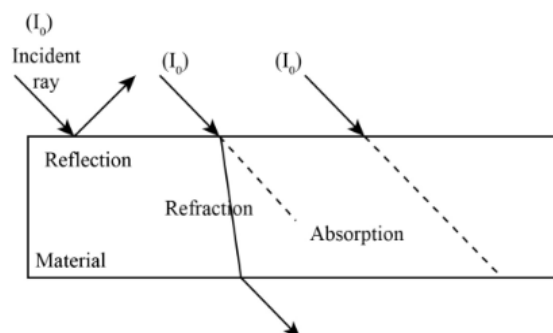


Figure 26 : représentation de la réfraction, l'absorption et la réflexion

46.4 Energie de gap

L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le « gap » (fossé, interstice en anglais, bande interdite en français). Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du solide (entre atomes voisins) et sont dans des états localisés

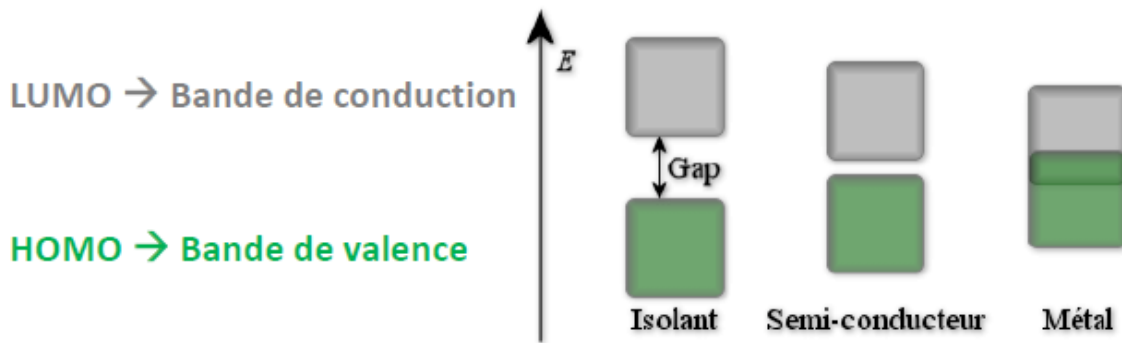


Figure 27 : les bandes Homo et Lumo

47 Les Lois de Snell-Descartes pour la réflexion

Le rayon lumineux est dit **incident** avant d'avoir rencontré la surface réfléchissante, il est dit **réfléchi** après.

Le point de rencontre du rayon incident et de la surface réfléchissante est appelé **point d'incidence**.

La droite perpendiculaire à la surface réfléchissante au point d'incidence est appelée **normale** (à la surface réfléchissante).

Le plan contenant le rayon incident et la normale à la surface réfléchissante au point d'incidence est dit **plan d'incidence**.

L'angle orienté θ_1 pris entre la normale au point d'incidence et le rayon incident est dit **angle d'incidence**.

L'angle orienté θ_2 pris entre la normale au point d'incidence et le rayon réfléchi est dit **angle de réflexion**.

Les angles θ_1 et θ_2 sont positifs si orientés dans le sens trigonométrique, négatifs sinon. Attention : certains auteurs utilisent d'autres conventions.

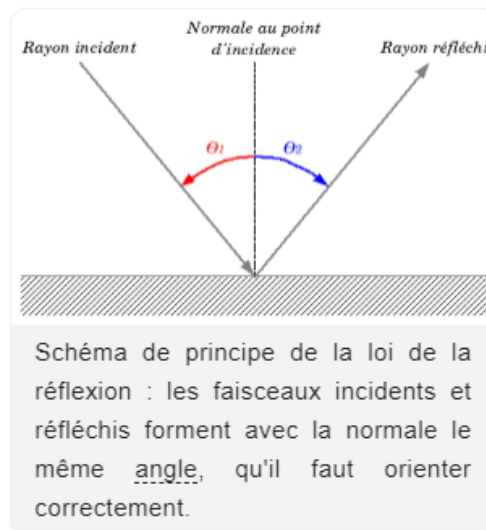


Schéma 6 : la réflexion

48 Les Lois de Snell-Descartes pour la réfraction

La **loi de Snell-Descartes de la réfraction** exprime le changement de direction d'un faisceau lumineux lors de la traversée d'une paroi, séparant deux milieux différents. Chaque milieu est caractérisé par sa capacité à "ralentir" la lumière, modélisée par son **indice de réfraction** n qui s'exprime sous la forme :

$$n = \frac{c}{v}$$

où v est la vitesse de la lumière dans ce milieu et c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Le rayon lumineux est dit **incident** avant d'avoir rencontré la surface réfractante (appelée "dioptre"), il est dit **réfracté** après.

Le point de rencontre du rayon incident et du dioptre est appelé **point d'incidence**.

Le plan contenant le rayon incident et la normale au dioptre, au point d'incidence est dit **plan d'incidence**.

L'angle orienté θ_1 pris entre la normale au point d'incidence et le rayon incident est dit **angle d'incidence**.

L'angle orienté θ_2 pris entre la normale au point d'incidence et le rayon réfracté est dit **angle de réfraction**.

Les angles θ_1 et θ_2 sont positifs si orientés dans le sens trigonométrique, négatifs sinon.

Soit n_1 l'indice de réfraction du milieu dans lequel se propage le rayon incident et n_2 celui du milieu dans lequel se propage le rayon réfracté.

La loi de la réfraction s'énonce ainsi :

le rayon réfracté est dans le plan d'incidence

la relation liant les indices de réfraction n_1 et n_2 de chacun des milieux et les angles incident θ_1 et réfracté θ_2 sont liés par la relation dite de **Snell-Descartes** :

$$n_1 \cdot \sin(\theta_1) = n_2 \cdot \sin(\theta_2)$$

Pour $n_1 > n_2$ (et respectivement $n_1 < n_2$) le rayon réfracté(ou incident) se rapproche plus rapidement du dioptré que le rayon incident(ou réfracté). Quand le rayon réfracté (ou incident) se retrouve mathématiquement sur le dioptré (sa limite) il y a alors réflexion totale.

Les lois empiriques de la réflexion et de la réfraction peuvent être interprétées par différents modèles : modèle ondulatoire de Huygens (principe de Huygens), modèle de moindre action de Fermat (Principe de Fermat), modèle de l'onde électromagnétique de Maxwell.

