

Théorie VSEPR (compléments MPSI/PTSI)

Capacités exigibles du BO :

- Représenter les structures de type AX_n , avec $n \leq 6$.
- Prévoir ou interpréter les déformations angulaires pour les structures de type AX_pE_q , avec $p + q = 3$ ou 4 .

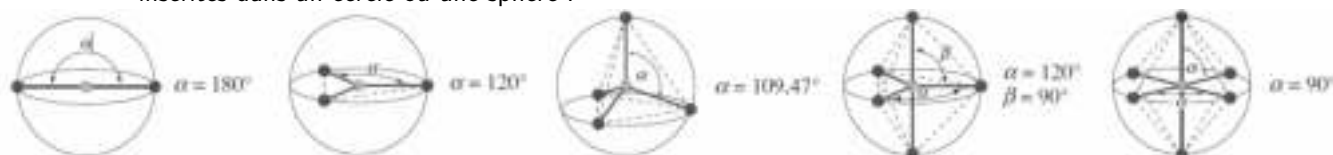
VSEPR est l'acronyme de Valence Shell Electron Pair Repulsion. Introduite dès 1957 par R.J. Gillespie et R.S. Nyholm, cette théorie permet de prévoir la géométrie locale autour d'un atome à partir des électrons qui l'entourent.

I. Principe de la méthode VSEPR

La géométrie d'une molécule n'est pas imposée par le nombre de liaisons échangées par un atome A que nous appelons **atome central**, mais essentiellement par la structure électronique de sa couche de valence. L'atome A est entouré par n atomes X identiques ou différents, et il reste sur A p paires libres E d'électrons de telle sorte que la molécule ou l'ion peut s'écrire



Gillespie postule que, pour des molécules ne possédant que des liaisons simples, **toutes les paires d'électrons liantes et non liantes se trouvent statistiquement à la même distance du noyau, comme si elles se plaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre**. Ces doublets se repoussent mutuellement et se localisent dans des positions qui **minimisent les répulsions électroniques**. Ils sont alors les plus éloignés possible, ce qui forme des figures géométriques régulières inscrites dans un cercle ou une sphère :



Pour une espèce comportant des liaisons multiples, Gillespie considère qu'en première approximation, la liaison multiple se comporte comme une liaison simple.

II. Géométries possibles

Cf. feuille annexe. Un doublet non liant occupe une place à part entière de sorte que le modèle AX_mE_0 est grossièrement équivalent à AX_nE_p si $n + p = m$. On justifie ci-après la position des doublets non liants.

III. Modification de la géométrie

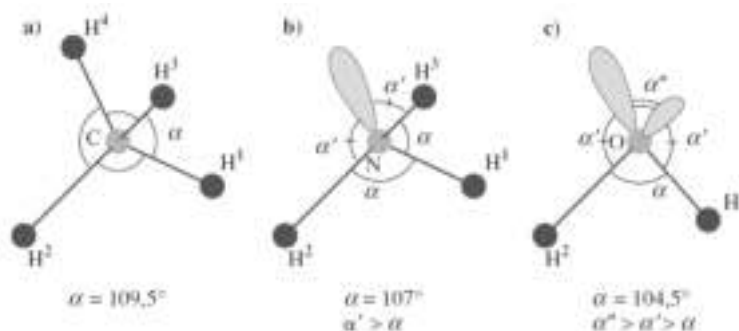
III.1 Influence des doublets libres

Les répulsions électroniques diffèrent selon les doublets mis en jeu. Du fait de l'attraction exercée par le noyau de l'atome X , une paire liante est toujours plus éloignée de l'atome central qu'une paire libre. D'autre part, en termes de répulsion, on peut classer de la sorte :

répulsion non liant / non liant > répulsion liant / non liant > répulsion liant / liant.

⇒ Cela explique la position des doublets libres : dans les structures type AX_4E_1 , AX_3E_2 et AX_2E_3 ils sont au niveau de la base triangulaire ; dans les structures de type AX_4E_2 les deux doublets non liants se retrouvent à 180° l'un de l'autre.

On a également une modification des angles, comme illustré ci-dessous :

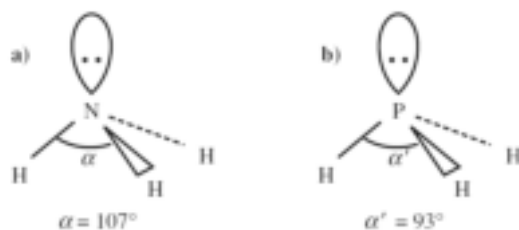


III.2 Influence des liaisons multiples

Les liaisons multiples, constituées au moins de deux doublets d'électrons, sont plus répulsives que les liaisons simples et sont responsables de la modification des angles de liaison au niveau des atomes concernés. C'est par exemple le cas pour la molécule d'éthanal, de structure AX_3E_0 au niveau de l'atome de carbone : on prévoit une géométrie triangulaire et des angles égaux à 120° , et en réalité on a un resserrement de l'angle HCH qui vaut en réalité 116° .

III.3 Influence de l'électronégativité

Plus un atome est électronégatif, plus il a tendance à attirer vers lui les doublets liants qu'il partage. Ainsi, si l'atome central est plus électronégatif que les atomes auxquels il est lié, les doublets liants correspondants seront plus proches de lui ; ils vont s'écarter les uns des autres pour minimiser leur répulsion : les angles entre les liaisons correspondantes augmentent, comme illustré ci-dessous où $\chi(N) > \chi(P)$:



En résumé, la théorie VSEPR de Gillespie permet de déterminer la forme de la molécule, mais compte tenu des approximations sur lesquelles elle repose, elle ne permet pas de préciser les valeurs exactes des angles de liaisons qui sont obtenus par des déterminations expérimentales. Elle donne cependant une bonne indication sur la géométrie d'une molécule, ce qui permet par exemple d'étudier sa polarité. D'autre part, s'il existe des formes mésomères pour une molécule, cette dernière pourra avoir une géométrie intermédiaire à celles qui viennent d'être rencontrées.

Exercices

0. 1 Révisions de sup I

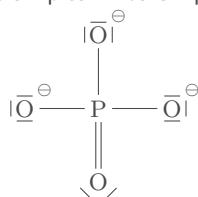
1. Quelle est la configuration électronique d'un atome de l'élément situé à la 3e période et à la 15e colonne de la classification périodique ? On notera cet élément X dans cet énoncé.
2. Quel élément est situé juste au dessus de lui ? On notera cet élément Y dans cet énoncé.
3. Donner la représentation de Lewis de l'ion XO_4^{3-} .
4. Les molécules de XH_3 et de YH_3 existent toutes les deux, mais l'ion YO_4^{3-} n'existe pas. Proposer une explication.

-
1. 3e période implique $n = 3$ maximal, et 15e colonne implique bloc p , et sous-couche p remplie avec trois électrons. D'où la structure :

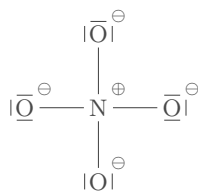
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \quad (2)$$

c'est-à-dire $Z = 15$, c'est le phosphore.

2. Juste au-dessus, avec une structure en $2p^3$ terminale, il vient $Z = 7$. La deuxième période étant exigible, il faut savoir qu'il s'agit de l'azote N .
3. Représentation de Lewis de PO_4^{3-} : déjà on sait que le phosphore possède 5 électrons de valence, donc au plus il peut réaliser 5 liaisons : une liaison double et 3 liaisons simples. D'où simplement :



4. Il n'est pas possible de proposer une structure de Lewis respectant la règle de l'octet pour l'atome d'azote. En effet dans la structure précédente, le phosphore est pentavalent et est entouré de dix électrons. On pourrait proposer comme représentation



mais elle est sans doute peu probable vu le nombre important de charges formelles.

0. 2 Révisions de sup II

1. (a) Donner la représentation de Lewis des molécules de chlorométhane CH_3Cl , dichlorométhane CH_2Cl_2 , trichlorométhane CHCl_3 et tétrachlorométhane CCl_4 .
- (b) On donne ci-après le moment dipolaire permanent $\|\vec{\mu}\|$ et la température d'ébullition θ_{eb} de ces 4 molécules, qui possèdent une géométrie tétraédrique. Proposez une interprétation au caractère polaire ou non des molécules d'une part, et à l'évolution observée sur θ_{eb} d'autre part. On précise que le chlore est plus électronégatif que le carbone.

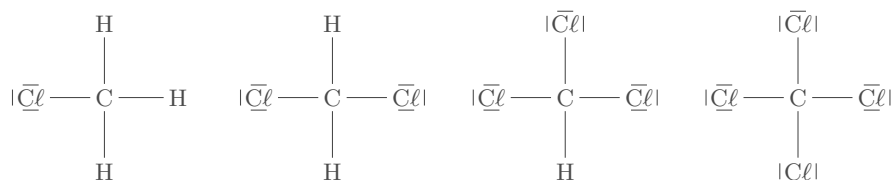
Molécule	$\ \vec{\mu}\ $	θ_{eb}
Chlorométhane	1,9 D	-24°C
Dichlorométhane	1,6 D	40°C
Trichlorométhane	1,1 D	61°C
Tétrachlorométhane	0 D	77°C

2. Dans la colonne du tableau périodique comprenant l'azote, on trouve également, à la quatrième période, l'arsenic As. Cet élément est susceptible de donner les ions arsénites AsO_3^{3-} et arsénates AsO_4^{3-} .

- Déterminer en justifiant la configuration électronique de l'arsenic, le numéro atomique et le nombre d'électrons de valence.
- Donner une représentation de Lewis des ions arsénites et arséniates, sachant que chaque atome d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.
- Déterminer les nombres d'oxydation de l'arsenic dans ces deux molécules. En déduire l'oxydant et le réducteur du couple.

3. Donner les structures de Lewis des ions NO_2^+ et NO_3^- .

1. (a) Les formules de Lewis de ces quatre molécules sont :



- On constate que seul le tétrachlorométhane est apolaire, ce qui s'explique par le fait que les 4 liaisons polarisées C-Cl sont réparties de manière équilibrées autour de l'atome central : la molécule est donc globalement apolaire. En revanche, dans les autres molécules, les liaisons C-Cl sont plus polaires que les liaisons H-Cl, et les charges + et - n'ont pas leur barycentre au même endroit. Ces molécules sont donc polaires.

De plus, on constate que la température d'ébullition évolue en sens inverse par rapport à la valeur du permanent de ces molécules : on peut donc supposer que les interactions entre moments dipolaires permanents (interaction de Keesom) ne sont pas les interactions intermoléculaires prépondérantes dans ces espèces chimiques, et qu'il existe d'autres interactions basées sur le caractère polarisable de ces molécules (interactions de Debye et London) qui prédominent : en effet, plus une molécule est grosse (ce qui est le cas avec davantage d'atomes de chlore), plus elle est polarisable : les interactions de Van der Waals augmentent donc, ce qui induit une température d'ébullition plus élevée.



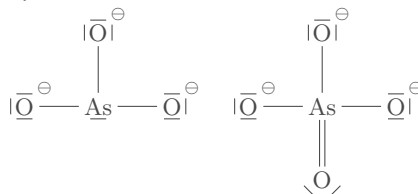
On attend ici davantage qu'une lecture du tableau : il faut expliquer, raisonner, analyser !
En aucun cas juste commenter que les valeurs changent...

- (a) L'arsenic appartient à la quatrième période : le nombre quantique principal n le plus grand pour ses électrons sera donc $n = 4$. De plus, appartenant à la même colonne que l'azote, sa structure électronique se termine donc par p^3 , comme l'azote. On peut donc établir la structure électronique :

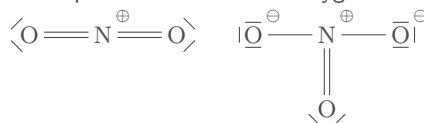


Son numéro atomique est donc $Z = 33$ et elle possède 5 électrons de valence.

- L'arsenic n'obéit pas nécessairement à la règle de l'octet car il est situé plus bas que la deuxième ligne dans le tableau périodique. On peut donc proposer les structures suivantes :



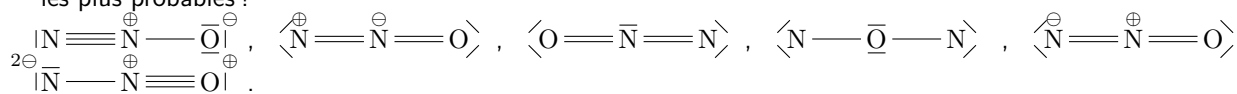
- Attention à bien respecter la règle de l'octet pour l'azote comme l'oxygène. On a donc respectivement :



0. 3 Révisions de sup III : gaz hilarant

Le protoxyde d'azote N_2O possède un moment dipolaire $\mu = 5,6 \cdot 10^{-31} \text{ C} \cdot \text{m}^{-1}$.

1. Parmi les formes de Lewis suivantes, déterminer et justifier les formes acceptables. Quelles sont les deux formes les plus probables ?



2. Comment appelle-t-on les différentes représentations de Lewis d'une même molécule ?
3. Expliquer en quoi chacune des deux représentations choisies ne rend pas compte de la valeur du moment dipolaire de la molécule. On donne la longueur moyenne des liaisons dans la molécule : $d = 120 \text{ pm}$.
4. Que peut-on en déduire concernant la représentativité de chacune des deux formes déterminées à la question 6 ?

-
1. Les formes les plus acceptables sont : $\text{N} \equiv \text{N}^+ - \text{O}^-$ et $\langle \text{N}^- = \text{N}^+ = \text{O} \rangle$: ce sont les seules à respecter la règle de l'octet et dont les charges formelles sont correctement calculées. La forme $\langle \text{N}^+ = \text{N}^- = \text{O} \rangle$ est incorrecte quant aux charges formelles car celle de l'azote de gauche devrait être $5 - 6 = -1$ et celle du milieu $5 - 4 = +1$; les formes $\langle \text{O} = \text{N}^- = \text{N} \rangle$ et $\langle \text{N} - \text{O} - \text{N} \rangle$ ne respectent pas la règle de l'octet. On peut également calculer les charges formelles des molécules acceptables, et l'on obtient bien $c_F(\text{N}) = 5 - 4 = +1$ et $c_F(\text{O}) = 6 - 7 = -1$.
 2. Il s'agit de formes **mésomères**.
 3. On a dans les deux représentations choisies les barycentres des charges positives et négatives qui sont séparées d'une distance d correspondant à la longueur de la liaison. Par conséquent le moment dipolaire est de l'ordre de $e \times d = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 120 \cdot 10^{-12} \simeq 2 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}^{-1}$, ce qui est deux ordres de grandeur plus grand que celui donné dans l'énoncé.
 4. On peut donc en conclure, au vu de cette différence d'ordre de grandeur, et du fait que les moments dipolaires dans chaque représentation choisie à la question 6 sont en sens opposé, que les deux représentations sont équiprobables, et la superposition des deux états conduit à un moment dipolaire moyen beaucoup plus petit que celui de chaque représentation prise séparément.

0. 4 Quelques géométries et polarité

En s'aidant de la classification périodique et du tableau VSEPR, prévoir la géométrie et la polarité des molécules ci-dessous :



Pour les éléments soufrés H_2S , SO_2 et SO_3 , prévoir la géométrie et la polarité.

Application du premier principe à une transformation physico-chimique

Sommaire

1.1 Grandeurs de réaction	2
1.1.1 Grandeurs molaires partielles	2
1.1.2 Identité d'Euler	2
1.1.3 Grandeur de réaction	3
1.2 États et grandeurs standard	3
1.2.1 États standard	4
1.2.2 États standard de référence	4
1.2.3 Réaction de formation	4
1.3 Enthalpie standard de réaction	5
1.3.1 Approximation	5
1.3.2 Expression de $\Delta_r H^\circ$ via la loi de Hess	5
1.3.3 Expression de $\Delta_r H^\circ$ via les énergies de liaison	6
1.3.4 Influence de la température et approximation d'Ellingham	7
1.3.5 Influence des changements d'état sur $\Delta_r H^\circ$	8
1.4 Effets thermiques pour une transformation isobare	8
1.4.1 Variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique	9
1.4.2 Application : température de flamme adiabatique	9

Questions de cours :

- Grandeur molaire partielle, grandeur de réaction et expression. Expliquer l'introduction de ces grandeurs pour calculer des variations d'enthalpie.
- États standard, états standard de référence, réactions de formation et exemples.
- Calcul de $\Delta_r H^\circ$ via la loi de Hess ou via les énergies de liaison sur un exemple au choix du khôlleur.
- Présentation de la méthode de calcul de la température de flamme adiabatique.

Capacités exigibles du BO :

- Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
- Estimer l'ordre de grandeur d'une enthalpie standard de réaction à partir des énergies de liaison.
- Déterminer le transfert thermique entre le système en transformation physico-chimique et le milieu extérieur.
- Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

La pression intérieure peut cependant varier dans des états intermédiaires, mais sera égale à P_0 à l'état initial et final.

Dans le cadre du programme de PSI, on se limite aux réactions chimiques monobares, c'est-à-dire que la pression extérieure reste constante, notée P_0 . Dans ce cadre, on a montré en première année que l'utilisation de l'enthalpie était la plus appropriée, en particulier car le premier principe appliqué à un système immobile et sans interaction peut s'écrire simplement $\Delta H = Q$. L'idée de ce chapitre est de pouvoir exprimer simplement la variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique, ce qui permet ensuite de connaître le comportement thermique (production ou consommation d'énergie thermique *via* le signe de Q).

On pourrait, pour chaque transformation existante, tabuler la valeur de Q ou ΔH , mais on préfère tabuler un nombre plus restreint de paramètres que l'on va introduire.

I. Grandeurs de réaction

Dans cette partie, on s'intéresse à un système thermodynamique siège d'une réaction chimique (ou d'un changement d'état) mettant en jeu N constituants A_i dont les quantités de matière sont notées n_i :



avec ν_i les coefficients stœchiométriques algébriques (> 0 si produit, < 0 si réactif).

I.1 Grandeurs molaires partielles

Soit X une grandeur extensive (U, V, H , etc.) du système. *A priori* cette grandeur dépend de T , P , et des différentes quantités de matières $\{n_i\}$, notée pour simplifier $X(P, T, n_i)$.

Grandeur molaire

On définit la **grandeur molaire partielle** du constituant A_j , grandeur intensive notée $X_{m,j}(P, T, n_i)$ par :

$$* \quad X_{m,j}(P, T, n_i) = \left(\frac{\partial X}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_{k \neq j}} = \frac{\partial X}{\partial n_j} \quad (1.2)$$

Pour un constituant pur, la grandeur molaire partielle est appelée **grandeur molaire du constituant pur** et est notée $X_m^*(P, T) = \frac{\partial X}{\partial n}$, indépendante de n car X est extensive.

En général $X_{m,j} \neq X_m^*$. Par exemple un mélange d'eau et d'éthanol conduit à un volume différent de la simple addition des volumes ajoutés. En effet, $V_{m,eth}^* = 45 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$, mais dans un mélange de fraction molaire en éthanol $x_{eth} = 0,2$, $V_{m,eth} = 37,7 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ du fait des interactions avec le reste du mélange.

Dans le cadre du programme, nous supposons que les mélanges sont idéaux et assimilons les grandeurs molaires partielles d'un composé à ses grandeurs molaires de corps pur, $X_m^*(P, T) = X_m(P, T)$.

I.2 Identité d'Euler

On peut exprimer la grandeur X extensive *via* les grandeurs molaires partielles :

Identité d'Euler

Pour une grandeur $X(P, T, n_i)$, l'identité d'Euler s'écrit :

$$* \quad X(P, T, n_i) = \sum_i n_i X_{m,i}(P, T, n_i) \quad (1.3)$$

Dans le cas d'un corps pur, on trouve simplement $X(P, T, n) = n X_m^*(P, T)$

La démonstration est assez simple. Partant du fait que X est extensive, $X(P, T, \lambda n_i) = \lambda X(P, T, n_i)$. Si on dérive partiellement par rapport à λ :

$$\sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_k \neq n_i} \frac{d(\lambda n_i)}{d\lambda} = X(P, T, n_i) = \sum_i X_{m,i} n_i \quad (1.4)$$

En particulier pour l'enthalpie : $H(P, T, n_i) = \sum_i n_i H_{m,i}(P, T)$.

