

Résumé du cours de chimie de MP

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de Hess. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
Effets thermiques pour une transformation monobare : <ul style="list-style-type: none">- transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ;- variation de température en réacteur adiabatique, monobare.	Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et une estimation de la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. <u>Capacité numérique</u> : simuler, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données. <u>Déterminer une enthalpie standard de réaction</u> .

Premier principe

$$\Delta U = W + Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta W + \delta Q$$

Fonction d'état enthalpie : $H = U + PV$ (unité SI : J)

Transformation monobare : Premier principe $\Delta H = Q$

Etat standard : Pression standard $P^{\circ} = 1$ bar

Etat standard de référence d'un corps simple à T :
état physique le plus stable de ce corps pur simple à P° et à la température T

Etat standard d'un constituant chimique à la température T:
constituant pur à P° et T dans le même état physique

Cas du soluté : soluté à la concentration $C^{\circ} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, à T et P, se comportant comme à dilution infinie

Enthalpie standard de réaction :

* Enthalpie molaire : $H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_j \neq i}$
 $H(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i H_{m,i}$

Enthalpie molaire standard : $H_{m,i}^{\circ}(T)$ dépend uniquement de T.

Mélanges idéaux : $H_{m,i}^{\circ}(T, P) \sim H_{m,i}^{\circ}(T)$

Enthalpie standard de réaction :

Enthalpie de réaction : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \omega_i H_{m,i} \approx \sum_i \omega_i H_{m,i}^{\circ}$

Enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^{\circ}(T) = \sum_i \omega_i H_{m,i}^{\circ}(T)$

Premier principe pour une évolution monotherme et monobare :

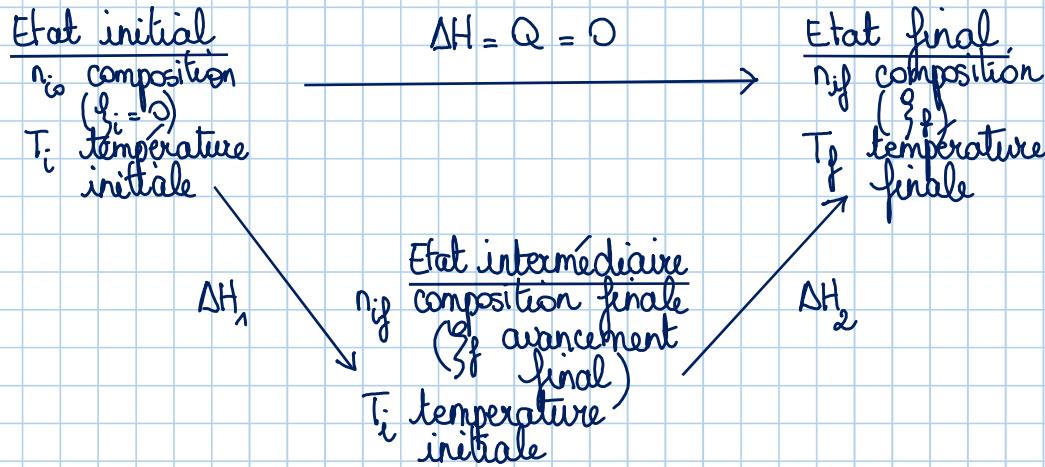
$$\Delta H = \Delta_r H^{\circ}(T) \xi = Q$$

$\rightarrow \Delta_r H^{\circ}(T) > 0 \Rightarrow$ réaction endothermique
 $\rightarrow \Delta_r H^{\circ}(T) < 0 \Rightarrow$ réaction exothermique

* Loi de Hess : Réaction chimique $\sum_i \omega_i A_i = 0$

$$\Delta_r H^{\circ}(T) = \sum_i \omega_i \Delta_f H^{\circ}(T)$$

Réacteur adiabatique et monobare :



① Réaction chimique isotherme à T_i : $\Delta H_1 = \sum_j \Delta_f H^\circ(T_i)$

② Echauffement du système final de T_i à T_f :

$$\Delta H_2 = \left[\sum_{i=1}^N C_{p,m,i} n_{if} \right] (T_f - T_i)$$

(sommation sur les N constituants du système final)

8.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliquée aux transformations physico-chimiques

Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système chimique. Activité.

Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction enthalpie libre et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.

Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées.

Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; évolution d'un système chimique.

Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.

Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées.

Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.

Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.

Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.

Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.

Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.

État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.

Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique :

- par modification de la valeur de K° ;
- par modification de la valeur du quotient de réaction.

Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

Enthalpie libre

Définition : $G = U + PV - TS$ fonction d'état extensive

Potentiel chimique : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i}$ $G = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i$

Identité thermodynamique :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

Potentiel thermodynamique pour une transformation isobare, isotherme et spontanée :

$$\Delta G \leq 0 \quad \text{ou} \quad dG \leq 0$$

$W' = 0$ travail utile

Potentiel chimique :

Potentiel chimique du constituant A_i :

$$\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

$\mu_i^\circ(T)$ potentiel chimique standard

a_i activité du constituant A_i

Phase ou état physique	Activité
Gaz	$a_i = P_i / P^\circ$
Solide	$a_i = x_i$
Liquide pur ou solvant (eau)	$a_i = 1$
Soluté	$a_i = \frac{[A_i]}{C^\circ}$

Entropie standard de réaction

Définition : $\Delta_n S^\circ = \sum_{i=1}^N \omega_i S_{m,i}^\circ$ (unité SI: J.K⁻¹.mol⁻¹)

Signe de l'entropie standard de réaction :

- * Si $\Delta_2 n_{\text{gaz}} > 0$ alors la quantité de gaz augmente
⇒ augmentation du désordre ⇒ $\Delta_2 S^\circ > 0$
- * Si $\Delta_2 n_{\text{gaz}} < 0$ alors la quantité de gaz diminue
⇒ diminution du désordre ⇒ $\Delta_2 S^\circ < 0$

Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_n G(T, P) = \Delta_2 H(T, P) - T \Delta_2 S(T, P)$$

$$\Delta_2 G^\circ(T) = \Delta_2 H^\circ(T) - T \Delta_2 S^\circ(T)$$

Relation de Gibbs-Helmholtz : $-\frac{\Delta_2 H^\circ}{T} = \left(\frac{\partial (\Delta_2 G^\circ/T)}{\partial T} \right)_{P, n_i}$

Lien avec la création d'entropie :

Entropie créée : $SS_c = -\frac{\Delta_2 G}{T} d\gamma$

$$SS_c \geq 0 \quad (\text{Second principe}) \Leftrightarrow \Delta_2 G d\gamma \leq 0$$

Quotient de réaction : Réaction chimique $\sum_i \omega_i A_i = 0$

quotient de réaction : $Q_r = \prod_i a_i^{\omega_i}$ grandeur instantanée

$$\Delta_n G = \Delta_2 G^\circ + RT \ln Q_r$$

équilibre $\Delta_2 G = 0 \Rightarrow \Delta_2 G^\circ + RT \ln \overbrace{Q_{r, eq}}^{K^\circ} = 0$

$$\Rightarrow K^\circ(T) = \prod_i a_{i, eq}^{\omega_i} = \exp\left(-\frac{\Delta_2 G^\circ}{RT}\right)$$

Potentiel thermodynamique : $dG = \Delta_2 G d\gamma \leq 0$

* $Q_r < K^{\circ}$ $\Rightarrow \Delta_2 G < 0 \Rightarrow d\gamma > 0$: réaction dans le sens direct

* $Q_r > K^{\circ} \Rightarrow \Delta_2 G > 0 \Rightarrow d\gamma \leq 0$: réaction dans le sens indirect.