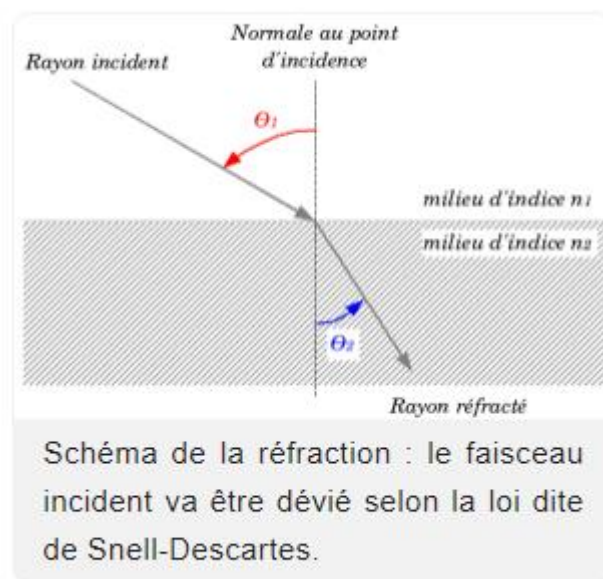


Schéma 7 : la réfraction

Tableau 5 : indices de réfraction de quelques matériaux

Matériau	Indice de réfraction (sans unité)
Vide	1,00
Air	1,0003
Glace	1,31
Eau	1,33
Ethanol	1,36
Huile végétale	1,47
Glycérine	1,47
Verre pyrex	1,47
Plexiglas	1,48
Verre crown	1,52
Verre de cristal	1,86
Diamant	2,42

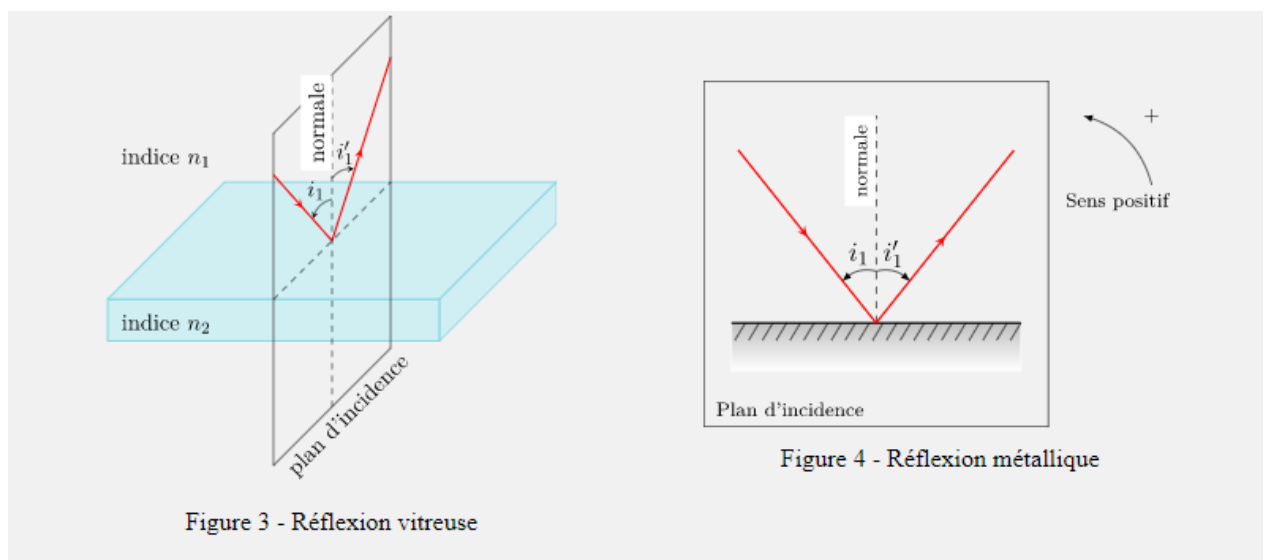


Figure 28 : réflexion vitreuse et métallique

Le facteur de réflexion est noté $\rho = \frac{\text{qtité de lumière réfléchie}}{\text{qtité de lumière reçu par la surface}}$

ρ est compris entre 0 et 1

Exemple :

Tableau 6 : facteur de réflexion de quelques matériaux

Matériau	Facteur de réflexion
Béton sombre	0,15 ou 15%
Brique	0,20
Vitre	0,08

Exemple :

Quel est l'indice de réfraction de la glycérine, sachant que la vitesse de la lumière dans ce milieu est $2,04 \times 10^8 \text{ m/s}$? En utilisant la formule, l'indice de réfraction peut être calculé:

$$n = \frac{c}{v} \Rightarrow n = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{2,04 \times 10^8 \text{ m/s}} = 1,47$$

L'indice de réfraction de la glycérine est donc 1,47 ce qui signifie que la lumière voyage 1,47 fois plus lentement dans la glycérine que dans le vide.

. Les Lois de la réfraction

1. Les rayons réfracté et incident appartiennent au même plan.
2. Les angles d'incidence i et de réfraction r vérifient la relation:

$$n_1 \times \sin i = n_2 \times \sin r$$

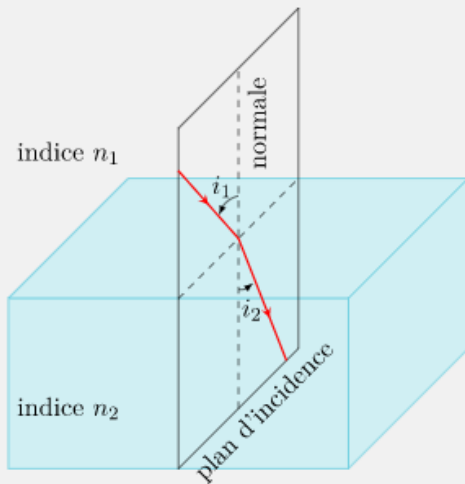


Figure 5 - Passage d'un milieu moins réfringent à un milieu plus réfringent : le rayon se rapproche de la normale

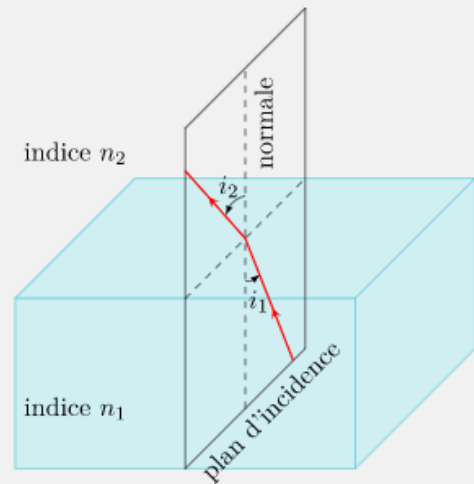


Figure 6 - Passage d'un milieu plus réfringent à un milieu moins réfringent : le rayon s'éloigne de la normale

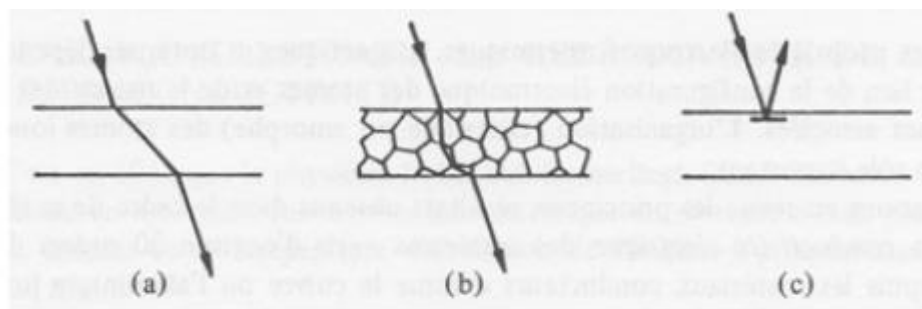
Figure 29 : passage de la lumière d'un milieu à un autre

Les matériaux qui absorbent et réfléchissent peu la lumière sont transparents.