I.3 Grandeur de réaction

Lors de l'étude de la cinétique de réaction, on a vu qu'il n'était pas très pertinent d'utiliser les quantités de matière comme variables, mais plutôt l'avancement ξ ou l'avancement volumique x , si les quantités de matière initiales sont fixées. En effet, pour chaque constituant $n_i(t) = n_i^0 + \nu_i \xi$, donc $X(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots) = X(P, T, \xi)$. Si on différencie X selon les deux jeux de variables :

$$\begin{cases} dX = \frac{\partial X}{\partial P} dP + \frac{\partial X}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial X}{\partial n_i} dn_i = \frac{\partial X}{\partial P} dP + \frac{\partial X}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial X}{\partial n_i} \nu_i d\xi & (1.5) \\ \text{et } dX = \frac{\partial X}{\partial P} dP + \frac{\partial X}{\partial T} dT + \frac{\partial X}{\partial \xi} d\xi & (1.6) \end{cases}$$

soit par identification $\frac{\partial X}{\partial \xi} = \sum_i \frac{\partial X}{\partial n_i} \nu_i$.

Grandeur de réaction

On définit la **grandeur de réaction** associée à X par $\Delta_r X = \frac{\partial X}{\partial \xi}$. Elle s'exprime en fonction des grandeurs molaires :

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_{m,i} \quad (1.7)$$

Par exemple pour l'enthalpie, $\Delta_r H(P, T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}(P, T)$.



Ne pas confondre la notation ΔH correspondant à une variation d'enthalpie avec $\Delta_r H$ l'enthalpie de réaction.

Propriété

* Si une réaction (A) est combinaison linéaire de deux réactions (B) et (C) de la forme $(A) = \alpha(B) + \beta(C)$ alors $\Delta_r X_A = \alpha \Delta_r X_B + \beta \Delta_r X_C$

Mais quel est l'intérêt ? Lorsqu'une réaction se fait à T et P constantes, on a alors $dH = \Delta_r H d\xi$ soit

$$\Delta H = Q = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H d\xi = \Delta_r H(\xi_f - \xi_i) \quad (1.8)$$

en effectuant l'hypothèse que $\Delta_r H$ est indépendante de ξ .

II. États et grandeurs standard

Comme on ne peut pas tabuler toutes les grandeurs intéressantes (enthalpies molaires partielles, volumes molaires partiels, etc.) à toutes les températures et pressions, on se contente en général de le faire dans certains états particuliers fixés par convention.

II.1 États standard

État standard d'un composé

L'état standard de tout composé est toujours défini à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Il n'existe pas de température standard. L'état standard à la température T d'un constituant physico-chimique est l'état réel ou hypothétique défini comme suit :

- *
 - composé gazeux : pur, sous forme de gaz parfait, à la température T ;
 - composé liquide, solide, ou solvant : pur, à la température T ;
 - soluté : seul en solution, dont la concentration est extrapolée à $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans lequel on néglige les interactions entre particules du soluté (comme c'est le cas à dilution infinie), à la température T (état hypothétique).

Par exemple pour $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à 25°C , on peut lui associer un état standard : $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à 25°C , à la pression P° et le gaz est supposé parfait. Cet état est ici hypothétique car à cette pression et cette température, c'est la phase liquide de l'eau qui est stable.



Dans le cadre des états standard, les grandeurs thermodynamiques sont notées avec un exposant en forme de rond \circ , à ne pas confondre avec 0, par exemple l'enthalpie standard de réaction s'écrit $\Delta_r H^\circ$.

II.2 États standard de référence

On a vu qu'il existait des états standard réels ou hypothétiques. Parmi les états standard d'un corps pur, il en est un qui sera qualifié de référence :

État standard de référence

L'état standard de référence d'un composé à la température T est l'état standard du corps pur le plus stable thermodynamiquement à la température T et à la pression P° .

Par exemple :

- *
 - le fer à 25°C aura pour état standard de référence le fer solide sous sa forme α (cubique faces centrées) à la température de 25°C et pression P° ;
 - pour tous les éléments autres que les gaz nobles, dont le corps simple a une température d'ébullition inférieure à 25°C à la pression P° , l'état de référence est le gaz parfait diatomique sous 1 bar, quelle que soit la température. C'est le cas pour les éléments hydrogène, azote, oxygène, fluor et chlore ;
 - le carbone est, à toute température, sous forme cristalline graphite, solide.

II.3 Réaction de formation

Réaction de formation

On appelle **réaction de formation** à la température T d'un composé physico-chimique A la réaction de synthèse d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence. Le coefficient stœchiométrique de A est choisi égal à 1.

Par exemple pour NH_3 : $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$



Exercice

Écrivez la réaction de formation de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{CO}_2(\text{g})$.

$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{C}(\text{graphite}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$.

Grandeur standard de formation

On appelle **grandeur standard de formation** d'un composé physico-chimique A dans son état standard à T , notée $\Delta_f H_A^\circ$ la grandeur de réaction de la réaction de formation de ce composé.

Par exemple l'enthalpie standard de formation du $\text{CO}_2(\text{s})$ se note $\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{s})}^\circ$ et correspond à l'enthalpie de réaction standard de formation d'une mole de $\text{CO}_2(\text{s})$ à la température T considérée.

Propriété

En conséquence de la définition de la réaction de formation, la grandeur standard de formation d'un élément pris dans son état standard de référence est nulle.

Pour le cas particulier des ions, on pose par convention que les grandeurs standard de formation de l'ion H^+ sont nulles.

III. Enthalpie standard de réaction

III.1 Approximation

Dans le cadre du programme de PSI, on considère que tous les gaz sont parfaits, et on néglige l'influence de la pression sur les constituants en phases condensées (liquides ou solides) ou en solution (soluté et solvant). Par conséquent pour un corps pur :

$$H_{\text{m},i}(P, T) \simeq H_{\text{m},i}(P^\circ, T) = H_{\text{m},i}^\circ(T) \quad (1.9)$$

et donc $\Delta_r H(P, T) \simeq \Delta_r H^\circ(T)$. On va donc s'attacher dans la suite à savoir exprimer $\Delta_r H^\circ(T)$.

III.2 Expression de $\Delta_r H^\circ$ via la loi de Hess

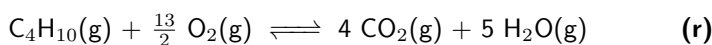
Loi de Hess

Pour une réaction quelconque, l'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation des réactifs et produits *via* la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(T) \quad (1.10)$$

Exercice

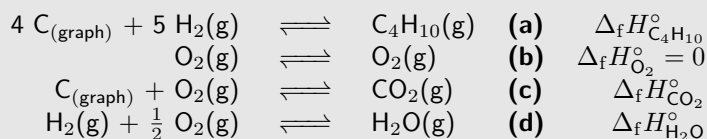
Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction de combustion du butane en phase gazeuse :



On donne à 298 K :	Espèce	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-126,2	0	-393,5	-241,8

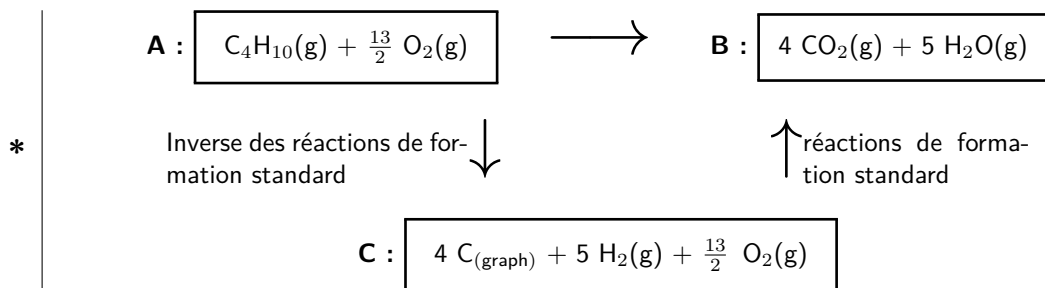
D'après la loi de Hess, $\Delta_r H^\circ = -2658,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Démonstration dans ce cas particulier. Les réactions de formation standard des produits et réactifs sont :



$$\text{Et } (\text{r}) = 5(\text{d}) + 4(\text{c}) - \frac{13}{2}(\text{b}) - (\text{a}).$$

H étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas chemin suivi, on peut donc décomposer la transformation de l'état initial A à l'état final B en passant par un état intermédiaire C correspondant aux états standard de référence de chaque élément.



On a alors $\Delta H_{A \rightarrow B} = H_B - H_A = \Delta H_{A \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow B}$ **(1)**

Avec $T = \text{cte}$, on a $\Delta H = \xi \times \Delta_r H^\circ$, ce qu'on peut appliquer :

- à la transformation $A \rightarrow B$: $\Delta H_{A \rightarrow B} = \xi \times \Delta_r H^\circ$;
- à $A \rightarrow C$, au cours de laquelle se produisent les réactions inverses des réactions de formation standard de chaque réactif :

*
$$\Delta H_{A \rightarrow C} = -\Delta H_{C \rightarrow A} = -(\xi \times \Delta_f H^\circ_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + \frac{13}{2} \xi \times \Delta_f H^\circ_{\text{O}_2}) \quad (1.11)$$

- à $C \rightarrow B$ au cours de laquelle se produisent les réactions de formation des produits :

$$\Delta H_{C \rightarrow B} = 4\xi \times \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2} + 5\xi \times \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.12)$$

On injecte ces 3 expressions dans **(1)** :

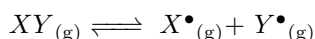
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\Delta_f H^\circ_{\text{C}_4\text{H}_{10}} - \frac{13}{2} \times \Delta_f H^\circ_{\text{O}_2} + 4 \times \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2} + 5 \times \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= \sum_i \nu_i \times \Delta_f H^\circ_i \end{aligned}$$

III.3 Expression de $\Delta_r H^\circ$ via les énergies de liaison

a) Définitions

On considère une espèce chimique XY , X et Y pouvant être des atomes ou des groupements d'atomes, reliés par une liaison qui peut être simple ou multiple.

L'**enthalpie standard de dissociation de la liaison** $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(X-Y)$ est l'enthalpie standard de la réaction suivante :



Cette grandeur ne dépend pas que de la nature des atomes qui sont directement reliés mais aussi du reste de la molécule.

Par exemple, pour $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet + \text{H}^\bullet$, $\Delta_{\text{dis}} H^\circ = 404 \text{ kJ.mol}^{-1}$

alors que pour $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H} \rightleftharpoons \text{HC}\equiv\text{C}^\bullet + \text{H}^\bullet$, $\Delta_{\text{dis}} H^\circ = 556 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

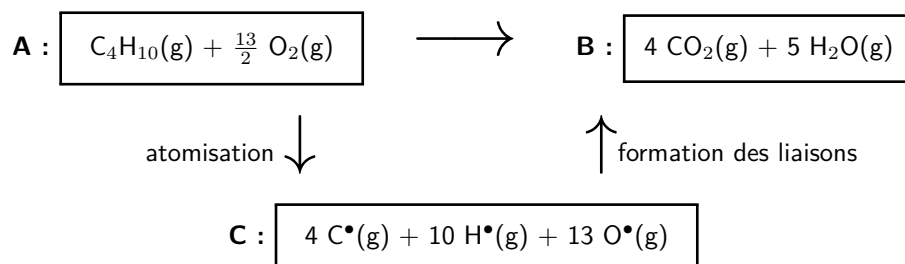
On appelle alors **énergie de la liaison** XY , notée E_{XY} , la valeur moyenne des enthalpies de dissociation de cette liaison, calculée sur un ensemble de composés comportant cette liaison.

b) Enthalpie standard de réaction et énergies de liaison

Sur le même principe qu'avec la loi de Hess, pour calculer la variation d'enthalpie entre l'état initial A et l'état final B d'une réaction chimique, on peut passer par un état intermédiaire C où les molécules sont atomisées.

Pour une réaction en phase gazeuse, on a
$$\Delta_r H^\circ = \sum E_{\text{liaisons rompues}} - \sum E_{\text{liaisons formées}}$$

On n'obtient ainsi qu'un ordre de grandeur puisque les énergies de liaison ne sont que des moyennes. Sur le même exemple que précédemment :



On définit en toute rigueur cette enthalpie standard de dissociation à une température de 0 K mais elle est quasiment la même à 298 K.

	I	Br	Cl	S	P	Si	F	O	N	C	H
H	297	368	431	339	318	293	569	464	389	414	435
C	238	276	330	259	264	289	439	351	293	347	
N	-	243	201	-	209	355	272	201	159		
O	201	201	205	-	351	368	184	138			
F	273	197	255	327	490	540	159				
Si	213	289	360	226	213	176					
P	213	272	331	230	213						
S	-	213	251	213							
Cl	209	218	243								
Br	180	192									
I	151										

Figure 1.1 – Énergies moyennes de liaisons simples

Liaison	Énergie associée (kJ/mol)
N = N	418
C = N	615
C = C	611
C = O	741
O = O	498
N ≡ N	946
C ≡ N	891
C ≡ C	835

Figure 1.2 – Énergies moyennes de liaisons multiples

$$\Delta_r H^\circ \simeq 3E_{C-C} + 10E_{C-H} + \frac{13}{2}E_{O=O} - 8E_{C=O} - 10E_{O-H} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1.13)$$

du même ordre de grandeur que ce qui a été obtenu précédemment via les enthalpies standard de formation.

III.4 Influence de la température et approximation d'Ellingham

Déterminons dans un premier temps l'influence de la température sur $\Delta_r H^\circ$, et donc sur l'enthalpie molaire partielle $H_{m,i}^\circ$:

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ \right) \quad (1.14)$$

Par définition de la capacité thermique des constituants pris dans leur état standard, on a $\frac{dH_{m,i}^\circ}{dT} = C_{p,m,i}^\circ$. On aboutit à la loi de Kirschhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ \quad (1.15)$$

Par conséquent :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ(T) dT \quad (1.16)$$

Cependant, on utilise très couramment l'approximation suivante qui permet de tabuler les grandeurs thermodynamiques à 298 K :

On utilise ici une dérivée droite, car la pression est fixée à P° .

Approximation d'Ellingham

* Si l'intervalle de température considéré est étroit, en l'absence de changement d'état de l'une des espèces, on peut négliger les variations d'enthalpie standard de réaction avec la température :

$$\Delta_r H^\circ(T) \simeq \text{cste} \quad (1.17)$$

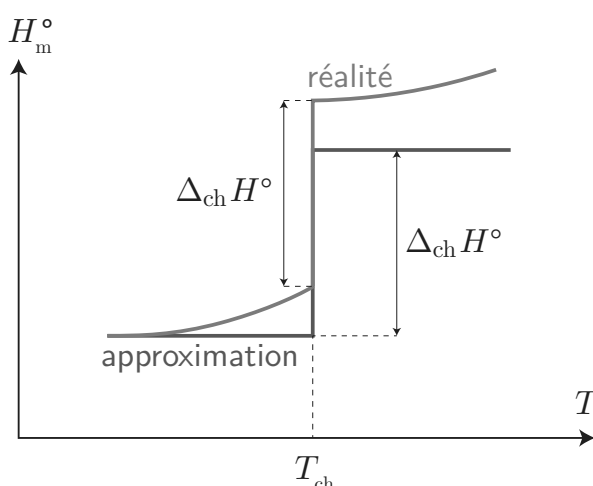
approximation connue sous le nom d'**approximation d'Ellingham**.

III.5 Influence des changements d'état sur $\Delta_r H^\circ$

Lors d'une réaction où un constituant A_k de coefficient stœchiométrique algébrique ν_k subit un changement d'état, on introduit l'enthalpie molaire standard de changement d'état :

$$\Delta_{\text{ch}} H^\circ = H_{\text{m,après}}^\circ - H_{\text{m,avant}}^\circ \quad (1.18)$$

traduisant le fait que l'enthalpie molaire partielle du constituant A_k est discontinue lors d'une variation de température au voisinage de la température de changement d'état, comme illustré ci-dessous avec ou sans l'approximation d'Ellingham :



Cela a alors une répercussion sur l'enthalpie standard de réaction, qui possède également une discontinuité lors du changement d'état :

$$\Delta(\Delta_r H^\circ) = \nu_k \Delta_{\text{ch}} H^\circ \quad (1.19)$$



Exercice

Considérons la réaction d'oxydation du plomb $2\text{Pb}(\ell) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{PbO}(\text{s})$. Écrire l'expression de l'enthalpie standard de réaction associée. Données : $\Delta_f H^\circ(\text{PbO}(\text{s})) = -219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Pb}) = 4,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le plomb solide et le dioxygène étant dans leur état standard, leur enthalpie de formation est nulle. Par conséquent en utilisant la loi de Hess et ce que l'on vient de voir concernant les changements d'état :

$$\Delta_r H^\circ = \underbrace{2\Delta_f H^\circ(\text{PbO}(\text{s}))}_{\Delta_r H^\circ \text{ avant chgt d'état}} - 2\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Pb}) = -447,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1.20)$$

On utilise également couramment l'enthalpie massique de changement d'état, notée couramment ℓ_{ch} ou $\Delta_{\text{ch}} h^\circ$.

IV. Effets thermiques pour une transformation isobare

Cette section propose un bilan de l'ensemble du chapitre, avec quelques applications concrètes.

IV.1 Variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique

Dans le cadre du programme, on se place dans le cadre de **transformations isobares et isothermes**. Avec les approximations précédemment faites, on peut exprimer la variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique afin de calculer le transfert thermique :

$$Q = \Delta H = \xi_f \Delta_r H^\circ \quad (1.21)$$

* avec ξ_f l'avancement final de la réaction. Ainsi selon le signe de $\Delta_r H^\circ$:

- si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est endothermique et il y a consommation d'énergie thermique ;
- si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique et il y a production d'énergie thermique ;
- si $\Delta_r H^\circ = 0$, la réaction est athermique.

De la même façon lors d'un changement d'état :

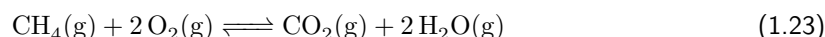
$$Q = \Delta H = n \Delta_{\text{ch}} H^\circ \quad (1.22)$$

*

avec n le nombre de moles de l'espèce qui subit le changement d'état.

IV.2 Application : température de flamme adiabatique

Dans un réacteur isobare et isolé thermiquement de l'extérieur, on s'intéresse à la combustion de $n_0(\text{CH}_4) = n_0$ moles de méthane, avec la quantité d'air juste suffisante pour être dans les proportions stœchiométriques :



d'où $n_0(\text{O}_2) = 2n_0$.



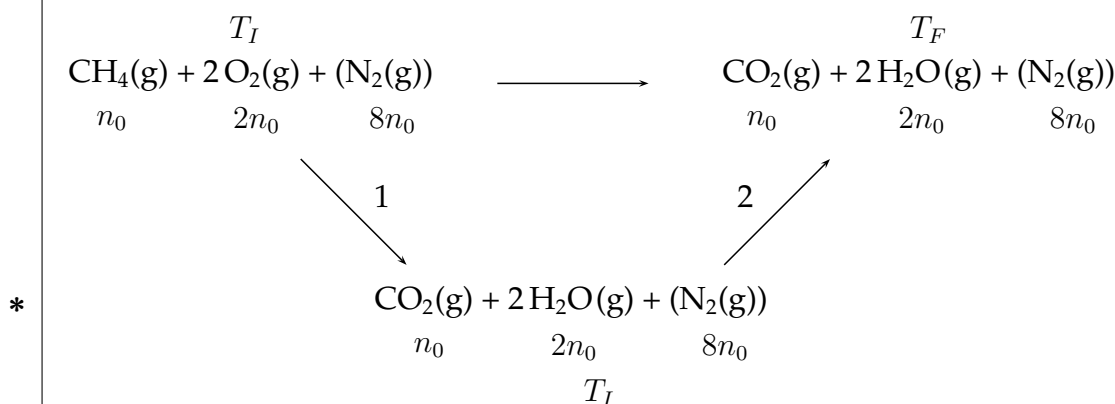
Lorsqu'on utilise de l'air, et non simplement du dioxygène, il est absolument essentiel de prendre en compte le diazote. Ici $n_0(\text{O}_2) = 2n_0$ et donc $n_0(\text{N}_2) = 4n_0(\text{O}_2) = 8n_0$.