Relation de Van't Hoff

$$\frac{d\ln K^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_2 H^{\circ}}{RT^2}$$

Etat final d'un système :

$K^{\circ}(T) \gg 1$ transformation totale dans le sens direct

$K^{\circ}(T) \ll 1$ transformation totale dans le sens indirect

$K^{\circ}(T) \approx 1$ équilibre chimique (avancement à calculer)

Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique

* Modification de la température

\Rightarrow Modification de $K^{\circ}(T)$

Utilisation de la loi de Van't Hoff $\frac{d\ln K^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_2 H^{\circ}}{RT^2}$

Si $\Delta_2 H^{\circ} > 0$ alors $K^{\circ}(T)$ augmente lorsque T augmente.
Augmentation de $T \Rightarrow$ évolution dans le sens direct

Si $\Delta_2 H^{\circ} < 0$ alors $K^{\circ}(T)$ diminue lorsque T augmente.
Augmentation de $T \Rightarrow$ évolution dans le sens indirect

* Modification de la pression ou ajout d'un constituant

$\Rightarrow K^{\circ}(T)$ inchangé et Q_r modifié

\rightarrow écriture de Q_r

\rightarrow comparaison à $K^{\circ}(T)$

\rightarrow conclusion

9.1. Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.

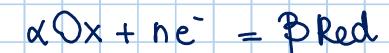
Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.

Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.

Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.

Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques.

Couple redox : Ox/Red

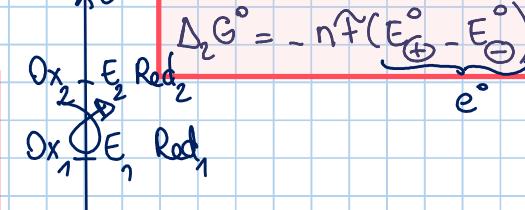


$$\Delta_2 G^{\circ}(\text{Ox/Red}) = -nF E^{\circ}(\text{Ox/Red})$$

Pile Evolution spontanée (règle du gamma)

$$\text{Jem } e = E_{\oplus} - E_{\ominus} > 0$$

et $\Delta_2 G = -nF e (< 0)$



$$\Delta_n S^{\circ} = nF \frac{de}{dT}$$

$$\Delta_n H^{\circ} = nF \left(T \frac{de}{dT} - e \right)$$

Constante d'équilibre :

$$K^{\circ}(T) = \exp \left[\frac{n}{0,05} (E^{\circ}_{\oplus} - E^{\circ}_{\ominus}) \right]$$

Capacité de la pile :

$$q = nF \gamma$$

$$1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$$

9.2. Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel

Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire :

- surpotentiel ;
- systèmes rapides et systèmes lents ;
- nature de l'électrode ;
- courant de diffusion limite ;
- vagues successives ;
- domaine d'inertie électrochimique du solvant.

Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel.

Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.

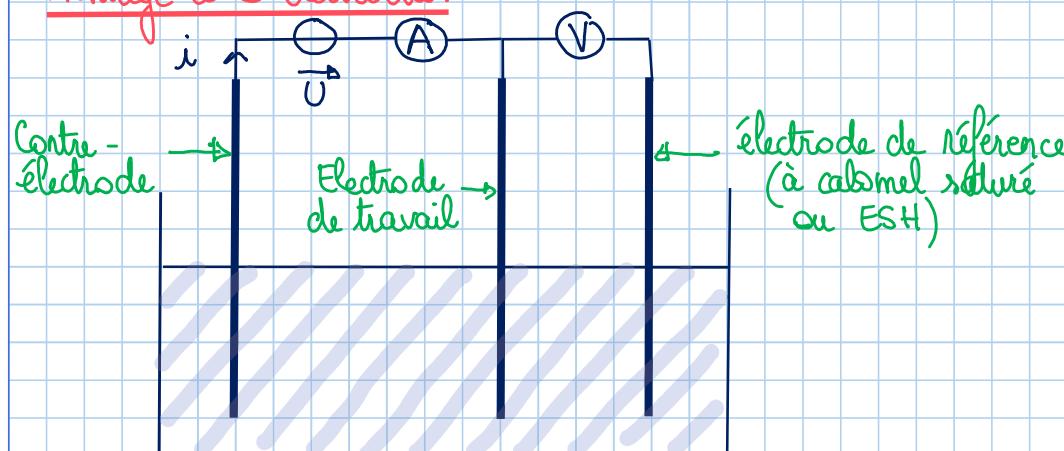
Identifier le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel.

Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.

Relier qualitativement ou quantitativement, à partir de relevés expérimentaux, l'intensité du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies, de potentiels standard, concentrations et surpotentiels.

Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.

Montage à 3 électrodes:



Lien entre vitesse de réaction électrochimique et intensité

$$\beta_{\text{Red}} = \alpha D_x + n e^-$$

vitesse surfacique : $v_s = -\frac{1}{\beta S} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = \frac{1}{\alpha S} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt}$

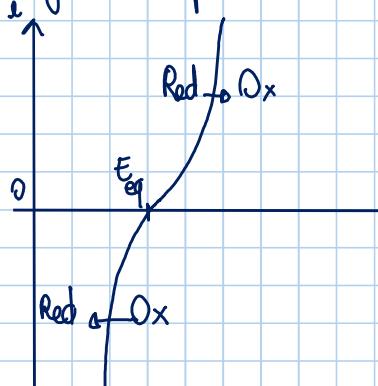
$$\Rightarrow i = n F v_s$$

Convention : $v_s > 0 \Rightarrow i > 0$ oxydation

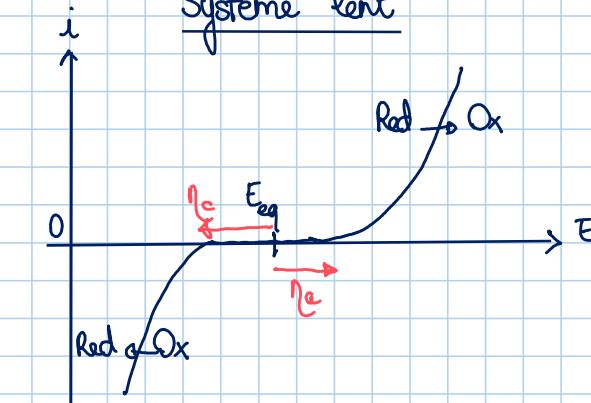
$v_s < 0 \Rightarrow i < 0$ réduction

Courbes courant-potentiel (transfert de charges limitant)

Système rapide

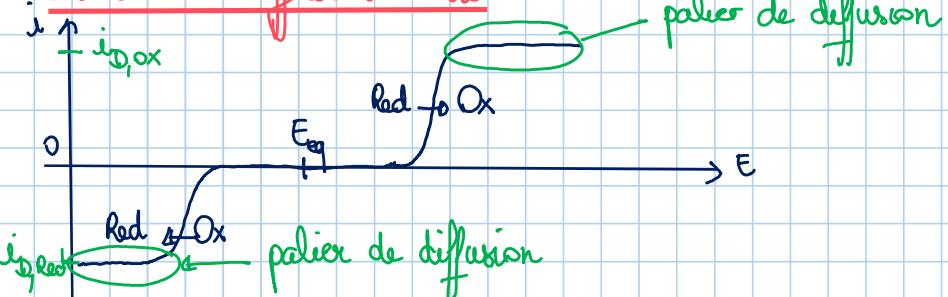


Système lent



E_{eq} : potentiel d'équilibre donné par la loi de Nernst
 $\eta_a > 0$ surpotentiel anodique
 $\eta_c < 0$ surpotentiel cathodique → dépendent des électrodes utilisées