Dans certains autres, la lumière est diffusée et atténuée : on les dit translucides.

Enfin, de nombreux matériaux sont opaques : ils réfléchissent ou absorbent la lumière et ne la transmettent pas du tout.

Toutes ces propriétés varient parfois beaucoup avec la longueur d'onde de la lumière.



a) solide transparent - b) solide translucide - c) solide opaque, brillant

Figure 30 : Effet de la lumière sur les différents types de matériaux

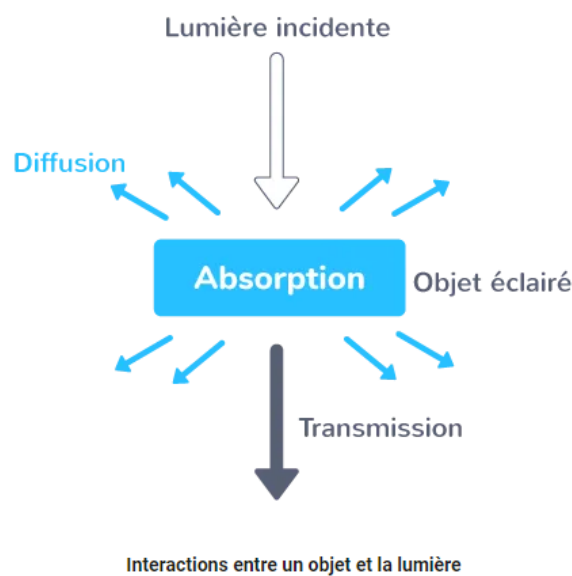
49 Origine des couleurs

49.1 Absorption, diffusion et Transmission

Lorsqu'un faisceau lumineux rencontre de la matière, trois types d'interaction sont possibles : l'absorption, la diffusion et la transmission :

Selon leur nature, les objets interagissent différemment avec la lumière. Lors de cette interaction, les phénomènes physiques mis en jeu sont :

- L'absorption : l'objet éclairé absorbe une partie de la lumière incidente.
- La diffusion : l'objet éclairé renvoie dans toutes les directions une partie de la lumière incidente.
- La transmission : l'objet éclairé est traversé par une partie de la lumière incidente



C'est la théorie des bandes qui explique ces phénomènes

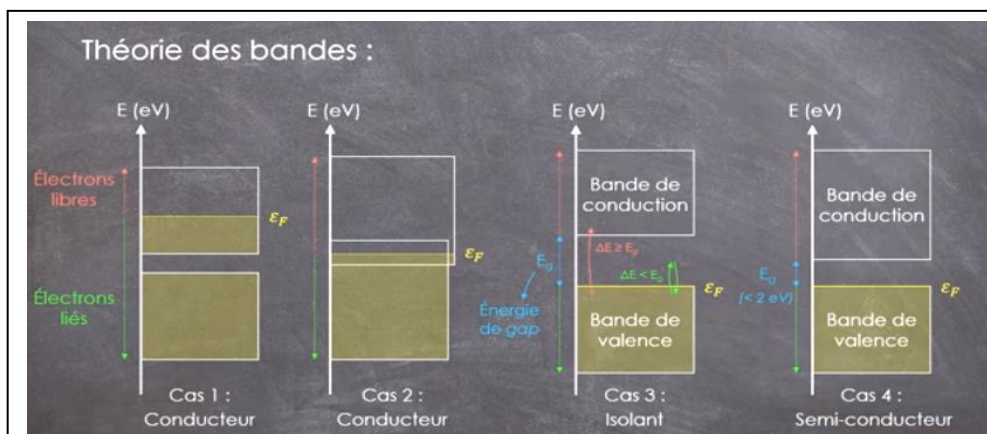


Figure 31 : théorie de bandes

La couleur est causée par l'interaction de la lumière avec le matériau. La couleur perçue est déterminée par les contributions relatives des photons ayant de différentes longueurs d'onde.

Les transitions électroniques demandent souvent l'absorption des photons de haute énergie dans la région UV, sans conséquence sur la couleur. Cependant, dans certains cas, l'excitation des électrons de valence par l'absorption de photons se fait dans la région visible, notamment:

- 1) Champ cristallin
- 2) Centre de couleur
- 3) Compounds organiques avec délocalisation d'électrons ou de charges

49.1.1 Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert permet d'établir une relation entre l'atténuation de la lumière et des propriétés du milieu que la lumière traverse. Elle est donnée par la relation suivante :

$$A = \epsilon.l.c$$

où ϵ est appelé coefficient d'absorbance (anciennement coefficient d'extinction molaire).

- l = longueur de la cuve (1 cm en général, avec une précision de 1 %)
- C = concentration de la solution

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T$$

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La couleur d'une solution colorée représente en fait la couleur complémentaire de la lumière qu'elle absorbe. En effet, la couleur d'une solution correspond aux radiations non absorbées par la solution. Cette couleur est dite complémentaire de la couleur absorbée. Par exemple, une solution qui absorbe l'orange aura une couleur bleu-vert. Une solution blanche absorbe alors une partie de la lumière. *Mais comment savoir de quelle couleur il s'agit ? Il faut utiliser un cercle chromatique pour connaître les correspondances.*

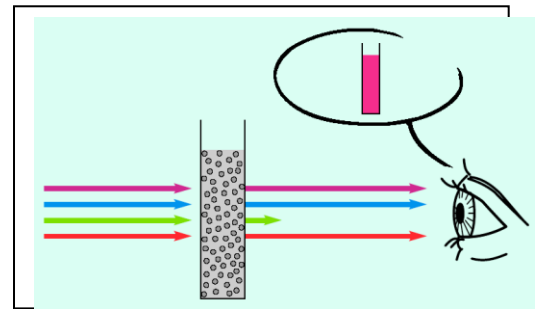
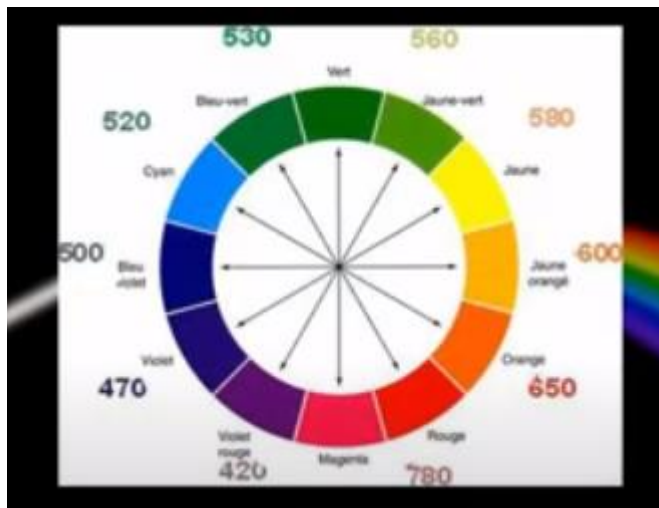
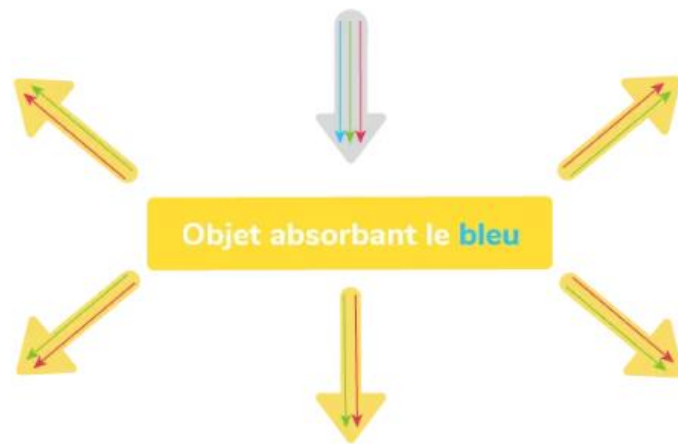