On suppose la réaction totale. La température initiale est $T_I = 298 \text{ K}$ et on cherche la température finale T_F sachant que la réaction est adiabatique. On dispose pour cela des enthalpies standard de formation à la température initiale et des capacités thermiques molaires à pression constante de tous les composés (supposées indépendantes de la température).

L'idée est d'élaborer un cycle thermodynamique en 2 étapes :

- * première étape : réaction isobare et isotherme à T_I ;
- * deuxième étape : changement de température de T_I à T_F .

Cette méthode est pertinente dans la mesure où l'enthalpie est une fonction d'état.



La transformation étant isobare et adiabatique, $\Delta H = 0$, et comme H est une fonction d'état, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, avec

- $\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^\circ = \xi_{\text{max}} \Delta_r H^\circ = n_0 \Delta_r H^\circ$;
- $\Delta H_2 = (n_0 C_{p,m}(\text{CO}_2(\text{g})) + 2n_0 C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 8n_0 C_{p,m}(\text{N}_2(\text{g}))) (T_F - T_I)$;

On constate que la variation de température est bien cohérente avec le signe de $\Delta_r H^\circ$, elle augmente bien si $\Delta_r H^\circ < 0$, et diminue dans le cas contraire.

*

Ainsi

$$T_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{p,m}(\text{CO}_2(\text{g})) + 2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 8C_{p,m}(\text{N}_2(\text{g}))} \quad (1.24)$$

soit, avec $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g}))$, on obtient numériquement $T_F = 2,2 \cdot 10^3 \text{ K}$, cette dernière étant couramment appelée **température de flamme (adiabatique)**.

Quelques critiques à cette modélisation :

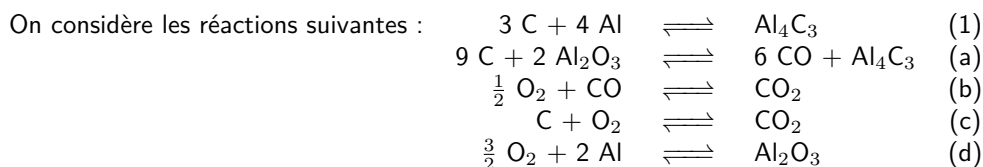
- l'approximation d'Ellingham n'est sans doute plus vérifiée au vu de l'augmentation importante de température ;
- l'approximation que la capacité thermique des corps ne dépend pas de la température est certainement imparfaite ;
- il faut tenir compte *a priori* de la capacité thermique du réacteur, ce dernier chauffant ;
- au vu des températures atteintes, la transformation ne peut pas être rigoureusement adiabatique.

Néanmoins cela permet d'obtenir un ordre de grandeur pertinent. Notons qu'inversement, la connaissance de la température finale et des capacités thermiques permet d'obtenir la valeur de l'enthalpie standard de réaction (de dissolution, de changement d'état, de simple réaction, etc.).

Exercices

1. 1 Combinaison linéaire de réaction chimique

Les particules de carbure d'aluminium Al_4C_3 finement dispersées dans une matrice d'aluminium améliorent ses performances mécaniques : elles réduisent la tendance du matériau à fluer.



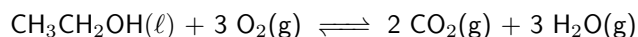
Données : Enthalpies standard de réaction :

Réaction	(a)	(b)	(c)	(d)
$\Delta_r H^\circ(T)$ (kJ.mol ⁻¹)	2559	-283	-393,5	-1675,7

- Montrer que la réaction (1) peut être considérée comme une combinaison linéaire des réactions (a), (b), (c) et (d).
- En déduire l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). La réaction est-elle endo- ou exothermique ?
- On fait réagir $n = 1$ mol de C avec $n = 1$ mol de Al selon la réaction (1). La réaction est totale et se fait à la température T et à la pression P° constantes. En déduire la chaleur dégagée par la réaction.

1. 2 Combustion de l'éthanol

On considère la combustion de l'éthanol liquide en dioxyde de carbone et vapeur d'eau selon l'équation (1) :



Calculer l'enthalpie standard de cette réaction et comparer avec la valeur expérimentale déterminée par calorimétrie : $\Delta_r H^\circ = -1365 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Données : Enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 43,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Énergies de liaison (kJ.mol⁻¹) :

C-C	C-H	C-O	O-H	C=O	O=O
347	414	351	464	741	498

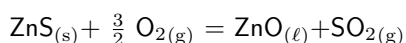
On utilise les enthalpies de liaison ainsi que l'enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol (il faut partir d'éthanol gazeux) :

$$\Delta_r H^\circ = (3E_{O=O} + 5E_{C-H} + E_{C-C} + E_{C-O} + E_{O-H}) - (4E_{C=O} + 6E_{O-H}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ = -979 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1.25)$$

On constate ainsi une grande différence avec la valeur expérimentale : bien que des incertitudes expérimentales puissent être possibles (surtout en calorimétrie), on constate ici le biais de l'utilisation des énergies de liaisons, qui ne sont pas les énergies de dissociation des liaisons dans les molécules mises en jeu, mais bien une moyenne générale sur un grand nombre de composés comportant cette liaison.

1. 3 Grillage de la blende

L'élément zinc est présent sur terre sous forme de sulfure de zinc ZnS . La première étape pour obtenir du zinc métallique est le grillage de ZnS pour obtenir de l'oxyde de zinc :



Cette réaction est réalisée à 1300 K.

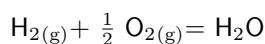
- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à $T = 1300 \text{ K}$.
- Calculer la chaleur dégagée par le grillage d'une mole de ZnS à pression constante.
- À partir de la chaleur dégagée calculée à la question précédente, calculer la température à laquelle serait porté un mélange stœchiométrique des réactifs contenant une mole de blende (ZnS) et suffisamment d'air initialement à 298 K. La réaction est-elle alors auto-entretenue ?
- En réalité le minerai n'est pas pur et contient une gangue constituée par de la silice SiO_2 . Quelle doit être la teneur minimale du minerai en ZnS pour que la réaction soit auto-entretenue ?

	Composé	ZnS _(s)	ZnO _(l)	SO _{2(g)}	O _{2(g)}	N _{2(g)}	SiO _{2(s)}
Données :	$\Delta_f H^\circ(298\text{ K}) (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-202,9	-348,0	-296,9	0	0	-
	$C_{p,m}^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	58,1	51,6	51,1	34,2	30,7	72,5

1. 4 Température de flamme

Dans une pile à combustible à hydrogène, le dihydrogène réagit avec du dioxygène, produisant de l'eau.

Dans un réacteur isobare, une mole de dihydrogène réagit avec de l'air (20 % O₂, 80 % N₂) en proportions stœchiométriques selon la réaction totale suivante :



Les réactifs sont initialement à 298 K. La transformation est supposée adiabatique.

1. Déterminer la composition du mélange à l'état final.
2. Calculer la température finale en supposant que l'eau reste liquide. Commenter.
3. Calculer alors la vraie température finale.

Données : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}, 298\text{ K}) = -285,8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}} h^\circ(\text{H}_2\text{O}, 373\text{ K}) = 2258\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Espèce	N _{2(g)}	H ₂ O _(l)	H ₂ O _(g)
$C_{p,m}^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	29,1	75,2	33,6

1. 5 Validité de l'approximation d'Ellingham

Les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ$, capacité thermique molaire) du carbone et de ses oxydes à la température $T_0 = 298\text{ K}$ sont indiquées ci-dessous.

Composé	O _{2(g)}	C _(gr)	CO _(g)	CO _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	0	-110,5	-393,5
$C_{p,m}^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	34,6	8,50	29,1	37,1

1. Déterminer $\Delta_r H^\circ(T = 298\text{ K})$ pour la réaction $2\text{ C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{ CO}_{(g)}$ puis $\Delta_r H^\circ(T = 1500\text{ K})$.
2. Évaluer l'écart relatif entre ces deux valeurs. Conclure.

1. Appliquons la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ(T = 298\text{ K}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - 0 = -221\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.26)$$

puis utilisons les capacités thermiques des composés :

$$\Delta_r H^\circ(T = 1500\text{ K}) = \Delta_r H^\circ(T = 298\text{ K}) + \Delta_r C_p^\circ(1500 - 298) \quad (1.27)$$

avec

$$\Delta_r C_p^\circ = 2C_{p,m}^\circ(\text{CO}) - C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) - 2C_{p,m}^\circ(\text{C}) = 6,6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.28)$$

d'où $\Delta_r H^\circ(T = 1500\text{ K}) = -213\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. On a un écart relatif de 3,6%, donc l'approximation d'Ellingham est ici valable (dans la mesure, rappelons-le, où il n'y a pas de changement d'état).

1. 6 Combustion du gaz naturel

La réaction de combustion du méthane $\text{CH}_{4(g)} + 2\text{ O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{ H}_2\text{O}_{(l)}$ est d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = -890,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

1. On introduit 1,0 L de méthane dans une enceinte maintenue à pression constante P° . Calculer la chaleur dégagée par la combustion de ce litre de méthane à 298 K.
2. L'unité tep (tonne équivalent pétrole) correspond à l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole sous 298 K et 1 bar : 1 tep = $42\cdot 10^9\text{ J}$. Quelle est la masse de méthane dont la combustion libère la même énergie dans les mêmes conditions ? Commenter.

On considère maintenant que la réaction se déroule dans une enceinte isobare calorifugée. Lors de réaction de combustion de méthane, l'eau est à présent obtenue à l'état gazeux.

- Déterminer la température finale atteinte par le mélange gazeux, les réactifs étant introduits dans les proportions stœchiométriques à la température initiale de 298 K, si l'oxydation se fait uniquement avec du dioxygène.
- Même question si l'oxydation se fait dans l'air.
- Le méthane peut aussi s'oxyder selon la réaction d'oxydation incomplète $\text{CH}_{4(g)} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$ d'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ = -533,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quels sont les inconvénients majeurs de cette réaction ?

Données :

Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 373 K : $\Delta_{\text{vap}} h^\circ(\text{H}_2\text{O}, 373 \text{ K}) = 2258 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Composé	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$C_{p,m}^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	29,3	29,4	46,7	33,6	75,2

1.7 Résolution de problème : consommation d'une voiture

Estimer la consommation de carburant d'une voiture roulant à $90 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$, exprimée en litres pour 100 km. Données :

- expression de la force de traînée exercée par un fluide sur un solide : $F = \frac{1}{2} \rho v^2 S C_x$ où ρ est la masse volumique du fluide, v la vitesse du solide. S est la section du solide projeté dans la direction du déplacement, C_x est un nombre sans dimension caractéristique de la forme du solide, de l'ordre de 0,3 pour une voiture classique.
- enthalpie de vaporisation de l'octane : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité 0,72 ;
- énergies de liaison données (cf. cours par exemple).

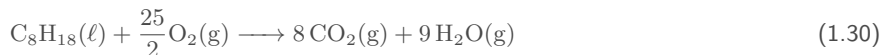
Un moteur thermique convertit l'énergie thermique Q reçue par la réaction de combustion en énergie mécanique \mathcal{E}_{mec} nécessaire pour compenser les frottements. Ainsi

- d'un point de vue mécanique :

$$\mathcal{E}_{\text{mec}} = F\ell = \frac{1}{2} \rho_{\text{air}} v^2 S C_x \ell \quad (1.29)$$

avec $\ell = 100 \text{ km}$ la distance parcourue, $\rho_{\text{air}} \simeq 1,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ la masse volumique de l'air (que l'on retrouve avec la loi des gaz parfaits), $v = \frac{90}{3.6} = 25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $S \sim 3 \text{ m}^2$ la surface projetée de la voiture ;

- d'un point de vue thermique, on peut calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'octane :



à l'aide des énergies de liaison et de l'enthalpie de vaporisation :

$$\Delta_r H^\circ = 7E(\text{C}=\text{C}) + 18E(\text{C}-\text{H}) + \frac{25}{2} E(\text{O}=\text{O}) - 16E(\text{C}=\text{O}) - 18E(\text{O}-\text{H}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ = -4030 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.31)$$

L'énergie thermique cédée par la combustion de l'octane s'écrit alors :

$$Q = n \Delta_r H^\circ = \frac{\rho_{\text{oct}} V}{M_{\text{oct}}} \Delta_r H^\circ \quad (1.32)$$

avec $\rho_{\text{oct}} = 0,72 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ la masse volumique de l'octane, $M_{\text{oct}} = 114 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sa masse molaire et V le volume d'essence consommé ;

- soit enfin en utilisant le rendement du moteur $\eta = \frac{\mathcal{E}_{\text{mec}}}{Q} \sim 0,35$, on combine l'ensemble des données précédentes :

$$V = \frac{\rho_{\text{air}} v^2 S C_x \ell M_{\text{oct}}}{2 \eta \Delta_r H^\circ \rho_{\text{oct}}} \sim 3,9 \text{ L}/100 \text{ km} \quad (1.33)$$

C'est un ordre de grandeur cohérent comparativement à la consommation d'une voiture actuelle (entre 4 et 10 L/100 km en moyenne). On n'a par contre pas pris en compte les frottements dans la chaîne de transmission mécanique (courroies, roulements, etc), qui diminueraient le rendement de conversion thermique-mécanique (et donc augmenterait la consommation).

Potentiel thermodynamique et potentiel chimique

Sommaire

2.1 Potentiel thermodynamique	2
2.1.1 Rappels de mécanique	2
2.1.2 Recherche de l'état d'équilibre d'un système isolé	2
2.1.3 Potentiel thermodynamique d'une transformation isotherme et isobare	3
2.2 Potentiel chimique d'un corps pur	5
2.3 Changement d'état du corps pur	6
2.3.1 Différentielle de G	6
2.3.2 Équilibre diphasé	6
2.3.3 Grandeurs de transition de phase	6
2.4 Variance	7
2.5 Expression du potentiel chimique	7
2.5.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur (HP)	7
2.5.2 Potentiels chimiques des constituants dans un mélange	8
2.5.3 Enthalpie libre d'un mélange	8

Questions de cours :

- Présenter brièvement le concept de potentiel thermodynamique. Montrer que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes et isobares. Préciser le travail utile maximal récupérable.
- Définition du potentiel chimique d'un corps pur. Expression de G en fonction du potentiel chimique.
- Montrer à l'aide de G qu'il existe une courbe de transition de phase entre deux états physiques d'un corps pur dans un diagramme (P, T) et préciser les conditions d'équilibre.
- Variance : définition, cas d'un corps pur.
- Expression du potentiel chimique dans le cas général. Préciser l'expression de l'activité dans les cas standards. Donner l'expression de G en fonction des potentiels chimiques de différents constituants d'un mélange.

Capacités exigibles du BO :

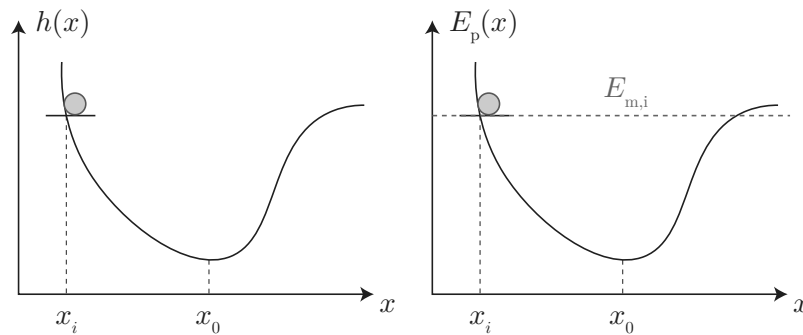
- Justifier que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
- Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
- Citer les expressions des différentielles de U , H , G .
- Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
- Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
- Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P, T) .
- Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en équilibre.
- Prévoir le sens de l'évolution d'un corps pur diphasé hors d'équilibre.
- Citer l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.
- Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques.

I. Potentiel thermodynamique

I.1 Rappels de mécanique

Rappelons brièvement quelques éléments de mécanique. Lors de l'étude d'un système soumis entre autres à des forces conservatives, il est apparu assez naturellement que :

- l'énergie potentielle est une grandeur appropriée pour étudier l'évolution d'un système après lui avoir appliqué des conditions initiales ;
- elle permet de déterminer les éventuels états d'équilibre et leur stabilité.



Prenons un exemple concret : une bille placée initialement en haut d'une cuvette, bloquée par un taquet placé en $x = x_i$: x est la variable d'état de la bille, fixée par un opérateur extérieur. On lui associe une énergie potentielle $E_p(x)$. En relâchant la contrainte (on enlève le taquet), la bille va se mettre en mouvement, elle va osciller au fond de la cuvette puis s'arrêter en x_0 au bout d'un certain temps du fait de la dissipation.

L'énergie potentielle nous permet de justifier cela :

- le système évolue spontanément dans le sens d'une diminution d'énergie potentielle. En effet, d'après le théorème de l'énergie mécanique, l'énergie mécanique ne peut que décroître en l'absence de forces motrices : $dE_m = \mathcal{P}_{n.c.} dt < 0$. De plus, l'énergie cinétique, initialement nulle, va au début du mouvement augmenter, donc $dE_p = dE_m - dE_c < 0$ caractérise l'évolution du système ;
- de manière globale on note que $\Delta E_p \leq 0$;
- le nouvel état d'équilibre, de vitesse nulle, correspond à un minimum d'énergie potentielle compatible avec les contraintes restantes ;
- l'énergie potentielle perdue par le système au cours de cette transformations est récupérée partiellement en énergie cinétique (phase d'oscillation), mais est finalement entièrement dissipée (frottements).

On connaît même mathématiquement les conditions : une fois le taquet enlevé, la variable d'état x de la bille va évoluer et s'ajuster à une valeur $x_{eq} = x_0$ qui minimise l'énergie potentielle :

$$\frac{dE_p}{dx}(x = x_{eq}) = 0 \quad (2.1)$$

et on sait déterminer si l'équilibre est stable en repérant si l'énergie potentielle est minimale :

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2}(x = x_{eq}) > 0 \quad (2.2)$$

L'énergie potentielle fournit donc un **critère d'évolution, d'équilibre et même de stabilité de cet équilibre**. En thermodynamique, l'idée est de pouvoir effectuer les mêmes opérations : trouver à la fois un critère d'évolution et d'équilibre. Il va néanmoins falloir construire de nouveaux outils, car des grandeurs purement thermodynamiques régissent les systèmes (comme la température ou l'entropie).

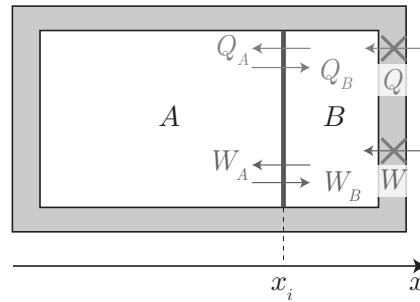
I.2 Recherche de l'état d'équilibre d'un système isolé

Prenons un premier exemple thermodynamique : un fluide est enfermé dans un récipient adiabatique séparé en deux parties A et B par une paroi mobile et diatherme. Cette dernière est initialement bloquée à la position x_i par un taquet que l'on libère. La position, et donc les volumes V_A et V_B , sont des

paramètres extérieurs, devenant des variables internes du système après relâchement de la contrainte. On peut appliquer le premier et le second principe au système constitué du fluide et de la paroi :

$$\begin{cases} \Delta U = W + Q = 0 & \text{car le système est isolé} \\ \Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_e} + S_{\text{créée}} = S_{\text{créée}} \geq 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

L'entropie d'un tel système isolé va augmenter jusqu'à atteindre sa position maximale, correspondant au critère d'évolution spontanée. La position de la cloison va donc s'ajuster afin de maximiser S (ou minimiser $-S$, appelée parfois la néguentropie).