Courant de diffusion limite



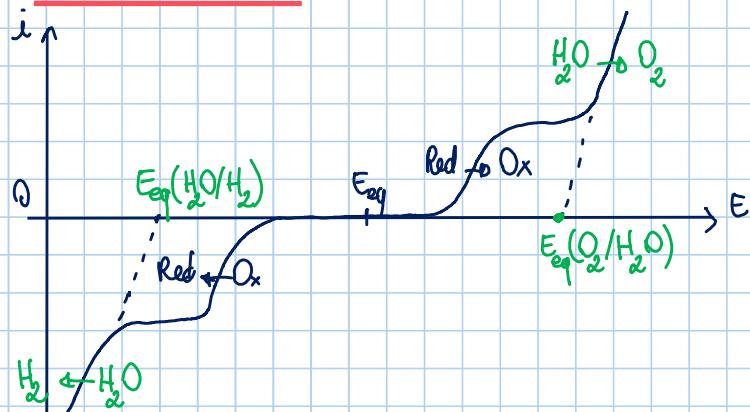
$$i_{D, \text{Ox}} = \frac{nF D_{\text{Red}}}{S_{\text{Red}}} [\text{Red}]_{\text{sol}}$$

D_{Red} coefficient de diffusion du réducteur
 S épaisseur autour de l'électrode où $[\text{Red}]$ est inhomogène
 $[\text{Red}]_{\text{sol}}$ concentration en réducteur loin de l'électrode

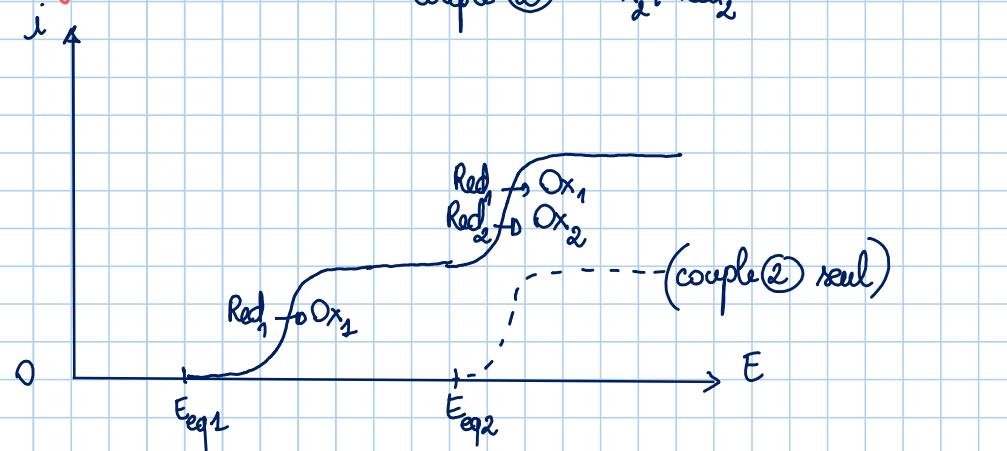
$$i_{D, \text{Red}} = - \frac{nF D_{\text{Ox}}}{S_{\text{Ox}}} [\text{Ox}]_{\text{sol}}$$

D_{Ox} coefficient de diffusion en oxydant
 S épaisseur où $[\text{Ox}]$ est inhomogène
 $[\text{Ox}]_{\text{sol}}$ concentration en oxydant loin de l'électrode

Mur du solvant



Vagues successives



9.4. Corrosion humide ou électrochimique

Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion, courant de corrosion.
 Corrosion d'un système de deux métaux en contact.

Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel.
 Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal ou de deux métaux en contact en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques.
 Citer des facteurs favorisant la corrosion.

Protection contre la corrosion :

- revêtement ;
- anode sacrificielle ;
- protection électrochimique par courant imposé.

Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement :

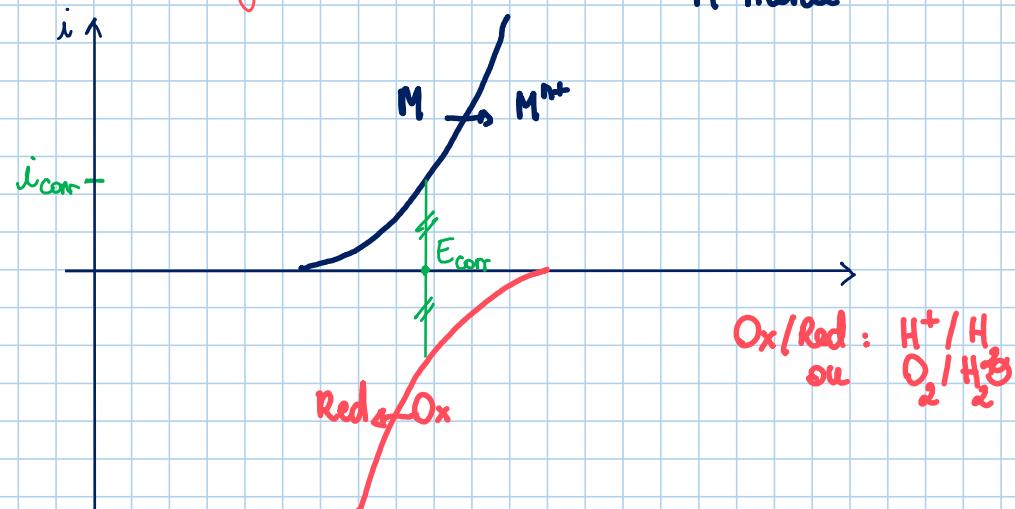
- la qualité de la protection par un revêtement métallique ;
- le fonctionnement d'une anode sacrificielle.

Passivation.

Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel.

Mettre en évidence le phénomène de corrosion et de protection et des facteurs l'influencant.

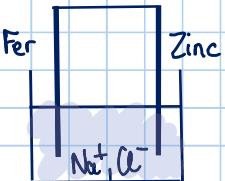
Corrosion uniforme



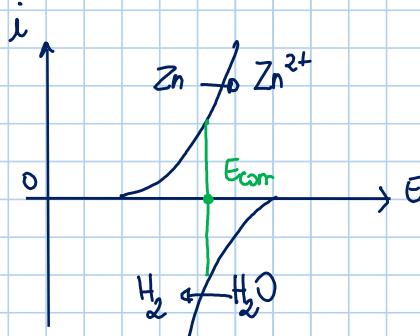
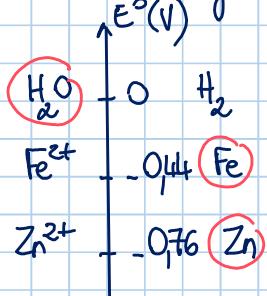
E_{corr} : potentiel mixte de corrosion
 i_{corr} : courant de corrosion

Contact entre deux métaux

Modélisation :



ex : Contact fer / zinc



Conclusion : Corrosion du zinc
(= métal le plus réducteur)

Protection contre la corrosion

* Protection par revêtement métallique :

Pour protéger un métal M_1 de la corrosion, on peut le recouvrir par un métal M_2 qui est dans sa zone d'immunité.

On peut aussi utiliser un métal plus réducteur que M_1 (cf contact entre 2 métaux)

* Anode sacrificielle : protection du métal M_1 par le métal M_2 plus réducteur.

* Protection par courant imposé : Protection du métal M_1 par contact avec le métal M_2 ! Entre M_1 et M_2 circule un courant continu imposé par un générateur. Ce dernier impose les polarités des 2 métaux. M_1 est le pôle négatif (cathode), il ne peut donc pas être oxydé.

* Protection par passivation

= oxydation superficielle du métal
→ formation d'une fine couche d'oxyde qui passe le métal.

9.3. Stockage et conversion d'énergie chimique dans des dispositifs électrochimiques

Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles.

Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique.

Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
Relier la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement.
Déterminer la capacité électrique d'une pile.

Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique.

Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique.
Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.

Conversion d'énergie électrique en énergie chimique.

Transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur.

Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer.

Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur.

Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse.
Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.

Stockage et conversion d'énergie chimique.