Figure 32 : Etoile polychromatique



Lumière diffusée de couleur **jaune**
car composée de **rouge** et de **vert**



Figure 33: Origine des couleurs de certaines pierres précieuses

50 Phosphorescence, Fluorescence

La phosphorescence et la fluorescence sont deux formes de photoluminescence, un phénomène où une substance absorbe de la lumière et la réémet. La différence principale réside dans le temps de l'émission lumineuse. La fluorescence est une émission immédiate de lumière, tandis que la phosphorescence est retardée, les atomes continuant à émettre de la lumière après que la source de lumière excitante a été coupée.

Ce sont deux phénomènes de la photoluminescences quasiment identiques

50.1 Photoluminescence

C'est le processus général où une substance absorbe de la lumière (photons) et émet de la lumière de longueur d'onde différente (plus faible en énergie).

50.2 Fluorescence

La lumière est émise immédiatement après l'absorption, comme le surligneur qui brille sous la lumière noire.

50.3 Phosphorescence

La lumière est émise après un certain délai, parfois plusieurs minutes ou heures, après l'arrêt de l'excitation, comme les stickers qui brillent dans le noir après avoir été exposés à la lumière.

51 Applications des propriétés optiques des matériaux

51.1 Applications concrètes de la fluorescence

Tissus: La fluorescence est utilisée dans les azurants optiques pour rendre les tissus plus lumineux, notamment les couleurs et les blancs.

Éclairage: Les tubes fluorescents sont utilisés pour l'éclairage industriel et domestique, transformant les rayons ultraviolets en lumière visible.

Détection et diagnostic: La fluorescence est utilisée dans la spectroscopie de fluorescence pour la détection de substances et en médecine pour le diagnostic de maladies, comme la rétinopathie diabétique.

Autres: La fluorescence est utilisée dans la lumière noire pour créer des ambiances spéciales et dans la minéralogie, la gemmologie, le marquage fluorescent, les colorants, les détecteurs biologiques, la détection des rayons cosmiques, les écrans fluorescents sous vide et les tubes cathodiques

51.2 Applications concrètes de la phosphorescence :

Signalisation d'urgence:

Panneaux de sortie de secours, marquages au sol pour faciliter l'évacuation en cas d'incendie ou de panne de courant.

Vêtements de sécurité:

Bandes réfléchissantes phosphorescentes pour augmenter la visibilité des travailleurs dans des conditions de faible luminosité.

Décoration:

Peintures phosphorescentes pour créer des motifs lumineux sur les murs, des étoiles pour chambres d'enfants, etc.

Jouets:

Jouets lumineux pour divertir les enfants, bracelets phosphorescents.

Équipements de protection individuelle:

Casques, gilets de sécurité, etc., pour assurer la visibilité des opérateurs dans des environnements dangereux.

Science et technologie:

Détecteurs de rayonnement, écrans d'affichage, capteurs optiques.

Biologie:

Étude des processus biologiques en utilisant des protéines phosphorescentes.

Médecine:

Agents phosphorescents en imagerie médicale pour visualiser certaines parties du corps.

En bref, la phosphorescence est un phénomène lumineux qui offre de nombreuses possibilités d'application dans divers domaines, allant de la sécurité à la décoration, en passant par la science et la médecine.

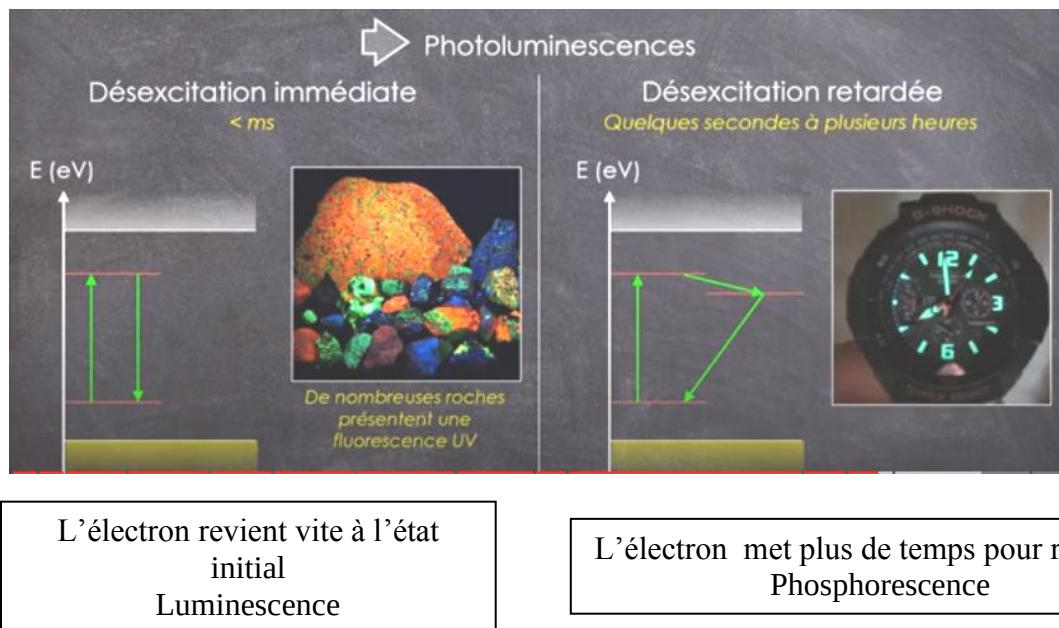


Figure 34 :phénomène de la phosphorescence et de la fluorescence

pour les deux phénomènes on assiste l'absorption des électrons d'un matériau photoluminescent disposent d'un niveau d'énergie particulier qui absorbe une longueur d'onde avant de les réémettre spontanément. La différence entre les deux phénomènes est le temps avant que l'électron ne retombe et réémette l'onde.

- Très courts pour la fluorescence
- très long pour la phosphorescence.