Pour déterminer rigoureusement l'état d'équilibre, il suffit d'écrire la différentielle de l'entropie. On rappelle que $dU = -PdV + TdS$, donc $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$ et S apparaît comme une fonction des variables « naturelles » U et V . Justement ici, ce sont deux variables internes : le volume V_A par exemple ($V = V_A + V_B$ étant constant), et l'énergie interne U_A (l'énergie interne totale $U = U_A + U_B$ est constante, bien que des échanges thermiques soient possibles entre les deux compartiments). On néglige ici l'énergie cinétique de la paroi. Par extensivité de S :

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{P_A}{T_A}dV_A + \frac{dU_B}{T_B} + \frac{P_B}{T_B}dV_B \quad (2.5)$$

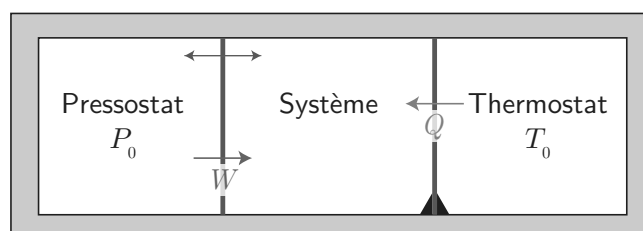
$$\begin{aligned} * \quad dS &= \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A \\ &\quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \\ &\quad dU_B = -dU_A \quad \quad dV_A = -dV_B \end{aligned} \quad (2.6)$$

À l'équilibre, $dS = 0$, et on trouve $T_A = T_B$ et $P_A = P_B$. On dit alors que S est un **potentiel thermodynamique** adapté à l'étude des systèmes thermodynamiques isolés, en référence à l'énergie potentielle des systèmes mécaniques. Certes, cette méthode paraît ici complexe pour ce cas simple. Elle va permettre, dans des cas plus généraux et complexes, de trouver effectivement un critère d'évolution et d'équilibre pour un système pouvant par exemple échanger de l'énergie thermique, du volume, des quantités de matière, de l'énergie électrique, etc.

I.3 Potentiel thermodynamique d'une transformation isotherme et isobare

a) Enthalpie libre

Lors de l'étude de réactions chimiques, par exemple, il est souvent d'usage de considérer les transformations comme isobares et isothermes, du fait de l'équilibre avec un thermostat de température $T_{\text{ext}} = T$ et avec un pressostat de pression $P_{\text{ext}} = P$ (la pièce dans laquelle se trouve un bécher).



Notons que le programme impose une transformation isotherme et isobare, mais l'ensemble des raisonnements qui vont suivre pourraient s'appliquer à une transformation monobare et monotherme (situation la plus réaliste lors de l'étude de transformations chimiques où d'éventuelles réactions exothermiques ou endothermiques pourrait amener des modifications temporaires du volume et de la température du système). Si la cinétique de réaction est suffisamment lente, on peut considérer être constamment à l'équilibre thermodynamique d'un point de vue mécanique et thermique.

En s'appuyant sur les deux principes de la thermodynamique appliqués à un système quelconque entre les états initial et final, on va chercher à construire un potentiel thermodynamique adapté :

$$\Delta U = W + Q = -P\Delta V + Q \quad (2.7)$$

en supposant que le système n'est soumis qu'aux forces extérieures de pression. Ainsi $Q = \Delta(U + PV)$. Le second principe s'écrit alors :

$$* \quad \Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_e} + S_{\text{créée}} = \frac{Q}{T} + S_{\text{créée}} = \frac{\Delta(U + PV)}{T} + S_{\text{créée}} \quad (2.8)$$

soit en isolant l'ensemble des variations :

$$\Delta(U + PV - TS) = -TS_{\text{créée}} \leq 0 \quad (2.9)$$

On introduit alors une nouvelle grandeur thermodynamique :

Enthalpie libre

Par définition, on appelle **enthalpie libre**, notée G , la fonction d'état extensive et additive :

$$* \quad G = U + PV - TS = H - TS \quad (2.10)$$

homogène à une énergie et ne dépendant que des variables d'état du système.

L'enthalpie libre vérifie alors $\Delta G \leq 0$ constituant un critère d'évolution et d'équilibre pour un système thermodynamique évoluant de manière isobare et isotherme. C'est cette fonction qui joue ici le rôle de potentiel thermodynamique :

- toute évolution spontanée d'un système évoluant de manière isobare et isotherme s'accompagne nécessairement d'une diminution de G ;
- l'équilibre final sera atteint lorsque la fonction G aura atteint son minimum par rapport à toutes les variables internes, et $dG = 0$ à l'équilibre.

b) Différentielle de G

On peut écrire l'identité thermodynamique associée à G :

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) = (-PdV + TdS) + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.11)$$

$$* \quad \Rightarrow \quad dG = VdP - SdT \quad (2.12)$$

Les variables d'état P et T sont alors les variables naturelles de la fonction $G(P, T)$, et on a même $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$.

Notons que la différentielle fait apparaître deux couples de variables dites conjuguées (P, V) et (T, S) : ces couples associent chacun une grandeur intensive (P ou T) à une grandeur extensive (resp. V et S), et leur produit est homogène à une énergie.

Rappelons les deux autres identités thermodynamiques :

$$\begin{cases} dU(S, V) = -PdV + TdS & (2.13) \\ dH(S, P) = VdP + TdS & (2.14) \end{cases}$$

À chaque situation expérimentale correspond un jeu de variables approprié auquel correspond une fonction thermodynamique. On passe de U à H ou G par une opération appelée transformation de Legendre.

c) Travail utile maximal récupérable

Revenons à l'étude d'un système lors d'une transformation isobare et isotherme. Considérons maintenant qu'il existe un autre travail que celui des forces extérieures de pression, noté W' . Par une même démonstration qu'en a), on aboutit à :

$$\Delta G = W' - TS_{\text{créée}} \quad (2.15)$$

Le travail reçu par l'extérieur, appelé ici travail utile, étant l'opposé de celui reçu par le système, $W_{\text{utile}} = -W' = -\Delta G - TS_{\text{créée}} \leq -\Delta G$ car $S_{\text{créée}} \geq 0$. Il vient :

$$W_{\text{utile}} \leq -\Delta G \quad (2.16)$$

c'est-à-dire que $-\Delta G$ quantifie le travail utile maximal récupérable par l'extérieur. C'est par exemple le cas de l'étude d'une pile électrochimique, où l'on veut pouvoir quantifier le travail électrique maximal que l'on pourra récupérer.

II. Potentiel chimique d'un corps pur

Dans cette partie, on s'intéresse à un système **ouvert** composé d'un seul corps pur sous une seule phase. Sa quantité de matière est variable (par échange avec l'extérieur, réaction chimique, etc.), son énergie interne s'écrit $U(S, V, n)$, et sa différentielle :

$$dU = -PdV + TdS + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn \quad (2.17)$$

faisant apparaître un nouveau terme appelé **potentiel chimique**, noté μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \quad (2.18)$$

et s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. On retiendra nouvelle forme de l'identité thermodynamique :

$$dU = -PdV + TdS + \mu dn \quad (2.19)$$

faisant apparaître une quantité souvent appelée travail chimique (ou énergie chimique échangée) liée à la variation de quantité de matière μdn (homogène à une énergie). Les expressions de H et G en lien avec U conduisent à réécrire les deux autres identités thermodynamiques :

$$\begin{cases} dH(S, P, n) = VdP + TdS + \mu dn & \text{et} & \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} \end{cases} \quad (2.20)$$

$$\begin{cases} dG(P, T, n) = VdP - SdT + \mu dn & \text{et} & \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \end{cases} \quad (2.21)$$

Le potentiel chimique va plutôt nous servir pour l'étude des transitions de phase (cf. III.) et pour les réactions chimiques (chapitre C3), deux situations où les variables (P, T, n) sont les plus adaptées : on utilisera donc préférentiellement l'enthalpie libre et on retiendra :

$$dG(P, T, n) = VdP - SdT + \mu dn \quad \text{et} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \quad (2.22)$$

μ est une grandeur intensive, elle ne dépend donc pas de n : $\mu(P, T)$, si bien que l'intégration par rapport à n permet d'écrire G :

$$G(P, T, n) = n\mu(P, T) \quad (2.23)$$

c'est-à-dire encore que le **potentiel chimique d'un corps pur seul dans sa phase s'identifie à son enthalpie libre molaire**. Voyons maintenant comment exprimer l'enthalpie libre dans le cas d'un corps pur sous plusieurs phases.

III. Changement d'état du corps pur

Considérons un système fermé constitué d'un corps pur pouvant être présent sous deux phases distinctes (par exemple liquide et gazeuse) notées A et B . Les deux sous-systèmes peuvent librement échanger de l'énergie, du volume et de la matière. Les paramètres extérieurs étant la température, la pression et la quantité de matière totale, toutes trois imposées par l'opérateur, on choisit d'utiliser G comme potentiel thermodynamique. Pour simplifier, on considère les équilibres thermiques et mécaniques déjà réalisés, seule la variable interne n_A (ou n_B) peut varier, avec $n = n_A + n_B = \text{cste}$.

III.1 Différentielle de G

Calculons la différentielle de G afin de déterminer les critères d'évolution et d'équilibre d'un tel système :

$$dG = dG_A(n_A) + dG_B(n_B) = \mu_A(P, T)dn_A + \mu_B(P, T)dn_B = \left(\mu_A(P, T) - \mu_B(P, T) \right) dn_A$$

\uparrow
 $dn_B = -dn_A$

(2.24)

* Avec l'utilisation du critère d'évolution spontanée $dG < 0$ et d'équilibre $dG = 0$:

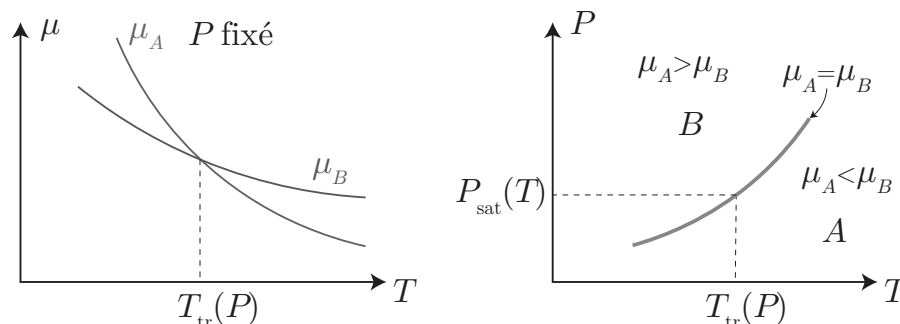
- si $\mu_A(P, T) > \mu_B(P, T)$, alors $dn_A < 0$ donc la phase A disparaît au profit de la phase B ;
- si au contraire $\mu_B(P, T) > \mu_A(P, T)$, alors $dn_A > 0$, donc la phase B disparaît au profit de la phase A ;
- si enfin $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$, on a une situation d'équilibre diphasé indépendamment de n_A , c'est-à-dire en des proportions quelconques entre les deux phases.

III.2 Équilibre diphasé

Pour résumer le paragraphe précédent :

Évolution et équilibre d'un corps pur diphasé

- si $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$, on a un équilibre diphasé (en proportions quelconques) ;
- sinon, c'est la phase de potentiel chimique la plus élevée qui disparaît.



Cela permet de justifier l'existence d'une courbe de transition de phase dans le diagramme (P, T) : l'équilibre diphasé n'est réalisé que pour des valeurs bien précises de température et de pression. En particulier à température fixée, l'égalité des potentiels chimiques impose une relation sur la pression à laquelle peut exister un équilibre, appelée **pression de saturation** $P_{\text{sat}}(T)$; de même à pression imposée, elle impose la température de la transition de phase $T_{\text{tr}}(P)$.

L'égalité $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$ nous apporte donc sous une forme implicite l'équation de la courbe de transition de phase. Notons également que l'enthalpie libre étant indépendante de la proportion dans le mélange à l'équilibre diphasé, l'équilibre est indifférent. Ainsi une transition de phase constitue bien un exemple de transformation réversible isobare et isotherme au cours de laquelle la proportion du mélange varie continûment tout en restant constamment en équilibre avec l'extérieur.

III.3 Grandeurs de transition de phase

Rappelons quelques résultats : lors d'une transition de phase entre phases classiques (solide, liquide, gaz), il y a discontinuité de l'entropie et donc de l'enthalpie à l'issue d'une transition de phase. Cepen-

dant, comme on vient de le voir, l'enthalpie libre G est continue à la transition de phase .
On a donc $\Delta H_{12} = \Delta_{\text{ch}} H$ la chaleur latente de changement d'état, mais également $\Delta S_{12} = \Delta_{\text{ch}} H / T_{12}$ et $\Delta G_{12} = 0$.

On parle alors de transition de phase du premier ordre, car une des dérivées de G est discontinue, en l'occurrence S , faisant alors apparaître des chaleurs latentes de transition de phase.

IV. Variance

De manière générale, lorsqu'on étudie un système à l'équilibre constitué de plusieurs corps mélangés et répartis sous plusieurs phases, les variables intensives jouent un rôle essentiel car ce sont elles qui permettent de caractériser les propriétés intrinsèques du mélange (température, pression, fractions molaires, etc.) indépendamment des quantités de matières.

Variance

* La variance v d'un système physico-chimique à l'équilibre est le **nombre de paramètres intensifs ET indépendants** que l'expérimentateur peut choisir librement afin de fixer entièrement l'état d'équilibre du système (nature, concentration du mélange dans chaque phase, etc). On peut l'apparenter au nombre de degrés de liberté du système.

Prenons le cas d'un corps pur : les variables intensives nécessaires à la caractérisation complète de chaque phase du système sont la température T et la pression P . Ainsi :

- * si le corps pur est sous une seule phase, on peut fixer librement la température et la pression tout en maintenant un état d'équilibre, d'où $v = 2$;
- * si le corps pur est sous deux phases en équilibre, la relation $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$ doit être vérifiée, ce qui impose la valeur de la pression en fonction de la température (ou inversement), et si on change l'une tout en maintenant l'équilibre, l'autre est « contrainte » : on n'a plus qu'un paramètre modifiable, $v = 1$;
- * dans le cas du point triple, en présence de trois phases, on va avoir deux relations $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T) = \mu_C(P, T)$ qui imposent un seul couple de valeurs (P, T) : on ne peut plus rien modifier, $v = 0$.

On écrit généralement la formule $v = 3 - \varphi$ où φ est le nombre de phases à l'équilibre. Dans des cas plus complexes de mélanges, nous verrons comment calculer cette variance (chapitre C4 et C5).

V. Expression du potentiel chimique

On vient de voir un premier usage des potentiels chimiques dans l'étude des transitions de phase. Il est donc important de pouvoir exprimer le potentiel chimique pour les différentes phases d'un corps pur.

V.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur (HP)

On cherche à exprimer le potentiel chimique d'un gaz parfait seul dans sa phase, dont les variables naturelles sont (P, T) . Pour cela, exprimons la dérivée partielle de $\mu(P, T)$ par rapport à P :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial n} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} \right)_{T,P} \quad (2.25)$$

en se servant de l'égalité de Schwartz. Or, d'après la différentielle de G , $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V$, et donc

* $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = V_m$, c'est-à-dire le volume molaire. Considérant un gaz parfait, $V_m = RT/P$, ainsi on aboutit à :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{RT}{P} \implies \mu(P, T) = \mu(T, P^\circ) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = \mu(T, P^\circ) + RT \ln a_{(g)} \quad (2.26)$$

On a ici pris comme référence de pression la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$. On dit alors que $\mu(T, P^\circ) = \mu^\circ(T)$ est le potentiel chimique standard du gaz à la température T .

V.2 Potentiels chimiques des constituants dans un mélange

Potentiel chimique

De manière générale, on admet l'expression générale du potentiel chimique μ_i d'un constituant i quelconque dans un système physico-chimique (avec des mélanges, différentes phases, etc.) :

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad (2.27)$$

où $\mu_i^\circ(T)$ et a_i sont le potentiel chimique standard et l'activité chimique du constituant i .

Ainsi on distingue plusieurs cas, résumés dans le tableau ci-dessous, avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$:

Constituant	Expression du potentiel chimique	Activité du constituant i	État standard du constituant
Gaz parfait pur	$\mu(P, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$	$a = \frac{P}{P^\circ}$	Gaz parfait à T sous P°
Constituant gazeux i d'un mélange idéal de gaz parfaits	$\mu_i(P, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ} x_i$	Gaz parfait i à T sous P°
Constituant liquide (ou solide) seul dans sa phase	$\mu(P, T) \simeq \mu^\circ(T)$	$a = 1$	Corps pur à T sous P°
Constituant liquide i d'un mélange idéal (ou solide d'un alliage solide idéal)	$\mu_i(P, T) \simeq \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i)$	$a_i = x_i$	Corps pur à T sous P°
Soluté i en solution aqueuse	$\mu_i(P, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	Constituant i à T sous P° se comportant comme si la solution était infiniment diluée à une concentration $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (hypothétique)
Solvant	$\mu_i(P, T) \simeq \mu_i^\circ(T)$	$a = 1$	Corps pur à T sous P°

Le fait que le potentiel chimique d'une phase liquide ou solide pure soit quasiment constant provient du fait qu'un liquide ou un solide est très peu compressible, le volume molaire est quasiment indépendant de la pression.



Pour les solides ou liquides en mélanges, on n'utilisera les fractions molaires que dans les phases où les constituants forment un mélange. Si les deux éléments sont chacun dans leur phase (ex : huile et eau liquides), leur activité vaut 1.

V.3 Enthalpie libre d'un mélange

Dans le cas d'un mélange de N constituants i , de quantité de matière respective n_i , on redéfinit le potentiel chimique pour chaque constituant comme étant l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant :

$$\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, n_N) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.28)$$

La différentielle de G s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.29)$$

*

et la relation d'Euler démontrée au chapitre précédent s'écrit dans le cas particulier de l'enthalpie libre :

$$G(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum_i n_i \mu_i \quad (2.30)$$

Exercices

2.1 Solubilité du diiode

On considère d'une part le diiode solide à 25°C sous 1 bar pour lequel on donne $\mu^\circ(I_{2(s)}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (convention arbitraire).

On considère d'autre part le diiode aqueux à 25°C sous 1 bar pour lequel on donne $\mu^\circ(I_{2(aq)}) = 16,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Préciser les deux états standard à considérer.
2. Déterminer la solubilité du diiode à 25°C.

-
1. Pour le solide : pur à P° et à la température T ; pour le soluté : de concentration $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ se comportant comme une solution infiniment diluée, sous P° et T .
 2. Lorsque l'on atteint la limite de solubilité, on a un équilibre liquide-solide qui est vérifié, et qui implique l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu(T, I_2(aq)) = \mu(T, I_2(s)) \iff \mu^\circ(T, I_2(aq)) + RT \ln\left(\frac{c}{c^\circ}\right) = \mu^\circ(T, I_2(s)) \quad (2.31)$$

$$\iff c = c^\circ \exp\left(\frac{\mu^\circ(T, I_2(s)) - \mu^\circ(T, I_2(aq))}{RT}\right) = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (2.32)$$

2.2 Partage d'un soluté entre deux solvants

1. Rappeler l'expression du potentiel chimique μ d'un soluté d'une solution idéale diluée en fonction de son potentiel chimique standard $\mu^\circ(T)$ et de sa concentration c .

On considère, à la température T , un soluté A en solution dans deux fluides non miscibles, notés par les indices 1 et 2. On rappelle que pour un soluté d'une solution idéale diluée, l'état standard n'est pas l'espèce pure mais l'espèce à la concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ se comportant comme une espèce infiniment diluée. Par conséquent, l'état standard du soluté dépend *a priori* de la nature du solvant. On notera donc μ_1° le potentiel standard de A dans le solvant 1 et μ_2° le potentiel standard de A dans le solvant 2.