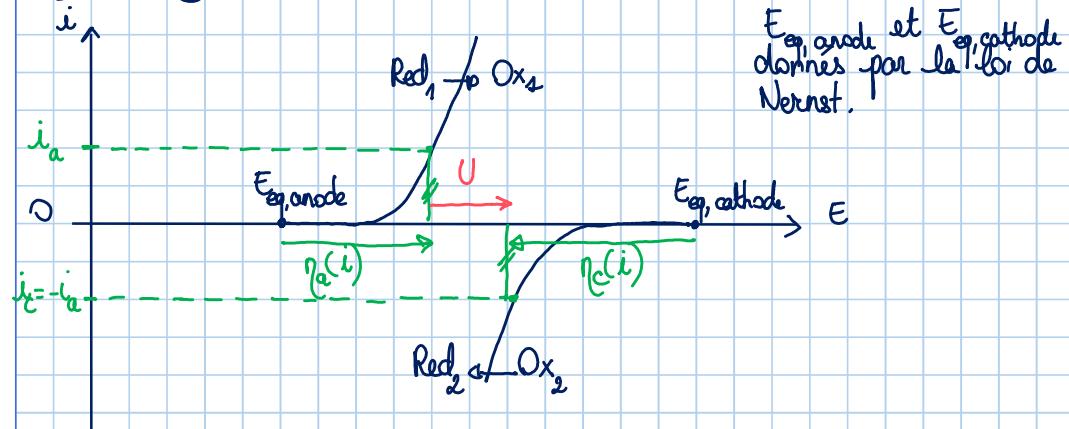
Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.

Fonctionnement d'une pile (décharge de la pile)

Réaction spontanée (règle du gamma)

Polarité : \ominus anode : oxydation
 \oplus cathode : réduction

Sens du courant (à l'extérieur de la pile) : de la borne \oplus vers la borne \ominus .



Tension délivrée par la pile débitant un courant $i = i_a$:

$$U = \underbrace{E_{eq, cathode} - E_{eq, anode}}_{\text{thermodynamique}} - \underbrace{\eta_a(i)}_{\text{cinétique}} + \underbrace{\eta_c(i)}_{\text{chute ohmique}} - ri$$

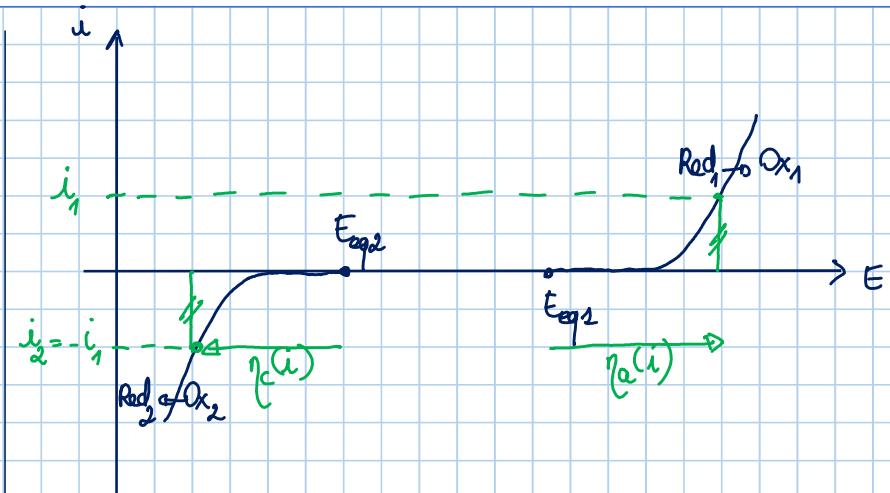
r résistance interne

Fonctionnement en électrolyseur (recharge de l'accumulateur)

Réaction non spontanée - Présence d'un générateur extérieur de tension continue, délivrant une tension U et débitant un courant i . Le générateur impose le sens du passage du courant

Polarité : \ominus cathode : réduction $\textcircled{2}$
 \oplus anode : oxydation $\textcircled{1}$

Sens du courant : sortant de la borne \oplus du générateur extérieur.



Tension imposée par le générateur extérieur :

$$U = \underbrace{E_{eq_1} - E_{eq_2}}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\eta_a(i)}_{\text{cinétique}} - \underbrace{\eta_c(i)}_{\text{chute ohmique}} + ri$$