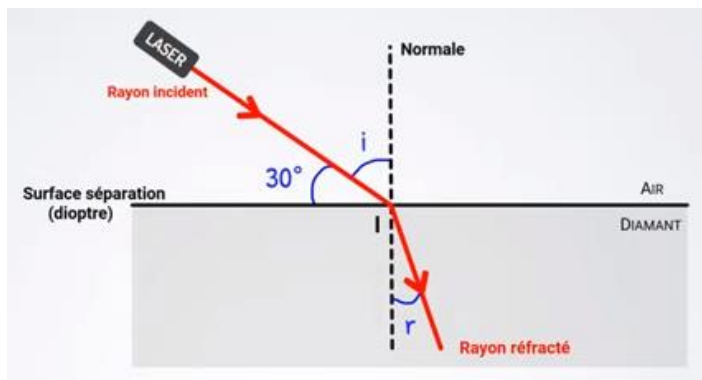
Exemple :

Un rayon laser se propage dans l'air et pénètre dans un diamant. Il forme un angle de 30° avec la surface du diamant. i

Données : $n_{\text{diamant}} = 2,4$ $n_{\text{air}} = 1,0$

- 1) Schématiser la situation.
- 2) Déterminer l'angle d'incidence i .
- 3) Calculer la valeur de l'angle de réfraction r .

solution :



$$\frac{n_1 \times \sin i}{n_2} = \frac{n_2 \times \sin r}{n_2}$$

$$\frac{n_1 \times \sin i}{n_2} = \sin r \rightarrow$$

$$\sin r = \frac{1,0 \times \sin (60)}{2,4}$$

$$n_1 \times \sin i = n_2 \times \sin r$$

$$\sin r = \frac{1,0 \times \sin (60)}{2,4} = 0,36$$

On en déduit : $r = \arcsin (0,36)$

$$r = 21^\circ$$

L'angle de réfraction a une valeur de 21° .

$$\sin r = \frac{n_1 \times \sin i}{n_2}$$

Chapitre 10 : les propriétés Mécaniques des Matériaux

Introduction

Elles concernent la déformation d'un matériau soumis à une force

- La résistance : caractérise la contrainte maximale que peut supporter un matériau avant de se rompre
- La dureté : résistance d'un matériau à la pénétration
- La ductilité : capacité du matériau à se déformer de manière irréversible avant de rompre
- La rigidité : fonction de l'intensité des liaisons entre atomes ou molécules (module d'Young)
- La ténacité : capacité d'un matériau à emmagasiner de l'énergie avant sa rupture

Quand un corps est soumis à l'action de forces extérieures des contraintes internes s'établissent
Relations entre contraintes et déformations

À ces contraintes sont associées des déformations

52 Essai de traction

52.1 Contraintes

(en N/mm^2 ou MPa) : elles caractérisent par des indications chiffrées les efforts de cohésion qui existent entre les grains de matière. On trouve des contraintes normales ou de tension, ayant pour symbole σ (sigma) et des contraintes de cisaillement, ayant pour symbole τ (tau).

52.1.1 Contraintes normales : Traction simple



Figure 35 : Corps cylindrique soumis à deux forces F_1 et F_2

La surface S est soumise à une contrainte normale de traction

$$\sigma = \frac{dF}{dS} \quad (1) \quad F = \iint_S \sigma dS$$

Pour une traction simple, σ est la même sur toute la surface S

(1) devient
$$\sigma = \frac{F}{S}$$

52.2 Contraintes tangentielles : torsion simple

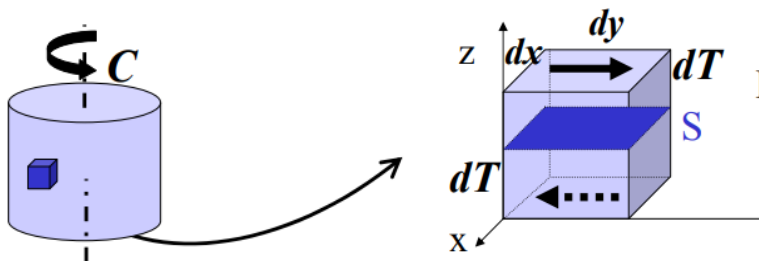


Figure 36: contrainte élémentaire τ constante sur S

$$\tau = \frac{T}{S}$$

contrainte tangentielle de cisaillement

53 Déformations

Elles résultent et varient avec les charges appliquées sur les objets. Elles sont mises en évidence par la variation des dimensions, et peuvent être élastiques ou plastiques.

53.1 Déformation de traction

Considérons un élément de matière cubique

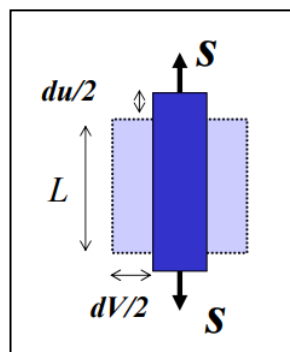


Figure 37 : Cube de côté L

Après application de la contrainte σ , le cube est déformé selon les 3 directions :

$$\epsilon_{//} = du / L \quad \text{déformation longitudinale}$$

$$\epsilon_{\perp} = dv / L \quad \text{déformation latérale}$$

Le **coefficient de Poisson** ν relie les deux déformations:

$$\nu = - \epsilon_{\perp} / \epsilon_{//}$$

53.2 Déformation de cisaillement

Après application de la contrainte τ le cube est déformé en cisaillement

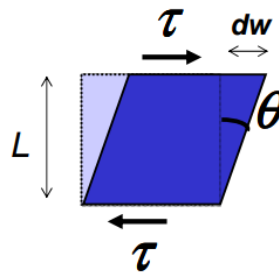


Figure 38 : déformation après cisaillement

$$\gamma = dw / L = \tan \theta$$

$$\gamma \frac{\Delta L}{L} = \tan \theta.$$

Si les déformations sont faibles En première approximation

$$\gamma = \theta \quad \text{angle de cisaillement}$$

le Module de Young (loi de Hook) : Du point de vue microscopique, l'application d'une contrainte a pour effet d'écarter les atomes suivant la direction de traction : la contrainte travaille donc contre les forces de liaison interatomique. Quand la contrainte est relaxée, les atomes reviennent à leur position d'équilibre sous l'effet de ces forces. A priori, il est donc possible de calculer le module d'Young si l'on connaît les forces interatomiques.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

54 Dilatation

Lorsque les déformations entraînent un changement de volume du corps qui subit l'action des forces extérieures on définit la dilatation:

$$\Delta = \Delta V / V$$

Tableau 7 : les différentes unités

force (F ou T)	N (Newton)
surface S	m ²
Contrainte σ = force / surface	N.m ⁻² ou Pa (Pascal)
Déformation ε = variation de longueur / longueur ($\Delta L/L$)	<i>sans dimension</i>

55 Comportement mécanique

55.1 Essais mécaniques

55.1.1 Essai de traction

Il consiste à placer une éprouvette du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur le matériau jusqu'à sa rupture. On enregistre la force et l'allongement, que l'on peut convertir en contrainte déformation.

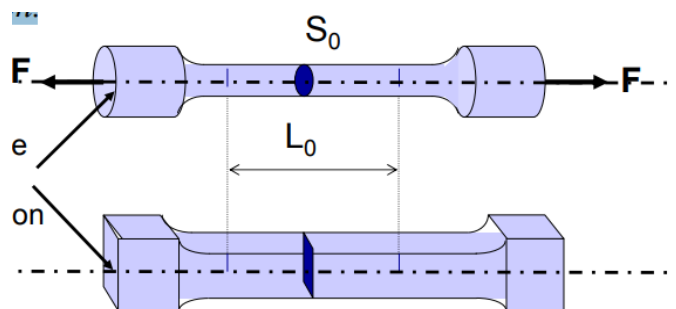


Figure 39 : éprouvettes de traction

55.1.2 Essai de compression

Utilisé pour déterminer les contraintes de rupture des matériaux fragiles (béton, céramique..). Si $h/d > 3$ flambage Éprouvette cylindrique soumise à deux forces axiales opposées.