2. Quelle relation a-t-on à l'équilibre entre le potentiel chimique μ_1 de A dans 1 et le potentiel chimique μ_2 de A dans 2 ?
3. En déduire qu'à l'équilibre, les concentrations c_1 et c_2 de A dans les solvants 1 et 2 sont reliés par $\frac{c_2}{c_1} = k$ où k est une constante à déterminer qui ne dépend que de la température.
4. Un récipient contient $V = 1 \text{ L}$ d'eau (solvant 1) et $V = 1 \text{ L}$ de benzène (solvant 2), liquides non miscibles. On introduit $n = 0,100 \text{ mol}$ de phénol (soluté A) dans le récipient. Celui-ci se dissout dans l'eau et le benzène. On donne la différence entre les potentiels chimiques standard du phénol dilué dans l'eau et dans le benzène : $\mu_1^\circ - \mu_2^\circ = -898 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. La température vaut $T = 298 \text{ K}$. Déterminer les concentrations c_1 et c_2 du phénol dans l'eau et dans le benzène.

1. $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c}{c^\circ}\right)$.

2. On a simplement $\mu_1 = \mu_2$.

3. Cette équation se retraduit en terme de concentrations :

$$\mu_1^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_1}{c^\circ}\right) = \mu_2^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_2}{c^\circ}\right) \iff \frac{c_2}{c_1} = \exp\left(\frac{\mu_1^\circ(T) - \mu_2^\circ(T)}{RT}\right) = k \quad (2.33)$$

4. On a d'une part $c_1 + c_2 = \frac{n_1}{V} + \frac{n_2}{V} = \frac{n}{V}$, et d'autre part $\frac{c_2}{c_1} = k = 0,70$. On en déduit $c_1 = \frac{n/V}{1+k} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_2 = k c_1 = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.3 Ébullition du mercure

À 25°C, du mercure est en équilibre sous deux phases, l'une liquide, l'autre vapeur. On néglige l'influence de la pression sur le potentiel chimique du liquide.

1. (a) Donner l'expression des potentiels chimiques du mercure liquide et vapeur.

- (b) Déterminer la pression de vapeur saturante du mercure à 25 °C.
2. (a) Démontrer le lien entre $\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T}$ et l'entropie molaire standard. Comment varie l'entropie molaire standard avec la température ?
- (b) Déterminer la température d'ébullition du mercure sous une pression $P^\circ = 1$ bar (résoudre avec la calculatrice).

On donne $\int \ln T dT = T \ln T - T + \text{cste}$.

Données à 298 K : $\mu^\circ(\text{Hg}(\ell)) - \mu^\circ(\text{Hg}(\text{g})) = -32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{Hg}(\ell)) = 76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{Hg}(\text{g})) = 175 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}^\circ(\text{Hg}(\ell)) = 28,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}^\circ(\text{Hg}(\text{g})) = 21,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. (a) Pour le mercure liquide, $\mu(\text{Hg}(\ell))(T) = \mu^\circ(\text{Hg}(\ell))(T)$, pour le mercure vapeur, $\mu(\text{Hg}(\text{g})) = \mu^\circ(\text{Hg}(\text{g})) + RT \ln \left(\frac{P(\text{Hg})}{P^\circ} \right)$.
- (b) Lorsque le mercure liquide est en équilibre avec sa phase vapeur, on a égalité entre les potentiels chimiques, et la phase vapeur a comme pression la pression de vapeur saturante. Ainsi :

$$\mu(\text{Hg}(\ell))(T) = \mu(\text{Hg}(\text{g})) \iff \mu^\circ(\text{Hg}(\ell))(T) = \mu^\circ(\text{Hg}(\text{g})) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ} \right) \quad (2.34)$$

d'où

$$P_{\text{sat}} = P^\circ \exp \left(\frac{\mu^\circ(\text{Hg}(\ell))(T) - \mu^\circ(\text{Hg}(\text{g}))}{RT} \right) = 0,246 \text{ Pa} \quad (2.35)$$

2. Utilisons la formule de Schwartz :

$$\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial n} \right) = \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial T} \right) = - \frac{\partial S^\circ}{\partial n} = -S_m^\circ \quad (2.36)$$

D'autre part, il faut exprimer l'entropie molaire standard, qui dépend de la température. Pour cela, rappelons que la variation d'entropie à pression constante s'écrit :

$$S(T, P) = C_p \ln \left(\frac{T}{T_i} \right) + \text{cste} \implies S_m^\circ(T) = S_m^\circ(T_i) + C_{p,m}^\circ \ln \left(\frac{T}{T_i} \right) \quad (2.37)$$

Ainsi, après intégration et simplification :

$$\mu^\circ(T) = \mu^\circ(T_i) - S_m^\circ(T_i)(T - T_i) - C_{p,m}^\circ \left(T \ln \left(\frac{T}{T_i} \right) + T_i - T \right) \quad (2.38)$$

Ainsi, si on cherche la température d'ébullition du mercure à une pression P° , on cherche donc à quelle température l'égalité $\mu^\circ(T, \text{Hg}(\ell)) = \mu^\circ(T, \text{Hg}(\text{g}))$ est vérifiée. À l'aide des données en annexe et d'une résolution numérique, on trouve $T = 631 \text{ K}$.

2. 4 Carbone graphite et diamant

1. Calculer le volume molaire V_m des carbones graphite et diamant.
2. Déterminer la différence des enthalpies molaires standard H_m° des carbones graphite et diamant.
3. (a) Déterminer la différence des enthalpies libres molaires standard G_m° des carbones graphite et diamant.
- (b) Déterminer la forme la plus stable du carbone à $T = 298 \text{ K}$ et sous $P^\circ = 1$ bar.
4. On fait souvent l'approximation suivante pour un corps pur en phase condensée : $\mu(P, T) \simeq \mu^\circ(T)$.
- (a) Montrer qu'on a en fait $\mu(P, T) = \mu^\circ(T) + V_m \times (P - P^\circ)$ (en supposant le volume molaire V_m indépendant de P).
- (b) Estimer la pression P à laquelle les deux formes cristallines sont en équilibre à $T = 298 \text{ K}$.

Données : Masse molaire du carbone $M = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

À 298 K,		C (diamant)	C (graphite)
	$\Delta_r H^\circ$ de la réaction $\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-395,3	-393,4
	S_m° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	2,439	5,694
	masse volumique ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	3513	2270

1. $V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m} \times M = \frac{M}{\rho}$, soit $V_m(\text{C}(\text{gr})) = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_m(\text{C}(\text{d})) = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Il suffit d'effectuer la différence d'enthalpie de réaction selon que l'on parte du graphite ou du diamant :

$$H_m^\circ(\text{gr}) - H_m^\circ(\text{d}) = \Delta_r H^\circ(\text{d}) - \Delta_r H^\circ(\text{gr}) = -1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2.39)$$

3. (a) Avec $G = H - TS$

$$\Delta G_m^\circ = G_m^\circ(\text{gr}) - G_m^\circ(\text{d}) = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ = -2,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2.40)$$

- (b) Comme on identifie pour un corps pur enthalpie libre molaire et potentiel chimique, c'est la phase de potentiel chimique le plus élevé qui disparaît : c'est donc le graphite qui est stable.

4. (a) On a montré dans le cours que $\frac{\partial \mu}{\partial P} = V_m$, donc l'intégration entre P° et P conduit à la formule donnée.

- (b) Équilibre si égalité des potentiels chimiques $\mu(\text{gr}) = \mu(\text{d})$, d'où :

$$\Delta G_m^\circ = (V_m(\text{d}) - V_m(\text{gr}))(P - P^\circ) \iff P = P^\circ + \frac{\Delta G_m^\circ}{V_m(\text{d}) - V_m(\text{gr})} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 15 \cdot 10^3 \text{ bar} \quad (2.41)$$

2.5 Gaz parfait dans un mélange

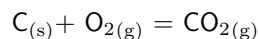
1. On considère un mélange gazeux assimilé à un mélange idéal de gaz parfaits, sous pression P et température T fixées.

- (a) Rappeler l'expression du potentiel chimique $\mu_i(P, T)$ du constituant A_i dans le mélange en fonction de quantités que l'on définira.

- (b) Rappeler l'expression de $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i}$.

- (c) En déduire que l'entropie molaire $S_{m,i}$ du constituant A_i s'exprime par $S_{m,i}(P, T) = S_{m,i}^\circ(T) - R \ln \frac{P_i}{P^\circ}$.

2. On considère le système constitué par $n = 1$ mol de dioxygène gazeux $\text{O}_{2(\text{g})}$ sous T , P° ainsi que x moles de carbone solide $\text{C}_{(\text{s})}$. Il se produit la réaction isobare, isotherme supposée totale (on prendra $x < n$) :



- (a) Exprimer l'enthalpie libre G_1 du système à l'état initial.

- (b) Exprimer l'enthalpie libre G_2 du système à l'état final.

- (c) Exprimer la variation $\Delta G = G_2 - G_1$ en fonction des potentiels chimiques standard μ_i° , de T , x et n . Quel serait numériquement le signe de ΔG ?

- (d) Déterminer ΔS .

1. (a) $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$, avec μ_i° le potentiel chimique du constituant A_i pris dans son état standard à la température T , P_i la pression partielle.

- (b) D'après $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$, il vient $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S$.

- (c) Ainsi, à l'aide de la formule de Schwartz :

$$S_{m,i}(T, P) = -\frac{\partial S}{\partial n_i} = -\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T} - R \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right) \quad (2.42)$$

conduisant à la formule demandée, en posant $S_{m,i}^\circ = -\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T}$.

2. (a) D'après l'expression du cours de l'enthalpie libre d'un mélange :

$$G_1 = x\mu(\text{C(s)}) + n\mu(\text{O}_{2(\text{g})}) = x\mu^\circ(\text{C(s)}) + n\mu^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) \quad (2.43)$$

car $P(\text{O}_2) = P^\circ$.

- (b) À l'état final, que reste-t-il ? La réaction est supposée totale, le carbone solide est entièrement consommé, mais $n_f(\text{O}_{2(\text{g})}) = n - x$ et $n_f(\text{CO}_{2(\text{g})}) = x$. La pression totale est constante, la quantité de matière totale gazeuse est n . D'où :

$$P(\text{O}_2) = \frac{n-x}{n}P^\circ \quad \text{et} \quad P(\text{CO}_2) = \frac{x}{n}P^\circ \quad (2.44)$$

Donc l'enthalpie libre G_2 du système à l'état final s'écrit :

$$G_2 = n_f(\text{O}_{2(\text{g})})\mu(\text{O}_2) + n_f(\text{CO}_{2(\text{g})})\mu(\text{CO}_2) \quad (2.45)$$

$$= (n-x)\mu^\circ(\text{O}_2) + (n-x)RT \ln \left(\frac{n-x}{n}\right) + x\mu^\circ(\text{CO}_2) + xRT \ln \left(\frac{x}{n}\right) \quad (2.46)$$

(c) Exprimons alors ΔG :

$$\Delta G = (n-x)\mu^\circ(\text{O}_2) + (n-x)RT \ln\left(\frac{n-x}{n}\right) + x\mu^\circ(\text{CO}_2) + xRT \ln\left(\frac{x}{n}\right) - x\mu^\circ(\text{C}) - n\mu^\circ(\text{O}_2) \quad (2.47)$$

$$= x\left(\mu^\circ(\text{CO}_2) - \mu^\circ(\text{O}_2) - \mu^\circ(\text{C})\right) + RT\left((n-x) \ln\left(\frac{n-x}{n}\right) + x \ln\left(\frac{x}{n}\right)\right) \quad (2.48)$$

Le signe de ΔG est négatif, comme G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude de cette transformation.

(d) On dérive par rapport à la température :

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -x \frac{\partial}{\partial T} \left(\mu^\circ(\text{CO}_2) - \mu^\circ(\text{O}_2) - \mu^\circ(\text{C}) \right) - R \left((n-x) \ln\left(\frac{n-x}{n}\right) + x \ln\left(\frac{x}{n}\right) \right) \quad (2.49)$$

2. 6 Température de solidification de l'eau de mer

L'eau de mer peut être assimilée à une solution idéale à 3% en masse de chlorure de sodium NaCl.

L'objectif est de déterminer à quelle température (supposée proche de 0°C) apparaît le premier glaçon (formé d'eau pure) à pression ordinaire, $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

1. Exprimer la condition d'apparition du glaçon en termes de potentiels chimiques en faisant intervenir la fraction molaire x_{NaCl} du sel dans l'eau de mer.
2. Déterminer une autre expression de la différence des potentiels standard de l'eau liquide $\mu_{\text{H}_2\text{O},l}^\circ(T)$ et de la glace $\mu_{\text{H}_2\text{O},s}^\circ(T)$ en fonction de la température T de solidification de l'eau de mer, de la température T_0 de solidification de l'eau pure et des entropies molaires $S_{\text{m},\text{H}_2\text{O},s}^\circ$ et $S_{\text{m},\text{H}_2\text{O},l}^\circ$ de la glace et de l'eau liquide.
3. Déterminer l'entropie standard de la réaction de fusion de l'eau à T_0 , pour exprimer la température T de solidification de l'eau de mer en fonction de T_0 , $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ et x_{NaCl} .
4. Calculer la fraction molaire x_{NaCl} , puis en déduire la valeur de la température d'apparition du premier glaçon.

Données : $M_{\text{H}} = 1,08 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$; Enthalpie de fusion de l'eau : $L = 6,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1. En notant x_{NaCl} la fraction molaire en sel, la fraction molaire en liquide est donc $1 - x_{\text{NaCl}}$. À l'équilibre entre la phase liquide et la phase solide, on a alors l'égalité des potentiels chimiques, c'est-à-dire encore :

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s)) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) + RT \ln(1 - x_{\text{NaCl}}) \quad (2.50)$$

2. Comme $\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} = -S_{\text{m}}^\circ$, en considérant ici que l'entropie molaire standard est une constante, on peut intégrer :

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O})(T) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O})(T_0) - S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O})(T - T_0) \quad (2.51)$$

On peut donc écrire une autre expression de la différence de potentiels standards :

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s))(T) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s))(T_0) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T_0) + (S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(s)))(T - T_0) \quad (2.52)$$

et comme à T_0 , on a équilibre entre les potentiels chimiques pour la phase liquide et solide, il vient simplement :

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s))(T) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T) = RT \ln(1 - x_{\text{NaCl}}) = (S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(s)))(T - T_0) \quad (2.53)$$

3. Lors du changement d'état à la température T_0 , on peut montrer que

$$\Delta_{\text{fus}}S^\circ = S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(s)) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ}{T_0} \quad (2.54)$$

on peut donc isoler la température en combinant les deux dernières équations. Il vient :

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT_0}{\Delta_{\text{fus}}H^\circ} \ln(1 - x_{\text{NaCl}})} \quad (2.55)$$

4. Le plus simple pour passer d'une fraction massique à une fraction molaire consiste à considérer un système, de masse $m = 1 \text{ kg}$, et de convertir les masses en quantité de matière :

$$\begin{cases} m(\text{NaCl}) = w(\text{NaCl})m = 30 \text{ g} \implies n(\text{NaCl}) = 0,51 \text{ mol} \end{cases} \quad (2.56)$$

$$\begin{cases} m(\text{H}_2\text{O}) = (1 - w(\text{NaCl}))m = 970 \text{ g} \implies n(\text{H}_2\text{O}) = 53,9 \text{ mol} \end{cases} \quad (2.57)$$

d'où $x_{\text{NaCl}} = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = 9,5 \cdot 10^{-3}$. Ainsi la température d'apparition du premier glaçon est $T = 272 \text{ K}$, plus faible que la température de fusion de l'eau pure (d'où l'utilisation de sel pour éviter le verglas sur les routes).

Équilibre chimique et optimisation

Sommaire

3.1	Enthalpie libre de réaction	2
3.1.1	Définition et expression	2
3.1.2	Expression de $\Delta_r G^\circ$	2
3.1.3	Combinaison linéaire d'équations chimiques	3
3.2	Équilibre chimique	3
3.2.1	Évolution d'une réaction selon le signe de $\Delta_r G$	3
3.2.2	Constante d'équilibre	4
3.2.3	Influence de la température sur $K^\circ(T)$	5
3.3	Optimisation d'un procédé chimique	5
3.3.1	Variance	5
3.3.2	Principe général de l'optimisation	7
3.3.3	Modification de la température	7
3.3.4	Modification du quotient réactionnel	7
3.3.5	Exemple d'application	8

Questions de cours :

- Enthalpie libre de réaction : définition, expression en fonction du quotient réactionnel, expression de l'enthalpie libre standard de réaction.
- Démontrer le lien entre création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à P et T fixées. Présenter les conséquences (critère d'évolution spontanée, équilibre).
- Constante d'équilibre d'une réaction chimique : définition, lien entre l'enthalpie libre de réaction et $K^\circ(T)$, influence de la température.
- Variance : définition et application à un exemple au choix du colleur.
- Sur un exemple au choix du colleur, présenter l'influence d'un facteur d'équilibre sur un équilibre de réaction (pression, température, fractions molaires, etc..)

Capacités exigibles du BO :

- Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à P et T fixées.
- Prévoir le sens d'évolution à P et T 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.
- Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.
- Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
- Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.
- Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de $K^\circ(T)$ et Q .
- Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff.
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
- Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.
- Déterminer la composition chimique du 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.
- Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique.
- Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.
- Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

Dans le chapitre précédent, on s'est attaché à démontrer l'intérêt d'introduire l'enthalpie libre G comme potentiel thermodynamique, et en donner une expression en fonction des potentiels chimiques, afin d'étudier par exemple des équilibres diphasés. Ces notions vont maintenant être mises en œuvre lors des réactions chimiques. Dans toute la suite, on s'intéresse donc à décrire l'évolution et l'équilibre d'un système physico-chimique régi par une équation de réaction chimique.

I. Enthalpie libre de réaction

I.1 Définition et expression

Pour une réaction du type $0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i A_i$, l'**enthalpie libre de réaction** est par définition :

$$\Delta_r G(T, P) = \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{P, T} \quad (3.1)$$

On peut l'exprimer en fonction des potentiels chimiques des constituants physico-chimiques du système μ_i , μ_i étant l'enthalpie libre molaire partielle du constituant :

$$\Delta_r G(T, P) = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (3.2)$$

Avec $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$, on peut réécrire l'enthalpie libre de réaction *via* le quotient de réaction $Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$:

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \ln((a_i)^{\nu_i}) = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad (3.3)$$

* en posant

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \quad (3.4)$$

l'**enthalpie libre standard de réaction**. L'expression de Q étant déterminée par les conditions dans lesquelles on prépare le système physico-chimique, il faut savoir exprimer $\Delta_r G^\circ$ afin de connaître entièrement $\Delta_r G$.

I.2 Expression de $\Delta_r G^\circ$

a) Relations générales

On peut exprimer l'enthalpie libre standard de réaction à partir des autres grandeurs de réaction :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \frac{\partial}{\partial n_i} (H_i^\circ - TS_i^\circ) = \sum_i \nu_i (H_{m,i}^\circ - TS_{m,i}^\circ) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \quad (3.5)$$

Notons également deux relations pouvant parfois être utiles :

- $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ$ car $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ (à partir de l'expression de la différentielle de G) ;
- $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$.

Pour la deuxième formule, elle vient de $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{H - TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$

On se sert donc des tables thermodynamiques pour déterminer $\Delta_r G^\circ$. Rappelons et complétons quelques éléments sur $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

b) Enthalpie standard de réaction

Rappelons que la loi de Hess nous a conduit à écrire que

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) \quad (3.6)$$

L'enthalpie standard de réaction dépend de la température selon la loi de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ \quad (3.7)$$

On utilise néanmoins couramment l'approximation d'Ellingham permettant d'écrire $\Delta_r H^\circ \simeq \text{cste}$.

On aurait très bien pu faire directement l'analogie entre $G = H - TS$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

c) Entropie standard de réaction

De la même façon, on a :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ \quad (3.8)$$

On peut prévoir le signe de $\Delta_r S^\circ$ selon l'évolution de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction. En effet, on peut noter que $S_m^\circ(g) \gg S_m^\circ(l) > S_m^\circ(s)$, et la valeur de $S_m^\circ(g)$ est relativement constante pour les différents gaz. Ainsi

*

$$\Delta_r S^\circ \simeq \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i S_{m,i}^\circ \simeq \left(\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i \right) S_m^\circ(\text{gaz}) \quad (3.9)$$

Puis :

- si $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i > 0$, c'est-à-dire que la réaction produit plus de gaz qu'elle n'en consomme, $\Delta_r S^\circ > 0$ (cohérent car davantage de particules de gaz augmente le désordre) ;
- si $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i < 0$, c'est-à-dire que la réaction consomme plus de gaz qu'elle n'en produit, $\Delta_r S^\circ < 0$

*

Par	exemple	à
298 K	$S_m^\circ(\text{O}_2)$	=
205 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹		
et	$S_m^\circ(\text{N}_2)$	=
192 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ .		

Notons que $\Delta_r S^\circ$ dépend également de la température, selon la loi

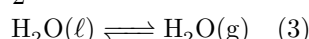
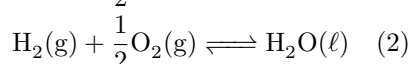
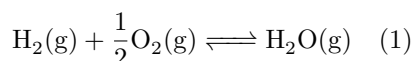
$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} \quad (3.10)$$

En effet, avec $dH = C_p dT = T dS + V dP$, $dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dP$, donc $\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T}$, conduisant ensuite à la formule énoncée.

Bien souvent, néanmoins, l'entropie standard de réaction pourra être considérée constante : on inclut cette hypothèse supplémentaire dans l'approximation d'Ellingham.

I.3 Combinaison linéaire d'équations chimiques

Rappelons que lorsqu'une équation de réaction chimique est combinaison linéaire de plusieurs autres équations, on retrouve la même relation pour les grandeurs $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. Prenons l'exemple d'une réaction permettant de rappeler les résultats concernant les changements d'état :



Avec (1) = (2) + (3), on peut donc écrire, à la température T_{vap} :

*

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3 = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ \quad (3.11)$$

$$\Delta_r S_1^\circ = \Delta_r S_2^\circ + \Delta_r S_3^\circ = \left(S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{O}_2(\ell)) \right) + \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_{\text{vap}}} \quad (3.12)$$

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_2^\circ + \Delta_r G_3^\circ = (\Delta_r H_2^\circ - T_{\text{vap}} \Delta_r S_2^\circ) + \underbrace{(\Delta_{\text{vap}} H^\circ - T_{\text{vap}} \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_{\text{vap}}})}_{=0} = \Delta_r G_2^\circ \quad (3.13)$$

L'enthalpie et l'entropie sont discontinues lors d'un changement d'état, tandis que l'enthalpie libre est continue.

II. Équilibre chimique

Maintenant que nous avons les outils nécessaires à l'étude d'une réaction chimique, exploitons-les.

II.1 Évolution d'une réaction selon le signe de $\Delta_r G$

On a vu au chapitre C1 que G constituait un potentiel thermodynamique. Montrons que cela va nous renseigner sur l'évolution d'une réaction. On considère donc une réaction chimique isobare ($P = P_{\text{ext}}$)

et isotherme ($T = T_{\text{ext}}$). Appliquons les deux premiers principes infinitésimaux au milieu réactionnel, en supposant qu'il n'est soumis qu'à des forces extérieures de pression :

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q \\ dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \implies \delta Q = T(dS - \delta S_c) \end{cases} \quad (3.14)$$

*

c'est-à-dire encore $dU = -PdV + TdS - T\delta S_c$. Cela nous permet d'écrire la différentielle de G :

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT - T\delta S_c \quad (3.16)$$

On peut alors effectuer une identification avec l'expression de la différentielle de G déjà obtenue auparavant, à savoir $dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$, conduisant à la propriété suivante :

Évolution d'une réaction chimique

L'évolution spontanée d'une réaction chimique est déterminée via l'inégalité suivante, issue du second principe :

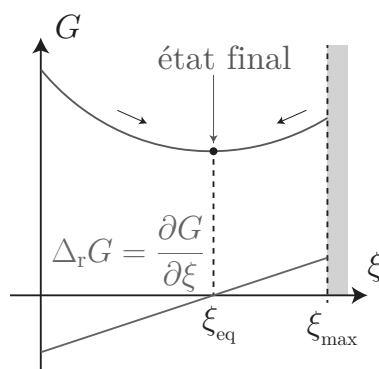
$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_c \leq 0 \quad (3.17)$$

*

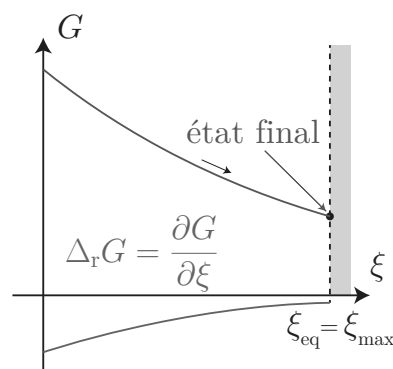
- soit $\Delta_r G < 0$, alors $d\xi > 0$ et la réaction se produit en sens direct ;
- soit $\Delta_r G > 0$, alors $d\xi < 0$ et la réaction se produit en sens indirect ;
- soit $\Delta_r G = 0$, alors le système est à l'équilibre chimique.

Notons que le système peut cesser d'évoluer pour deux raisons, illustrées ci-après :

- soit car $\Delta_r G = 0$, c'est l'équilibre chimique ;
- soit $\Delta_r G \neq 0$, mais ξ ne peut plus varier car un des réactifs a disparu.



Réaction équilibrée



Réaction totale

II.2 Constante d'équilibre

Jusqu'à présent, on avait défini en chimie la notion de constante d'équilibre $K^\circ(T)$ et selon la valeur de Q par rapport à $K^\circ(T)$, on pouvait déterminer si la réaction se produisait en sens direct, indirect, ou si le système était à l'équilibre. Ce que l'on vient de démontrer nous permet alors de le justifier, à la condition de définir $K^\circ(T)$ de la manière suivante :

Constante d'équilibre d'une réaction chimique

Pour une réaction chimique d'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$, la constante d'équilibre de la réaction est définie par :

*

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T) \iff K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad (3.18)$$

Cette relation est appelée loi d'action de masse, ou relation de Guldberg et Waage.

L'enthalpie libre de réaction se réécrit alors :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT(\ln Q - \ln K^\circ(T)) = RT \ln \left(\frac{Q}{K^\circ(T)} \right) \quad (3.19)$$

Ainsi on retrouve les mêmes conclusions qu'en 1^{ère} année, à savoir :

- si $\Delta_r G < 0$, c'est-à-dire $Q < K^\circ(T)$, la réaction se produit en sens direct ;
- si $\Delta_r G > 0$, c'est-à-dire $Q > K^\circ(T)$, la réaction se produit en sens indirect ;
- si $\Delta_r G = 0$, c'est-à-dire $Q = K^\circ(T)$, le système est à l'équilibre chimique.



Rappelons ici que cette discussion est purement thermodynamique, rien ne nous dit que la réaction se produit effectivement : l'aspect cinétique d'une réaction chimique doit également être discuté.

II.3 Influence de la température sur $K^\circ(T)$

Contrairement à une idée reçue, la température n'augmente pas toujours la valeur de la constante d'équilibre (ou la vitesse de réaction). On peut déterminer le lien entre $K^\circ(T)$ et la température via la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (3.20)$$

Partons de la relation de Gibbs-Helmholtz : $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$. On la dérive partiellement par rapport à l'avancement et on utilise l'égalité de Schwartz :

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right) = -\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{H}{T^2} \right) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (3.21)$$

* puis on considère l'état standard :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = \frac{d(R \ln K^\circ(T))}{dT} \quad (3.22)$$

On remplace en particulier les dérivées partielles par des dérivées droite, vu que les grandeurs introduites dépendent juste de la température. Ainsi :

- si $\Delta_r H^\circ > 0$ (réaction endothermique), $K^\circ(T)$ croît avec la température ;
- si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction exothermique), $K^\circ(T)$ décroît avec la température ;
- si $\Delta_r H^\circ = 0$, la réaction est athermique et $K^\circ(T) = \text{cste}$.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on peut intégrer la relation précédente et déterminer la constante à différentes températures :

$$\ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) = \frac{\Delta_r H}{R} \left(-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right) \quad (3.23)$$

c'est-à-dire encore

$$\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = \exp \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right) \quad (3.24)$$

On trouve parfois dans certains sujets la notion de **température d'inversion** T_i . Il s'agit de la température, pour une réaction chimique, telle que $K^\circ(T_i) = 1$. Cela signifie concrètement que, lorsque toutes les espèces chimiques sont à l'état standard, c'est la température à laquelle le sens de la réaction s'inverse.

III. Optimisation d'un procédé chimique

Partant d'un équilibre physico-chimique d'un système, que se passe-t-il si on modifie un des paramètres décrivant le système (pression, température, composition, etc.) ? Dans quel sens évolue la réaction ? Vers quel état d'équilibre le système évolue-t-il ? Tentons de donner une réponse.

III.1 Variance

On a déjà donné une définition de la variance au chapitre C2 : c'est le nombre de paramètres intensifs et indépendants que l'on peut choisir pour fixer entièrement l'état d'équilibre du système. Mais à quoi cette grandeur sert-elle concrètement ? Si on souhaite optimiser un procédé chimique (c'est-à-dire influencer la valeur de l'avancement à l'équilibre ξ_{eq}), il est important de connaître le nombre de paramètres que l'on peut modifier.

On va calculer la variance dans quelques cas particulier de réactions chimiques.



Ce n'est pas tant sa valeur qui importe, c'est le commentaire que l'on en fait !

i) Exemple 1 : système homogène

Considérons la réaction $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, de quotient réactionnel :

$$Q = \frac{x(\text{PCl}_3)x(\text{Cl}_2)}{x(\text{PCl}_5)} \frac{P}{P^\circ} \quad (3.25)$$

Listons les paramètres intensifs qui influencent le système réactionnel (on parle de **facteurs d'équilibre** ou de **paramètres d'influence**) :

- la pression P , car le quotient réactionnel (pas la constante d'équilibre, attention) en dépend *a priori* et selon sa valeur on peut modifier la composition du système ;
- la température T car on vient de voir que $K^\circ(T)$ dépend *a priori* de la température, elle peut donc avoir une influence sur l'équilibre chimique ;
- les fractions molaires des réactifs et produits, au nombre de 3 : si on modifie l'un des x_i à T et P fixées, les autres vont évoluer afin de maintenir le quotient réactionnel égal à $K^\circ(T)$.

*

On a donc 5 facteurs d'équilibre intensifs. Cependant ils ne sont pas tous indépendants :

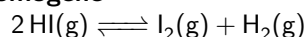
- l'expression de $K^\circ(T)$ relie ces paramètres ;
- les trois constituants sont dans la même phase gazeuse, donc on a nécessairement $x(\text{PCl}_3) + x(\text{Cl}_2) + x(\text{PCl}_5) = 1$.

Donc au final on a trois facteurs d'équilibre indépendants que l'on peut choisir pour fixer entièrement la composition du système réactionnel : $v = 3$.

Ainsi, la variance peut s'écrire $v = X - Y$, avec X le nombre de paramètres intensifs nécessaires à la description du système et Y le nombre de relations existant entre ces paramètres.

Supposons que le système ne soit initialement constitué que de PCl_5 . Alors l'équation de la réaction chimique impose $x(\text{PCl}_3) = x(\text{Cl}_2)$, c'est-à-dire une relation supplémentaire et la variance passe à $v = 2$. Si on fixe la température T et la pression, l'équilibre ne peut exister que pour certaines valeurs de fractions molaires.

ii) Exemple 2 : système homogène



de quotient réactionnel :

$$Q = \frac{x(\text{I}_2)x(\text{H}_2)}{x(\text{HI})^2} \quad (3.26)$$



Exercice

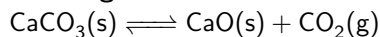
Déterminer la variance de ce système.

Ici, la pression n'intervient pas dans l'expression de la constante d'équilibre et n'est donc pas un facteur d'équilibre. On a une variance de $v = 2$, c'est-à-dire un système divariant (Certains parlent alors de **variance réduite**, du fait que l'on a pris en compte que la pression n'était pas facteur d'équilibre) car :

- $X = 4$: température T + trois fractions molaires ;
- $Y = 2$: $K^\circ(T)$ et $\sum_i x_i = 1$ constituent deux relations entre les paramètres intensifs.

Ainsi fixer la température et une fraction molaire impose la valeur des deux autres fractions molaires.

iii) Exemple 3 : système hétérogène



Chaque constituant de cette réaction chimique étant seul dans sa phase, la fraction molaire de chaque constituant vaut 1. La variance vaut $v = 1$ (système monovariant), car :

- $X = 2$: pression et température ;
- $Y = 1$: $K^\circ(T)$.

Par exemple, une fois T fixée, l'équilibre ne peut exister qu'à une seule pression que l'opérateur n'a pas la possibilité de choisir.

III.2 Principe général de l'optimisation

En écrivant l'enthalpie libre standard :

$$\Delta_r G = RT \left[\underbrace{\ln Q}_{f(P, x_i)} - \underbrace{\ln K^\circ(T)}_{f(T)} \right] \quad (3.27)$$

on en conclut que deux types de modifications sont possibles : soit une modification de température changeant la valeur $K^\circ(T)$, soit une modification des autres paramètres intensifs (pression, composition) affectant la valeur de Q .

Partons d'un état d'équilibre (état 1) d'une réaction, où $\Delta_r G_1 = 0$. On modifie un paramètre en laissant les autres constants, d'où :

$$\Delta_r G_2 \neq 0 \iff K_2^\circ \neq Q_2 \quad (3.28)$$

le système est hors d'équilibre, et évolue vers un état 3. On peut connaître le sens d'évolution en regardant comment $K^\circ(T)$ ou Q évolue avec la variable modifiée.

Notons deux cas possibles pour l'état 3 :

- soit $\Delta_r G_3 = 0$, c'est-à-dire qu'on arrive vers un nouvel état d'équilibre, on parle de **déplacement d'équilibre** ;
- soit un réactif disparaît, on parle alors de **rupture d'équilibre**.

Notons qu'il faut que $v \geq 2$ pour observer un déplacement d'équilibre. Donnons un contre-exemple : reprenons l'exemple 3, de variance $v = 1$. On a $K^\circ(T) = \frac{P(\text{CO}_2)}{P^\circ} = \frac{P}{P^\circ}$. Si on diminue P à T fixé, alors $Q < K^\circ(T)$, et il n'est pas possible de changer un autre paramètre pour rétablir l'équilibre : la réaction se déplace dans le sens de la consommation totale de CaCO_3 : il y a rupture d'équilibre.

On pourrait tracer l'équivalent d'un diagramme de phase en coordonnées (P, T) , où l'équilibre n'est possible que sur une courbe définie par $P(T) = P^\circ K^\circ(T)$ et séparant deux domaines de stabilité.

III.3 Modification de la température

Déterminons ce qu'il se passe si, à partir d'un état d'équilibre caractérisé par $K_1^\circ = Q_1$, on augmente la température à pression et composition constantes. Rappelons, pour ce faire, la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (3.29)$$

Ainsi :

- si la réaction est endothermique, $\Delta_r H^\circ > 0$ et $K^\circ(T)$ est une fonction croissante de la température, donc $K_2^\circ > Q_2 = Q_1$, la réaction se déplace dans le sens direct ;
- si la réaction est exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$, $K^\circ(T)$ est une fonction décroissante de la température, donc la réaction se déplace dans le sens indirect.

Une augmentation isobare de la température à partir d'un état d'équilibre fait évoluer le système dans le sens de la réaction endothermique (règle de Van't Hoff, à démontrer à chaque fois).

- Si $\Delta_r H^\circ = 0$, T n'est pas un facteur d'équilibre. C'est par exemple le cas des réactions d'estérification, qui sont quasiment athermiques, où le chauffage n'est là que pour améliorer la cinétique.
- Il s'agit d'une loi de modération : les effets s'opposent à la cause qui leur ont donné naissance. Par exemple pour une réaction dont le sens direct est exothermique, l'augmentation de température provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la consommation de chaleur, c'est-à-dire le sens indirect.

III.4 Modification du quotient réactionnel

a) Modification de la pression

Si le quotient réactionnel dépend de la pression, alors ce dernier est un facteur d'équilibre. En pratique, écrire explicitement le quotient réactionnel permet de savoir comment évolue Q , et prévoir le sens de la réaction chimique. Néanmoins vous pouvez retenir le résultat suivant :

Loi de Le Chatelier

Lors d'une augmentation de pression d'un système chimique en équilibre, à température fixée, la réaction chimique se produit dans le sens de la consommation de matière gazeuse, c'est-à-dire dans le sens où $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i < 0$.

Ce résultat se démontre en calculant $\frac{\partial(\ln Q)}{\partial P} = \sum_i \nu_i \frac{\partial(\ln a_i)}{\partial P}$. Si le constituant i n'est pas un gaz, $\frac{\partial(\ln a_i)}{\partial P} = 0$. Sinon, comme $a_i = x_i \frac{P}{P_0}$, $\frac{\partial(\ln a_i)}{\partial P} = \frac{1}{a_i} \left(\frac{x_i}{P_0} \right) = \frac{1}{P}$. D'où

$$\frac{\partial(\ln Q)}{\partial P} = \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i \frac{1}{P} = \frac{1}{P} \left(\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i \right) \quad (3.30)$$

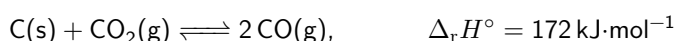
Si par exemple $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i < 0$, Q est une fonction décroissante de la pression, donc une augmentation de pression conduit à ce que la réaction se déplace dans le sens direct ($Q_2 < Q_1 = K^\circ(T)$), c'est-à-dire dans le sens d'une consommation de matière gazeuse.

b) Modification d'une ou plusieurs fractions molaires

Avec $x_i = \frac{n_i}{\sum n_{j,\text{même phase}}}$, on peut modifier une ou plusieurs fractions molaires en changeant n_i ou une des $n_{j \neq i}$ de la même phase (le composé j pouvant être actif, c'est-à-dire participant à la réaction, ou inerte). Il n'y a pas de règle générale, il faut traiter les situations au cas par cas.

III.5 Exemple d'application

Prenons le cas de l'équilibre de Boudouard :



Il s'agit d'un équilibre chimique très important en sidérurgie. On peut calculer la variance : $v = 2$, car $X = 4$ ($P, T, x(\text{CO}), x(\text{CO}_2)$) et $Y = 2$ ($K^\circ(T)$ et $x(\text{CO}) + x(\text{CO}_2) = 1$) et exprimer le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{x(\text{CO})^2}{x(\text{CO}_2)} \frac{P}{P^\circ} \quad (3.31)$$



Exercice

Déterminer l'influence de la température et de la pression sur cet équilibre chimique.

- une augmentation de température à pression constante aura pour effet, comme $\Delta_r H^\circ > 0$, de déplacer l'équilibre dans le sens direct ;

- une augmentation de pression à température constante aura par contre pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens indirect, comme Q augmente avec P . C'est cohérent car $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i = 2 - 1 = 1 > 0$.

Exercice

Si on ajoute un constituant inerte gazeux, comment évolue l'équilibre à T et V fixés ? à T et P fixés ?

Si on fixe la température et le volume, l'ajout d'un constituant gazeux n'a aucune influence. En effet, en exprimant les fractions molaires et la pression en fonction de la quantité de matière totale de gaz $n_{\text{tot,gaz}}$, on trouve :

$$Q = \frac{\left(\frac{n(\text{CO})}{n_{\text{tot,gaz}}}\right)^2}{\frac{n(\text{CO}_2)}{n_{\text{tot,gaz}}}} \times \frac{n_{\text{tot,gaz}} RT}{V} = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)} \frac{RT}{V} \quad (3.32)$$

indépendant de $n_{\text{tot,gaz}}$. Donc l'ajout d'un constituant inerte gazeux n'a pas d'influence sur l'équilibre chimique.