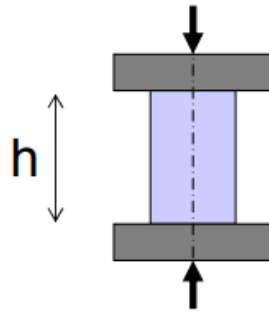


Figure 40 : essais de compression

55.2 Essai de flexion

Il présente la même utilité que les essais de compression, il est peu utilisé pour les matériaux ductiles.

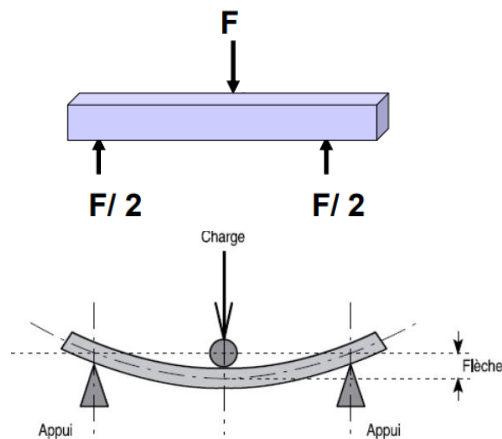


Figure 41 : essai de flexion

56 Module de Cisaillement

γ : déformation par distortion

G : module de Coulomb ou de cisaillement

T : intensité de cisaillement

$$G = \frac{T}{2\gamma}$$

Dans le cas d'un milieu isotrope, le module de cisaillement est lié au module de Young et au coefficient de Poisson par la relation

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

57 Module de compressibilité

Si on applique une pression hydrostatique au solide :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = - \frac{P}{K}$$

K : module de compressibilité (MPa)

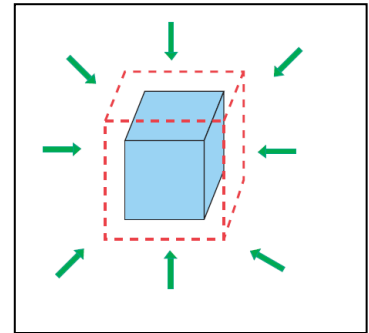


Tableau 8 : valeur du module de compressibilité de quelques matériaux

Matériau	K (GPa)
acier	160
eau	2,2
air	0,0001

58 Courbe Contraintes-Déformation

Exemple : matériaux ductile

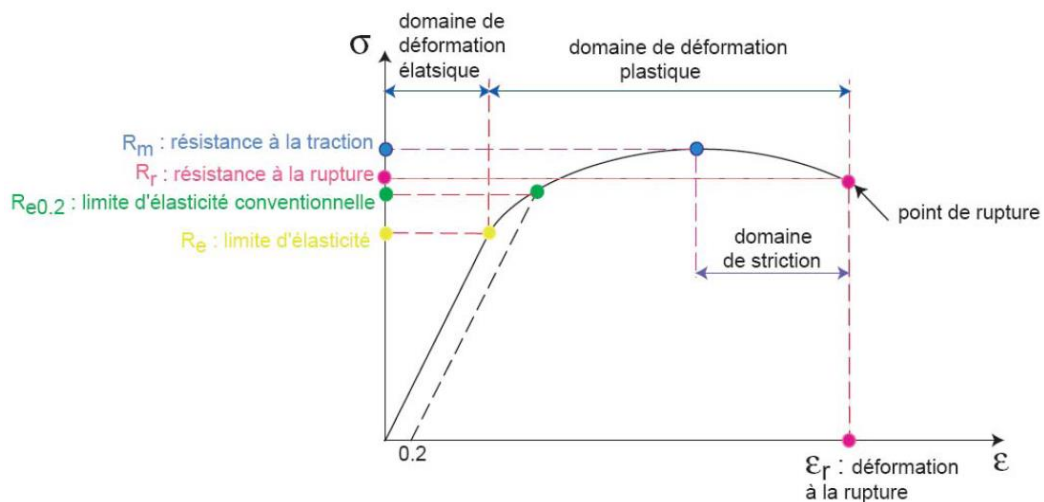


Figure 42: courbe contrainte-déformation d'un matériau

- R_e désigne la limite d'élasticité «vraie», ou limite de proportionnalité,
- $R_{0,2}$ désigne la limite d'élasticité conventionnelle, qui correspond à une déformation inélastique de 0,2%,
- R_m désigne la résistance à la traction,

59 La Striction (notée Z) :

La striction est la variation de la section à l'endroit où la rupture s'est produite avec :

$$Z = \frac{S_0 - S_f}{S_0}$$

- S_0 : section initiale de l'éprouvette avant déformation
- S_f : section finale de l'éprouvette après déformation

60 Essais de dureté

La dureté quantifie la résistance d'un matériau à la pénétration sous une certaine charge F (valeur sans dimension)

Elle est fonction de :

- déformations élastiques et plastiques
- forces de frottements sur la surface du matériau
- géométrie du pénétrateur
- force appliquée

61 Autres caractéristiques

61.1 Ductilité

Propriété grâce à laquelle un matériau peut se déformer de façon permanente avant de se rompre (aptitude des matériaux à la déformation plastique). C'est un atout important pour la mise en forme des matériaux

61.2 Ténacité

La ténacité : capacité d'un matériau à emmagasiner de l'énergie avant sa rupture. Elle caractérise la résistance du matériau à la propagation brutale de fissures L'aire sous la courbe de traction $F(\Delta L)$ représente l'énergie nécessaire pour rompre l'éprouvette

Série d'exercices d'application : partie 2

Exercice N°1

- a) Calculer la résistance d'une bobine de conducteur en cuivre d'une longueur de 100 m et de section $2,5\text{mm}^2$?
- b) Calculer la résistance d'une barre d'aluminium de 10m de longueur et de section rectangulaire de 10mm sur 15mm ?
- c) Quel doit être la section et le diamètre d'un fil en tungstène ayant pour longueur 1Km pour que sa résistance soit de 56Ω ?
- d) Un fil de fer de 2 mm^2 de section est relié à un générateur de 6V. Calculer la longueur du fil pour que le courant soit égal à 2 A (au-delà de cette valeur, le fil va chauffer et fondre).
- e) Un accumulateur qui fournit une tension électrique de 6V, est relié à un fil de cuivre de 10 Km de long. Quelle doit être la section de ce fil en mm^2 si l'on veut qu'un courant de 1mA s'y établisse ?