Si on fixe maintenant la pression et la température, le calcul précédent devient :

$$Q = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)n_{\text{tot,gaz}}} \frac{P}{P^\circ} \quad (3.33)$$

donc l'augmentation de $n_{\text{tot,gaz}}$ par l'ajout d'un constituant inerte diminue le quotient réactionnel, et la réaction est déplacée dans le sens direct.

Exercice

Quelle est l'influence de l'ajout de CO à T et V fixés ? à T et P fixés ?

- à T et V fixés, le quotient réactionnel s'écrit $Q = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)} \frac{RT}{V}$, et il est croissant avec $n(\text{CO})$. Ainsi l'ajout de CO conduit à un déplacement de la réaction dans le sens indirect, c'est-à-dire de sa consommation ;

- à T et P fixés, le quotient réactionnel s'écrit maintenant $Q = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)(n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2))} \frac{P}{P^\circ}$.

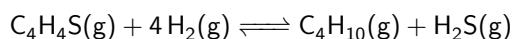
L'étude de la fonction $f(x) = \frac{x^2}{A(x+A)}$ conduit à $f'(x) = \frac{Ax^2 + 2A^2x}{(A(x+A))^2} > 0$ pour $x > 0$. Ainsi Q est encore croissant avec $n(\text{CO})$, et la réaction est déplacée dans le sens indirect.

Exercices

3. 1 Changement d'état du thiophène

Le thiophène est un composé organique qu'on trouve naturellement dans le pétrole.

- Justifier que, dans le tableau de données, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = 0$ et $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2) = 0$.
- Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction pour la vaporisation du thiophène $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ à 298 K.
- Relier l'enthalpie libre standard de la réaction thiophène_(ℓ) → thiophène_(g) aux potentiels chimiques standard de ces deux constituants physico-chimiques.
 - Donner les expressions des potentiels chimiques du thiophène liquide et du thiophène gazeux.
 - En déduire la pression de vapeur saturante au dessus du thiophène liquide à 298 K.
- Calculer l'entropie molaire standard du thiophène gazeux à 298 K.
- L'élimination du thiophène dans les pétroles est réalisé par *hydrodésulfuration* selon la réaction d'équation :



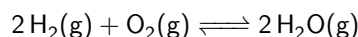
Déterminer, pour cette réaction, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à 298 K.

Données à 298 K :

Espèce	Thiophène _(g)	Thiophène _(ℓ)	Butane _(g)	dihydrogène _(g)	sulfure d'hydrogène _(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	117	80	-127	0	-21
$\Delta_f G^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	123	120	-14	0	-32
S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-	180	310	130	-

3. 2 Synthèse de l'eau

Considérons l'équilibre de synthèse de l'eau :



pour lequel l'enthalpie libre de réaction standard vaut (en J·mol⁻¹) :

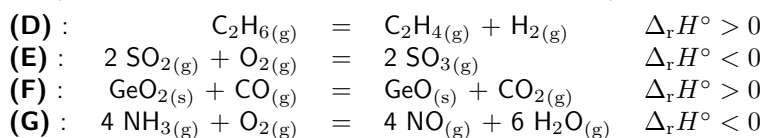
$$\Delta_r G^\circ(T) = -495000 + 7,8 T \ln T + 33,0 T + 0,01 T^2 \quad (3.34)$$

- Déterminer $\Delta_r G^\circ$ puis $K^\circ(T)$ pour $T_1 = 1500$ K et $T_2 = 3000$ K. La réaction est-elle endo- ou exo-thermique ?
- Un mélange contenant une quantité n_1 de dihydrogène, n_2 de dioxygène et n_3 d'eau est porté à la température T sous la pression $p = 1,0$ bar. Calculer l'enthalpie libre de réaction du système pour cette réaction et en déduire le sens d'évolution dans les trois cas suivants :
 - $n_1 = n_2 = n_3 = 1/3$ mol, à $T_1 = 1500$ K
 - $n_1 = n_2 = 0,5$ mol et $n_3 = 0,90$ mol à $T_1 = 1500$ K.
 - $n_1 = 2/30$ mol, $n_2 = 1/30$ mol et $n_3 = 0,90$ mol à $T_2 = 3000$ K.

3. 3 Déplacement ou rupture d'équilibre ?

- Peut-on déplacer les équilibres suivants sans qu'il y ait rupture d'équilibre (les proportions initiales des constituants étant quelconques) ?
 - $2 \text{CuBr}_{(\text{s})} = \text{CuBr}_{2(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{s})}$
 - $2 \text{HgO}_{(\text{s})} = 2 \text{Hg}_{(\text{ℓ})} + \text{O}_{2(\text{g})}$
 - $2 \text{NO}_{2(\text{g})} = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$
 - En déduire l'effet d'une augmentation de pression sur ces équilibres.

2. Les équilibres suivants sont réalisés en introduisant uniquement les réactifs en proportions stœchiométriques :



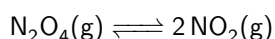
(a) Calculer la variance de chaque système en équilibre.

(b) Déterminer l'effet sur ces équilibres :

- d'une élévation de température à pression et composition constantes ;
- d'une augmentation de pression à température et composition constantes ;
- de l'introduction d'un constituant inactif gazeux soit à volume et température constants, soit à pression et température constantes.

3. 4 Dissociation du tétraoxyde d'azote

On considère l'équilibre



de constante d'équilibre $K^\circ = 0,674$ à 320 K.

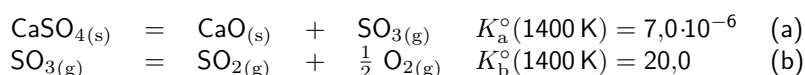
1. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Commenter son signe. On suppose par la suite que l'enthalpie standard de réaction est indépendante de T dans l'intervalle considéré.
2. Déterminer K° à 298 K.
3. En déduire l'entropie standard de cette réaction à 298 K.
4. On part d'un système comprenant uniquement $n_0 = 1$ mol de N_2O_4 à l'état initial. Le système évolue de façon isotherme à $T_0 = 298$ K et isobare à $P = P^\circ = 1,0$ bar. Calculer l'avancement de la réaction à l'équilibre.
5. Calculer la variation d'enthalpie ΔH . En déduire la chaleur dégagée par la réaction.
6. Rappeler l'expression de l'enthalpie libre d'un mélange en fonction des potentiels chimiques des espèces qui le constituent. Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG . Commenter.

Données à 298 K :

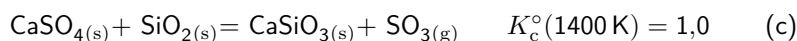
Espèce	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	9,16	33,2

3. 5 Du gypse au dioxyde de soufre

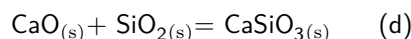
La décomposition thermique du gypse, CaSO_4 , met en jeu les deux équilibres suivants :



1. Déterminer les pressions partielles à l'équilibre, CaSO_4 étant introduit seul dans un récipient initialement vide et porté à 1400 K.
2. En pratique, on ajoute de la silice SiO_2 au sulfate de calcium ; l'équilibre (a) est alors remplacé par l'équilibre (c) :



(a) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction (d) :



(b) Calculer la pression partielle du dioxyde de soufre dans ces conditions ; conclure quant à l'intérêt de l'ajout de silice.

-
1. Comme $K_a^\circ = \frac{P(\text{SO}_3)}{P^\circ}$, $P(\text{SO}_3) = 0,7$ Pa. Ensuite, en considérant le deuxième équilibre, on a $n(\text{SO}_2) = 2n(\text{O}_2)$, donc

$$K_b^\circ = \frac{2p(\text{O}_2)^{3/2}}{p(\text{SO}_3)(P^\circ)^{1/2}} \iff p(\text{O}_2) = \left(\frac{K_b^\circ p(\text{SO}_3)(P^\circ)^{1/2}}{2} \right)^{2/3} = 1,7 \cdot 10^2 \text{ Pa} \quad (3.35)$$

et donc $p(\text{SO}_2) = 2p(\text{O}_2) = 3,4 \cdot 10^2$ Pa.

2. (a) Comme $(d) = (c) - (a)$, $\Delta_r G^\circ(d) = \Delta_r G^\circ(c) - \Delta_r G^\circ(a) \iff K_d^\circ = \frac{K_c^\circ}{K_a^\circ} = 1,4 \cdot 10^5$.
- (b) Avec l'équilibre (c), on en déduit que $P(\text{SO}_3) = P^\circ = 1 \text{ bar}$, et donc en reprenant les calculs pour l'équilibre (b), il vient $p(\text{SO}_2) = 9,28 \text{ bar}$. L'ajout de silice a permis de considérablement favoriser la décomposition du gypse.

3. 6 Taux d'avancement isobare

On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse :



- Déterminer la constante d'équilibre K° de cet équilibre à 500 K puis à 800 K.
- Calculer le taux d'avancement (défini par $\tau = \xi_f / \xi_{\max}$) de la réaction, à l'équilibre, lorsqu'on introduit une quantité n_0 de PCl_5 à 500 K dans un récipient, la pression restant constante et égale à 1,0 bar.
- (a) Comment évolue l'équilibre si l'on augmente la pression de manière isotherme ?
(b) Que vaut le taux d'avancement à l'équilibre si la pression est portée à 10,0 bar à 500 K ?
- (a) Comment évolue l'équilibre si l'on augmente la température de manière isobare ?
(b) Que vaut le taux d'avancement à l'équilibre si la température est portée à 800 K et la pression à 1 bar ?

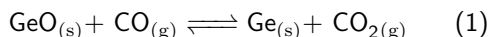
Données (grandeurs standard supposées indépendantes de la température) :

Espèce	$\text{PCl}_{5(g)}$	$\text{PCl}_{3(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-374,9	-287,0	0
$S_m^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	364,5	311,7	223,0

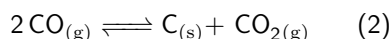
3. 7 Réduction du germanium

On considère :

- l'équilibre de réduction du monoxyde de germanium par le monoxyde de carbone où $K_1^\circ = 0,8$ à 950 K :



- l'équilibre de dismutation du monoxyde de carbone, pour lequel $K_2^\circ = 2$ à 950 K :



- Dans une enceinte fermée de $V = 30 \text{ L}$, maintenue à 950 K, on introduit 10 mol de $\text{CO}_{(g)}$ après avoir éliminé l'air présent. Calculer la quantité des divers corps présents et les pressions partielles des gaz à l'équilibre.
- On ajoute alors, à 950 K, 5 mol de $\text{GeO}_{(s)}$. La réaction (1) se produit-elle ?
- On fait alors varier le volume de l'enceinte à T fixée. À partir de quel volume l'équilibre (1) est-il établi ?
- En augmentant encore le volume, dans quel sens se déplace l'équilibre (2) ?
- Calculer la pression totale P ainsi que le volume V pour lequel le carbone disparaît.

-
1. Comme $K_2^\circ = \frac{x(\text{CO}_2)}{x(\text{CO})^2} \frac{P^\circ}{P} = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})^2} \frac{P^\circ V}{RT}$, en notant ξ_{eq} l'avancement à l'équilibre, on doit résoudre :

$$K_2^\circ \frac{RT}{P^\circ V} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{(n_0 - 2\xi_{\text{eq}})^2} \quad (3.36)$$

Un rapide calcul conduit à $\xi_{\text{eq}} = 4,54 \text{ mol}$, donc $n(\text{CO}_2) = n(\text{C}) = \xi_{\text{eq}}$ et $n(\text{CO}) = 0,93 \text{ mol}$. On trouve ainsi $P(\text{CO}_2) = 12,0 \text{ bar}$ et $P(\text{CO}) = 2,5 \text{ bar}$.

2. On peut calculer le quotient réactionnel associé à l'équation (1) à l'état initial : $Q_1 = \frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CO})} = 4,8 > K_1^\circ$. Donc la réaction ne se produit pas (normalement sens indirect, mais il n'y a pas de germanium solide dans l'enceinte).

3. L'équilibre (1) est établi à condition de vérifier simultanément :

$$K_1^\circ = \frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CO})} \quad \text{et} \quad K_2^\circ = \frac{P(\text{CO}_2)P^\circ}{P(\text{CO})^2} \quad (3.37)$$

conduisant à $P(\text{CO}) = \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} P^\circ = 0,40 \text{ bar}$, $P(\text{CO}_2) = \frac{K_1^{\circ 2}}{K_2^\circ} P^\circ = 0,32 \text{ bar}$. Or, si l'avancement de la réaction (1) est nul (limite de l'équilibre de (1)), $P(\text{CO}) = (n_0 - 2\xi_{\text{eq},2}) \frac{RT}{V}$ et $P(\text{CO}_2) = \xi_{\text{eq},2} \frac{RT}{V}$, d'où :

$$V = \frac{n_0 RT}{P(\text{CO}) + 2P(\text{CO}_2)} = 0,759 \text{ m}^3 \quad (3.38)$$

4. Si on augmente le volume, comme le quotient de réaction est proportionnel au volume, on déplace l'équilibre dans le sens indirect.
5. Le carbone disparaît lorsque $\xi_{\text{eq},2} = 0$ pour l'équilibre 2. En notant $\xi_{\text{eq},1}$ l'avancement de l'équilibre 1, ce dernier doit vérifier :

$$K_1^\circ = \frac{\xi_{\text{eq},1}}{n_0 - \xi_{\text{eq},1}} \Rightarrow \xi_{\text{eq},1} = 4,44 \text{ mol} \quad (3.39)$$

La pression en CO_2 et CO doit toujours être la même qu'à la question 3, dans la mesure où les deux équilibres sont vérifiés (mais cette fois-ci c'est le deuxième où l'avancement est nul). Donc $P_{\text{tot}} = 0,72 \text{ bar} = n_{\text{tot,gaz}} RT/V = (n_0 - \xi_{\text{eq},1} + \xi_{\text{eq},1}) RT/V$. D'où

$$V = \frac{n_0 RT}{P_{\text{tot}}} = 1,10 \text{ m}^3 \quad (3.40)$$

3. 8 Résolution de problème : pollution au mercure

La valeur limite d'exposition au mercure $\text{Hg}_{(\text{g})}$ dans l'air des locaux de travail est de $0,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

On casse un thermomètre contenant $m = 1 \text{ g}$ de mercure liquide $\text{Hg}_{(\text{l})}$ dans une pièce fermée de volume $V = 30 \text{ m}^3$ et de température constante $T = 300 \text{ K}$. À l'équilibre, la norme est-elle dépassée ?

On donne les grandeurs suivantes, dont les valeurs ont été arrondies pour pouvoir faire rapidement des calculs à la main :

- Enthalpie de vaporisation standard du mercure à 650 K : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(650 \text{ K}) = 6 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

Espèce	$\text{Hg}_{(\text{l})}$	$\text{Hg}_{(\text{g})}$
Entropie molaire standard S_m° à 300 K ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	75	175
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$ à 300 K ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	28	21

- masse molaire du mercure : $2 \cdot 10^2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- constante des gaz parfaits : $R = 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer $K^\circ(T)$ ($\rightleftharpoons \Delta_r G^\circ = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) à l'aide des données thermo. Vérifier que $\Delta_r H^\circ$ varie peu avec la température à l'aide de $\Delta_r C_p^\circ$, car l'enthalpie de vaporisation est donnée à 650 K . En déduire la pression en vapeur de Hg , la convertir en mg/m^3 , on trouve $P_{\text{Hg}} = 0,6 \text{ Pa}$, soit $48 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Norme dépassée.

Changement d'état des alliages métalliques

Sommaire

4.1 Les alliages binaires	2
4.1.1 Présentation : les alliages	2
4.1.2 Miscibilité des mélanges binaires de métaux	2
4.1.3 Composition des mélanges	2
4.1.4 Variance des mélanges binaires	3
4.2 Cas des solides totalement miscibles	4
4.2.1 Courbes d'analyse thermique isobare	4
4.2.2 Diagramme binaire isobare d'un mélange idéal	4
4.2.3 Détermination de la composition	5
4.2.4 Cas d'une solution solide présentant un écart important à l'idéalité	6
4.3 Cas des solides non miscibles	6
4.3.1 Diagramme binaire à eutectique	6
4.3.2 Composés définis à fusion congruente	7

Questions de cours :

- Expliquer le principe de construction d'un diagramme binaire liquide-solide à partir des courbes d'analyse thermique. Tracé dans le cas idéal à un seul fuseau. Analyse à l'aide de la variance réduite.
- Énoncé et justification des théorèmes de l'horizontale et des moments chimiques. Application à un exemple au choix du colleur.
- Présentation des diagrammes binaires pour des solides non miscibles : diagramme à eutectique, propriétés fondamentales et applications ; diagramme à composés définis à fusion congruente.

Capacités exigibles du BO :

Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en fraction massique donnée :

- écrire le comportement d'un mélange binaire lors d'une variation de température en traçant l'allure de la courbe d'analyse thermique.
- déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ;
- donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les masses dans chaque phase ;
- identifier les compositions relatives aux mélanges indifférents, eutectiques et aux composés définis et leur intérêt dans l'utilisation des alliages métalliques.

I. Les alliages binaires

I.1 Présentation : les alliages

Les alliages sont des composés formés par la combinaison d'un élément métallique de base avec un ou plusieurs autres éléments chimiques (métalliques ou non) : en général quand l'élément d'alliage est non métallique, sa teneur atomique est faible, mais peut atteindre jusqu'à 50% pour des éléments d'alliage métalliques.

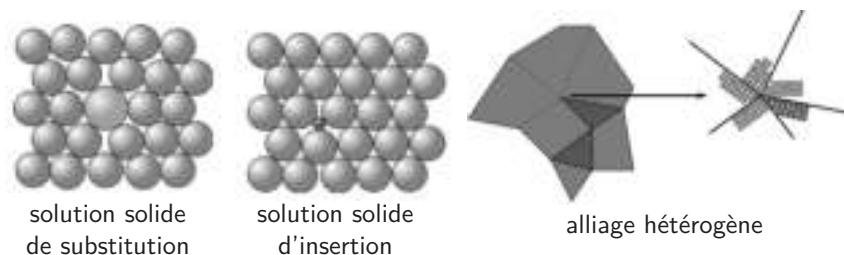
Citons quelques exemples :

- les alliages de fer comme la fonte (fer + qqes % de carbone), l'acier (fer, carbone et éventuellement du chrome, du nickel), l'acier inoxydable (mêmes ingrédients que l'acier, en proportions différentes + molybdène ou vanadium) ;
- les alliages de cuivre comme le bronze (+étain) ou le laiton (+zinc) ;
- divers alliages aux propriétés physiques intéressantes comme l'alliage plomb-étain pour la brasure, le TA6V (titane + 6% aluminium + 4% vanadium) utilisé dans l'aéronautique (léger et résistant), certains alliages à base de nickel possèdent une grande tenue mécanique et aux hautes températures (turbines, turboréacteurs), l'invar (nickel + fer et traces de manganèse et carbone) qui se dilate dix fois moins que le fer.

I.2 Miscibilité des mélanges binaires de métaux

La fabrication des alliages peut se faire en mélangeant des métaux purs fondus : comme pour des liquides usuels, certains sont miscibles totalement (on parle de **solution liquide binaire**), soit non miscibles, soit miscibles partiellement. Seul le premier cas sera étudié par la suite. On observe ensuite divers comportements lors du refroidissement d'une solution liquide binaire :

- soit la phase solide qui apparaît est homogène : la miscibilité est alors totale et on parle de **solution solide** (d'insertion ou de substitution selon les tailles respectives des éléments) ;
- soit les deux métaux cristallisent séparément, car les deux solides sont parfaitement non miscibles, l'alliage formé est **hétérogène** ;
- soit les deux métaux peuvent réagir et former une espèce solide différente, on parle de **composé défini** ;



Ces trois cas vont être étudiés, mais il en existe d'autres.