Exercice N°2

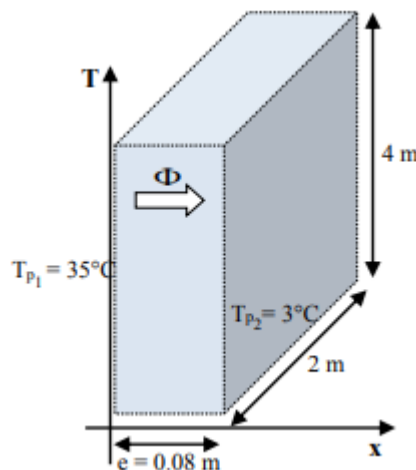
- (a) Compute the electrical conductivity of a 7.0mm (0.28in.) diameter cylindrical silicon specimen 57 mm long in which a current of 0.25 A passes in an axial direction. A voltage of 24 V is measured across two probes that are separated by 45 mm. (b) Compute the resistance over the entire 57 mm of the specimen.

Exercice N°3

At room temperature the electrical conductivity and the electron mobility for aluminum are $3.8 \times 10^7 (\Omega\text{-m})^{-1}$ and $0.0012 \text{ m}^2/\text{V-s}$ respectively. Compute the number of free electrons per cubic meter for aluminum at room temperature.

Exercice N°4

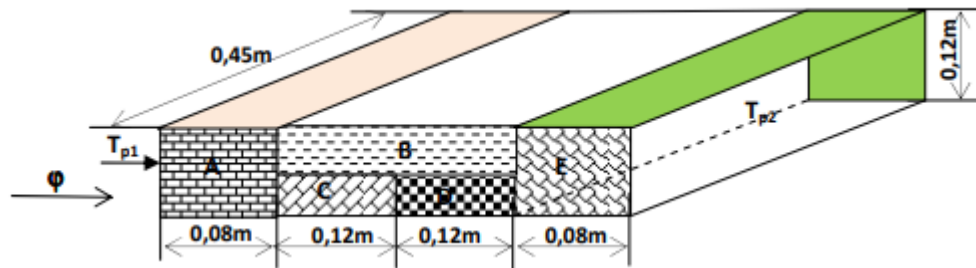
Calculer la perte calorifique au travers un mur en briques ($\lambda = 0.69 \text{ W/m.}^\circ\text{C}$) de 8 cm d'épaisseur, 4 m de hauteur et de 2 m de largeur. Les températures des deux faces du mur sont respectivement de 35°C et de 3°C



Exercice N°5

Considérons le mur composé de plusieurs couches de différents matériaux illustré ci-dessous avec les dimensions dans les trois directions. Supposant une conduction unidimensionnelle et connaissant les températures des surfaces de gauche et celle de droite respectivement, T_{p1} et T_{p2} , de même que les conductivités thermiques de ces différentes couches, calculer le flux de chaleur par unité de surface à travers ce mur.

Données : $T_{p1}=200^{\circ}\text{C}$, $T_{p2}=50^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A=70 \text{ W/m.K}$, $\lambda_B=60 \text{ W/m.K}$, $\lambda_C=40 \text{ W/m.K}$, $\lambda_D=30 \text{ W/m.K}$, $\lambda_E=20 \text{ W/m.K}$



Exercice N°6

Soit un four constitué de trois couches différentes :

Couche 1 : brique réfractaire en silice $e_1 = 5 \text{ cm}$ $\lambda_1 = 0.8 \text{ W/m.}^{\circ}\text{C}$

Couche 2 : brique réfractaire en argile $e_2 = 5 \text{ cm}$ $\lambda_2 = 0.16 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$

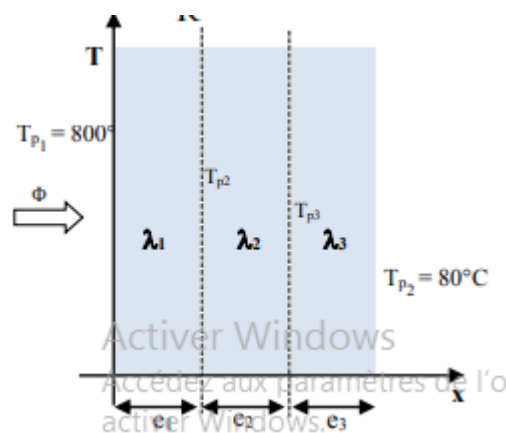
Couche 3 : brique rouge $e_3 = 5 \text{ cm}$ $\lambda_3 = 0.4 \text{ W/m.}^{\circ}\text{C}$

Les températures des faces intérieure et extérieure sont respectivement $T_{p1} = 800^{\circ}\text{C}$, $T_{p4} = 80^{\circ}\text{C}$. 1. Calculer la résistance thermique du four.

2. En déduire son coefficient d'échange global (conductance).

3. Calculer le flux thermique pour 1 m^2

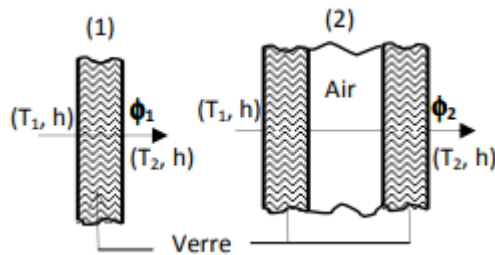
4. Calculer les températures des interfaces et faire le diagramme des températures.



Exercice N°7

Donner le schéma électrique équivalent et déterminer les déperditions thermiques (ϕ) au travers d'une surface vitrée de 1m^2 dans les deux cas suivants:

1. Vitrage simple d'épaisseur, $e=3\text{mm}$;
2. Vitrage double, composé de deux couches de verre d'épaisseur ($e=3\text{mm}$) et d'une couche d'air intermédiaire de 5mm d'épaisseur. On néglige les effets de la convection dans la lame d'air. On donne: $\lambda_{\text{verre}}=1,2 \text{ W/m.K}$, $\lambda_{\text{air}}=0,024 \text{ W/m.K}$, $h=12 \text{ W/m}^2 \text{ K}$, $T_1=20^\circ\text{C}$ et $T_2=0^\circ\text{C}$.



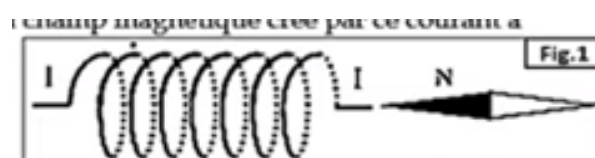
Exercice N°8

1. Le champ magnétique dans un matériau soumis à une excitation $H = 3,44.10^5 \text{ A.m}^{-1}$ est $B = 0,435 \text{ T}$.
 - a. Calculer la perméabilité magnétique relative.
 - b. Calculer la susceptibilité magnétique. En déduire sa forme de magnétisme.
3. Donner la structure électronique détaillée de l'aluminium ($Z = 13$), du nickel ($Z = 28$), du zinc ($Z = 30$). En déduire leur caractère magnétique.

Exercice N°9

On considère un solénoïde de longueur $L = 50\text{cm}$ et de nombre de spire $N = 103$. Ce solénoïde est parcouru par un courant électrique d'intensité $I = 250\text{mA}$. On place une aiguille à côté de l'une des faces du solénoïde, l'aiguille s'oriente comme l'indique la figure 1.

1. Déterminer la face nord et la face sud du solénoïde.
2. Déterminer la direction et le sens du vecteur champ magnétique créée à l'intérieur du solénoïde.
3. En déduire le sens de l'intensité du courant I .
4. Calculer l'intensité du champ magnétique à l'intérieur du solénoïde.
5. Quelle serait la valeur du courant électrique I' si l'intensité du champ magnétique créée par ce courant à l'intérieur du solénoïde vaut $B' = 2,5\text{mT}$? on donne $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}(\text{SI})$



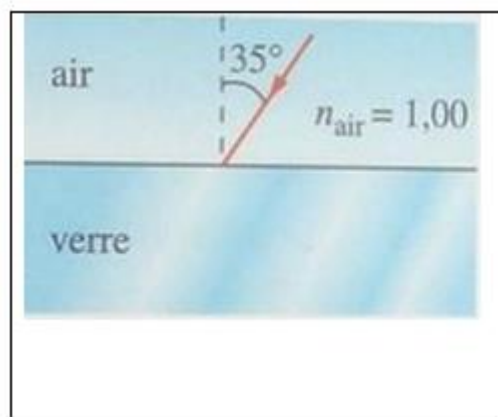
Exercice N°10

L'un des rayons d'un faisceau de lumière, se propageant dans l'air, et arrivant sur une surface plane de verre. Données : indice de réfraction du verre $n_{\text{verre}} = 1,52$.

1. Schématiser la situation illustrant le phénomène de réfraction.
2. Écrire la deuxième loi de DESCARTES.
3. En déduire la valeur de l'angle d'incidence permettant d'obtenir un angle de réfraction de 20° .

Exercice N°11

Un rayon lumineux issu d'une source laser se propage dans l'air et vient frapper la surface de polycarbonate. Le polycarbonate est un verre organique permettant d'obtenir des verres de lunette d'une extrême légèreté.



1. Reproduire et compléter le schéma ci-dessus en indiquant l'angle d'incidence et la normale à la surface de séparation des deux milieux.
2. L'angle de réfraction observé dans le matériau a pour valeur 21° .
Représenter sur le schéma le trajet de la lumière dans ce matériau.
3. Donner l'expression de la deuxième loi de DESCARTES.
4. Exprimer l'indice n_2 du matériau et en déduire sa valeur.

Exercice N°12

1. Le champ magnétique dans un matériau soumis à une excitation $H = 3,44 \cdot 10^5 \text{ A.m}^{-1}$ est $B = 0,435 \text{ T}$.
 - a. Calculer la perméabilité magnétique relative.
 - b. Calculer la susceptibilité magnétique. En déduire sa forme de magnétisme.
3. Donner la structure électronique détaillée de l'aluminium ($Z = 13$), du nickel ($Z = 28$), du zinc ($Z = 30$). En déduire leur caractère magnétique.

Exercice N°13

1. Une éprouvette en cuivre (module d'Young E) de longueur L_0 est tirée à l'aide d'une charge unitaire σ . Si la déformation est élastique, quelle sera son élongation ΔL ?

A.N. : $L_0 = 305 \text{ mm}$, $\sigma = 275 \text{ MPa}$ et $E = 110 \text{ GPa}$

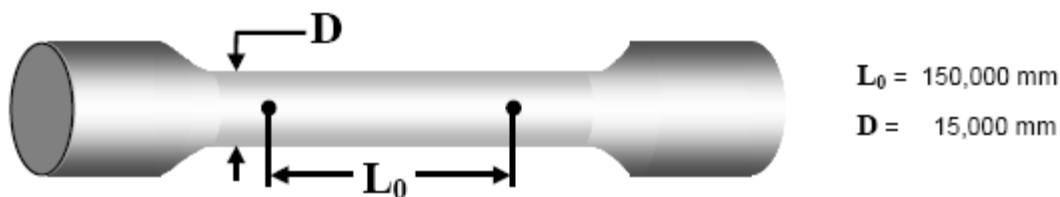
Exercice N°14

Soit un fil d'aluminium de 2 mm de diamètre et de 10 m de longueur.

- calculer la contrainte supportée par ce fil s'il soutient une masse de 15 kg.
- la comparer à la limite d'élasticité de l'aluminium $R_e = 60 \text{ MPa}$.
- de combien s'allonge le fil ($E_{Al} = 70 \text{ GPa}$) ?
- dans les mêmes conditions de sollicitations, quel serait l'allongement si le fil était en fer ($E_{Fe} = 205 \text{ GPa}$)

Exercice N°15

Un essai de traction a été réalisé sur une éprouvette cylindrique d'acier inoxydable 316. Le plan de cette éprouvette ainsi que la courbe brute de traction $F = f(\Delta L)$ sont donnés ci-dessous.



Grâce à ces données, calculez :

- le module d'Young E (en GPa) du matériau;
 - sa limite proportionnelle d'élasticité R_e (en MPa);
 - sa limite conventionnelle d'élasticité $R_{e0,2}$ (en MPa);
 - sa résistance à la traction R_m (en MPa);
 - sa déformation totale ϵ_t (en %) juste avant la rupture
 - son allongement final A (en %) après rupture.
 - Quelle est l'énergie élastique libérée par unité de volume de matériau à l'instant de sa rupture dans la section réduite ?
- Lorsque l'éprouvette était soumise à une force $F = 40 \text{ kN}$, son diamètre était alors égal à 14,995 mm.
- Quelle est la valeur du coefficient de Poisson ν de l'acier inoxydable 316 ?
- Après avoir imposé un allongement initial $\Delta L = 30 \text{ mm}$ à une éprouvette de traction identique à la précédente, on supprime la force appliquée à cette éprouvette. Puis, on réalise un nouvel essai de traction sur cette éprouvette de matériau pré-écroui.
- Quel sera le module d'Young E du matériau pré-écroui ?
 - Quelle est la nouvelle limite d'élasticité R_e du matériau pré-écroui si l'on suppose que la déformation plastique se fait à volume constant ?
 - Quelle sera la nouvelle résistance à la traction R_m du matériau pré-écroui si l'on suppose que la déformation plastique se fait à volume constant ?

Quelques ouvrages de référence partie 2

1. Belfar A, cours et exercices de cristallographie, polycopié de cours, USTO, 2014.
2. Besson J, Billon N, Cantournet S, Chastel Y, Monasse B, Nazé L, Lorenzon AFG, et Haudin J-M. Matériaux pour l'ingénieur, Ecoles des mines, 390 pages, 2006.
3. Degallaix S, Bernhard Ilschner B, caractérisation expérimentale des matériaux I, Propriétés physiques, thermiques et mécaniques, collection : traité des matériaux. 420 pages, 2007.
4. Dequatremare M, Devers T, Précis des matériaux, de la conception aux contrôles, DUNOD, Paris, 220 pages, 2012.
5. Dupeux M, Aide-mémoire sciences des matériaux, Edition DUNOD, 336 pages, 2004.
6. Michael F. Ashby and David R. H. Jones, matériaux, propriétés et applications, DUNOD, Paris, 2008.
7. Michael F. Ashby, David R. H. Jones, Matériaux. Propriétés, applications et conception - 4^e édition, 2020.
8. William D. Callister Jr, Science et génie des matériaux, cours et exercices corrigés, 5eme Edition, 782 pages, 2003.
9. William D. Callister Jr, Fundamentals of Materials Science and Engineering an introduction, Wiley editor. tenth edition, 2001.