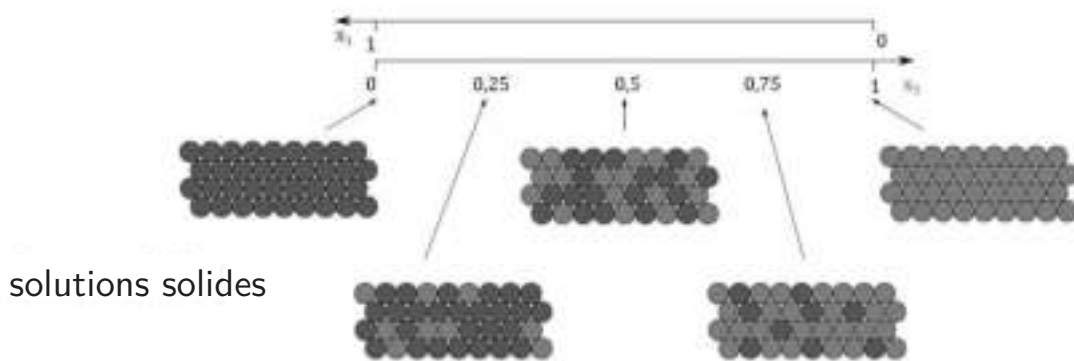
I.3 Composition des mélanges

Les compositions de chaque phase homogène sont caractérisées par la donnée :

- * des fractions molaires $x_{i,\varphi}$ des corps i **dans la phase étudiée**, soit par exemple pour deux composés en phase solide : $x_{1,s} = \frac{n_{1,s}}{n_{1,s} + n_{2,s}}$ et $x_{2,s}$ vérifiant $x_{1,s} + x_{2,s} = 1$;
- * des fractions massiques $w_{i,\varphi}$ (w pour « weight ») des corps i **dans la phase étudiée**, soit par exemple pour deux composés en phase liquide $w_{1,\ell} = \frac{m_{1,\ell}}{m_{1,\ell} + m_{2,\ell}}$ et $w_{1,\ell} + w_{2,\ell} = 1$.

On introduit aussi pour le mélange, qu'il y ait une phase liquide et une ou plusieurs phases solides, la fraction molaire du composé 1 (ou 2) dans le mélange $x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2}$, avec $n_i = n_{i,s} + n_{i,\ell}$.
Attention, c'est une donnée du problème : la **composition globale ne peut pas varier** pour un mélange donné.

Ci-dessous une illustration concrète de l'évolution du solide avec la fraction molaire :



solutions solides

Exercice

Exprimer la fraction massique w_1 en fonction de la fraction molaire x_1 et des masses molaires M_1 et M_2 de chaque constituant.

Avec $w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{x_1 M_1}{x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2}$ en divisant par $n_1 + n_2$ la fraction, et en utilisant $x_2 = 1 - x_1$.

I.4 Variance des mélanges binaires

Pour un corps pur, rappelons que $v = 2$ pour une phase liquide ou solide seule, et $v = 1$ pour le mélange diphasé : cela permet d'expliquer que si la pression est fixée, la température du mélange diphasé est contrainte et ne peut pas varier.

Étudions alors quelques cas possibles dans le cas d'un mélange binaire :

- pour la phase liquide seule, les paramètres intensifs sont P , T , $x_{1,\ell}$, $x_{2,\ell}$ donc $X = 4$ et $Y = 1$ car on a la relation $x_{1,\ell} + x_{2,\ell} = 1$, donc $v = 3$. Ainsi même en fixant la pression et la composition du mélange, la solution liquide existe donc pour différentes valeurs de températures ;
- pour la phase solide seule :
 - si les deux solides sont miscibles, on peut reprendre exactement le même raisonnement et $v = 3$;
 - si les deux solides sont seuls dans leur phase, les paramètres intensifs sont seulement P et T , on n'a pas besoin d'introduire de fraction molaire et on n'a aucune relation donc $v = 2$;
- *
 - pour un équilibre liquide-solide :
 - si les solides sont miscibles, on a $X = 6$ paramètres intensifs (P , T , $x_{1,\ell}$, $x_{2,\ell}$, $x_{1,s}$, $x_{2,s}$), et $Y = 4$ relations ($x_{1,\ell} + x_{2,\ell} = 1$, $x_{1,s} + x_{2,s} = 1$ et l'égalité des potentiels chimiques traduisant l'équilibre entre les phases $\mu_{1,s} = \mu_{1,\ell}$ ainsi que $\mu_{2,\ell} = \mu_{2,s}$) donc $v = 2$: ainsi si on fixe la pression, l'équilibre est possible à différentes températures ;
 - si les deux solides qui apparaissent sont seuls dans leur phase, $X = 4$ (P , T , $x_{1,\ell}$, $x_{2,\ell}$), $Y = 3$ ($x_{1,\ell} + x_{2,\ell} = 1$, $\mu_{1,s} = \mu_{1,\ell}$ et $\mu_{2,\ell} = \mu_{2,s}$) donc $v = 1$: ainsi si la pression est fixée, la température ne peut plus varier (comme pour un corps pur diphasé) ;
 - si un seul des solides apparaît, on trouve alors $v = 4 - 2 = 2$.

On constate alors que $v = 4 - \varphi$ où φ est le nombre de phases. Cependant, même s'il s'agit d'un « aide-mémoire », il faudra démontrer à chaque fois l'expression de la variance lorsque c'est demandé !

Selon la valeur de la variance, le comportement de la température lors du refroidissement isobare va différer.

II. Cas des solides totalement miscibles

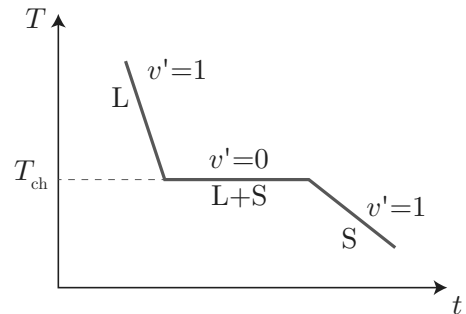


Dans toute la suite, on fixe la pression du système (l'influence de la pression étant faible sur les phases condensées) ainsi que la composition globale du mélange entre les deux espèces (c'est-à-dire x_1 et x_2 ou w_1 et w_2). Les variances qui seront calculées prendront en compte cette spécificité et seront notées v' . On parle alors souvent de **variance réduite**, qui nous permet de connaître le nombre de paramètres intensifs que l'on peut réellement modifier dans ces conditions expérimentales.

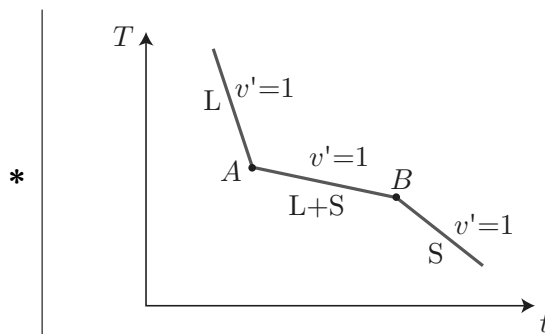
II.1 Courbes d'analyse thermique isobare

a) Courbe d'analyse thermique d'un corps pur

Considérons pour commencer le cas d'un corps pur à l'état liquide, que l'on refroidit à pression constante. À l'état liquide comme solide, $v' = 1$, c'est-à-dire que la température est un degré de liberté, mais par contre lors de l'équilibre liquide-solide : $X = 1$ (T) et $Y = 1$ ($\mu_\ell = \mu_s$) donc $v' = 0$ et la température est nécessairement constante. Sur la courbe d'analyse thermique, cela se traduit par un plateau (ou palier) de transition de phase, comme illustré ci-contre.



b) Courbe d'analyse thermique d'un mélange binaire idéal



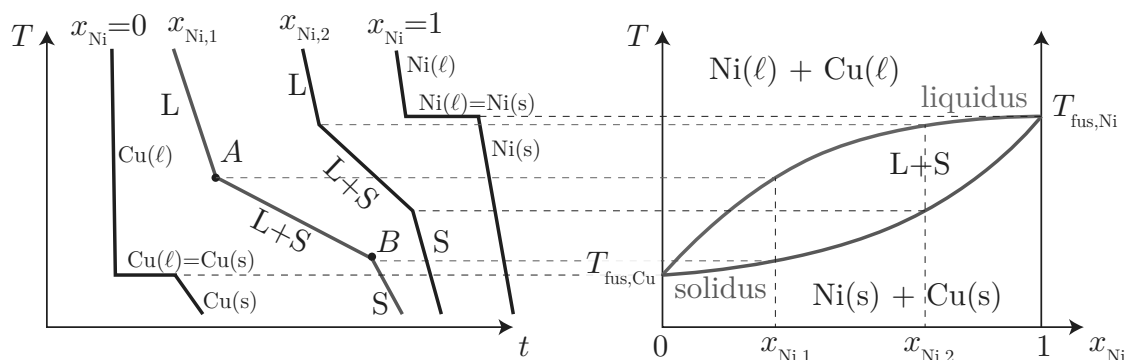
Lorsqu'on considère un mélange binaire idéal avec solides et liquides totalement miscibles, la courbe de refroidissement isobare ne fait plus apparaître de paliers. Elle présente néanmoins deux points anguleux à l'apparition des premiers cristaux (point A, début de solidification) et à la disparition des dernières gouttes de liquide (point B, fin de solidification). La variance réduite lorsqu'il n'y a que la phase liquide ou la phase solide est $v' = 1$ car $x_{1,\ell} = x_1$ et $x_{2,\ell} = x_2$ sont fixés, P est fixé, il ne reste que T comme paramètre intensif.

Lors de l'équilibre liquide-solide, $v = 2$ soit avec la pression fixée $v' = 1$: on n'observe alors plus de palier de changement d'état. **Le changement d'état d'un mélange binaire ne se produit pas à température constante, de manière générale.**

II.2 Diagramme binaire isobare d'un mélange idéal

À l'instar de l'obtention de la courbe de saturation d'un corps pur à partir des isothermes d'Andrews, on peut tracer les courbes d'analyse thermique pour plusieurs compositions du mélange, et reporter les températures de début et de fin de solidification.

On obtient respectivement la courbe du **liquidus** (le lieu des températures du point A) et du **solidus** (le lieu des températures du point B). Est représenté ci-dessous un exemple avec le mélange de cuivre et de nickel.

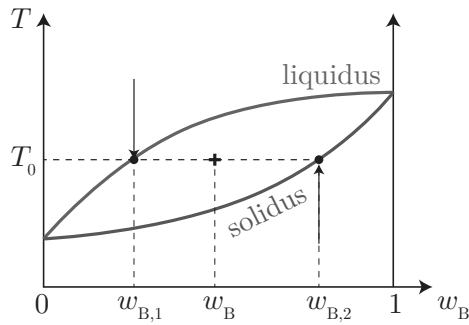


II.3 Détermination de la composition

Quand on a un mélange liquide-solide, comment connaître les fractions molaires dans chaque phase ?

Comme la variance réduite vaut déjà $v' = 1$ dans ce domaine, le fait de fixer la température implique $v' = 0$, c'est-à-dire que tous les paramètres intensifs et indépendants qui décrivent le système sont fixés. Il existe donc une unique valeur des fractions massiques ou molaires, et ce indépendamment de la composition initiale du mélange. En se référant à la figure ci-contre, cela signifie que quelque soit w_B , on a les mêmes $w_{B,s}$ et $w_{B,\ell}$. Or, si on refroidit un liquide de composition $w_{B,1}$: quand on arrive à T_0 , le mélange est encore liquide donc $w_{B,\ell}(T_0) = w_{B,1}$.

De même, en réchauffant un solide de composition $w_{B,2}$, quand on arrive à T_0 , le mélange est encore solide donc $w_{B,s}(T_0) = w_{B,2}$.



Théorème de l'horizontale

Les fractions massiques ou molaires d'un mélange binaire solide + liquide à la température $T = T_0$ sont obtenues en prenant l'intersection de $T = T_0$ avec le liquidus et le solidus respectivement. Cette propriété n'est pas spécifique aux mélanges idéaux.

On peut aller plus loin et relier quantitativement les masses totales dans la phase liquide et dans la phase solide :

Démonstration

Partons de la masse totale en un composé B :

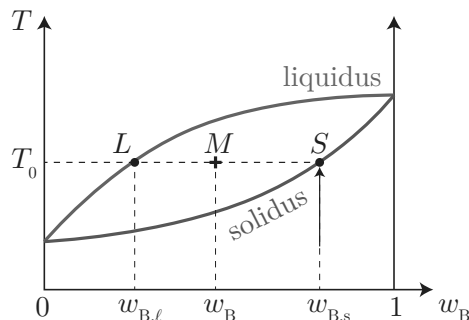
$$m_B = m_{B,\ell} + m_{B,s}.$$

On utilise alors les trois fractions massiques de B :

$$mw_B = m_\ell w_{B,\ell} + m_s w_{B,s}.$$

Puis avec $m = m_\ell + m_s$, on peut regrouper les masses liquides et solides : $m_\ell(w_B - w_{B,\ell}) = m_s(w_{B,s} - w_B)$.

Cela se réécrit donc $m_\ell ML = m_s MS$.



Théorème des moments

À une température donnée, après application du théorème de l'horizontale, on relie les masses de chaque phase par le théorème des moments chimiques :

$$m_\ell ML = m_s MS \quad (4.1)$$

Si le diagramme binaire est gradué avec la fraction molaire, on trouve de même $n_\ell ML = n_s MS$.

Le nom de ce théorème provient du parallèle qui peut être fait avec une balance et l'application de la loi du moment cinétique à l'équilibre où $m_\ell g ML = m_s g MS$.

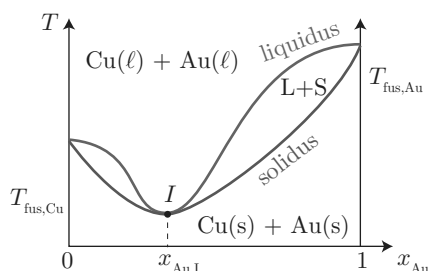


On peut alors obtenir uniquement la masse de liquide en fonction de la masse totale en utilisant

$$* \quad m_s = m - m_\ell \text{ d'où } m_\ell = m \frac{w_{B,s} - w_B}{w_{B,s} - w_{B,\ell}} = \frac{MS}{LS}.$$

L'ensemble des masses dans chaque phase s'obtient alors avec la connaissance de $w_{B,\ell}$, $w_{B,s}$, m_ℓ et m_s : $m_{B,s} = w_{B,s} m_s$, $m_{A,s} = m_s - m_{B,s}$, et de même pour la phase liquide.

II.4 Cas d'une solution solide présentant un écart important à l'idéalité



Lorsque la solution solide n'a pas un comportement idéal, tout en restant homogène, on peut obtenir un diagramme à l'allure suivante. Le liquidus et le solidus présentent un extremum (quasiment tout le temps un minimum) appelé **point indifférent I**. On le rencontre par exemple pour les alliages cuivre-or (or rose !) ou arsenic-antimoine.



Exercice

Quelles sont les propriétés en terme de composition, variance et courbe d'analyse thermique au point indifférent ?

- les phases liquide et solide y ont la même composition vu l'intersection et le sens des courbes du liquidus et du solidus : $x_{Au,\ell} = x_{Au,s}$;
- lors du changement d'état, la variance réduite est nulle : $X = 5$ (T et les 4 fractions molaires), $Y = 5$ (les équilibres des deux phases, la relation entre les fractions molaires et la relation particulière au point indifférent) $v' = 0$. À pression fixée, il n'y a donc plus de degré de liberté, la température est bloquée ;
- la courbe d'analyse thermique est donc identique à celle d'un corps pur, elle présente un palier de changement d'état.

III. Cas des solides non miscibles

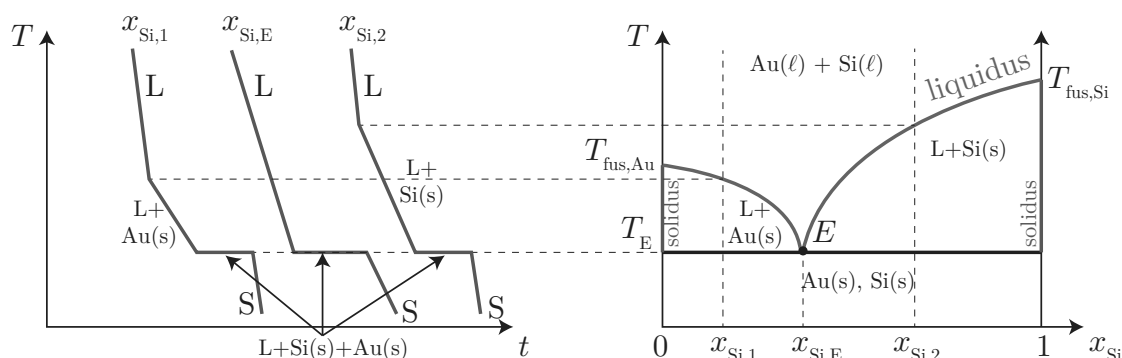
III.1 Diagramme binaire à eutectique

a) Présentation et allure du diagramme binaire

Dans certains cas, les solides sont non miscibles : c'est souvent le cas lorsqu'ils ont des propriétés assez différentes. Par exemple si on considère le mélange or-silicium :

- l'or est un métal qui cristallise en structure CFC, avec une température de fusion de 1064 °C, un rayon atomique $r = 135$ pm et une électronégativité $\chi = 2,54$;
- le silicium est un semi-conducteur qui cristallise en structure diamant, avec une température de fusion de 1614 °C, un rayon atomique $r = 110$ pm et une électronégativité $\chi = 1,96$.

* On constate expérimentalement que, selon les proportions du mélange liquide, le refroidissement fait apparaître d'abord un solide en équilibre avec la phase liquide, puis deux phases solides.



* Le diagramme binaire d'un tel mélange présente alors l'allure ci-dessus : le liquidus est une courbe en deux parties, séparant la zone liquide de chaque zone d'équilibre de la phase liquide et d'une des phases solides. Le **point eutectique** est alors le point à la jonction entre les deux parties du liquidus. Le solidus correspond aux deux droites verticales en $x_{Si} = 0$ et $x_{Si} = 1$, et la droite horizontale à la température T_E est telle que le système est triphasé : les deux solides sont en équilibre avec la phase liquide, la variance réduite y est nulle à pression constante, et la température est donc fixée.

Une application concrète de ce type de diagramme est la croissance de nanofils de silicium à partir d'un mélange eutectique fondu. L'ajout d'un gaz de silicium conduit à la sursaturation du liquide et la précipitation de silicium pur.

b) Analyse

Plusieurs observations en lien avec ce diagramme :

- si $x_{Si} < x_{Si,E}$, c'est l'or solide qui commence à se former seul lors du refroidissement du liquide; c'est l'inverse pour $x_{Si} > x_{Si,E}$. Dans tous les cas, on observe un changement de pente pour les courbes d'analyse thermique lorsque la phase solide commence à apparaître, et un plateau de changement d'état lorsque la température atteint T_E ;
- à la composition de l'eutectique $x_{Si,E}$, la température de fusion est la plus basse (eutectique, du grec « qui fond bien »), et la courbe d'analyse thermique est celle d'un corps pur. La composition est alors $x_{Si,s} = 1 = x_{Au,s}$, tandis que $x_{Si,\ell} = x_{Si,E} = 1 - x_{Au,\ell}$. On n'a donc pas $x_{Si,\ell} = x_{Si,s}$ comme pour un point indifférent;
- dans les domaines diphasés, on peut utiliser le théorème de l'horizontale et des moments chimiques.

Exercice

Considérant $x_{Si} = 0,8 > x_{Si,E}$, l'intersection de la droite horizontale $T = 900^\circ\text{C}$ croise le liquidus pour $x_{Si} = 0,4$. Partant d'une quantité de matière totale de 10 mol, déterminer la composition complète du mélange biphasé.

L'application du théorème de l'horizontale permet d'écrire $x_{Si,\ell} = 0,4$ et $x_{Si,s} = 1$.

D'autre part le théorème des moments indique que $n_\ell ML = n_s MS$ soit $n_s = n_\ell \frac{0,8 - 0,4}{1 - 0,8} = 2n_\ell$. On en déduit $n_s = 6,6$ mol, $n_\ell = 3,3$ mol.

Enfin à l'aide des fractions molaires de Silicium, il vient $n_{Si,s} = n_s$, $n_{Au,s} = 0$, $n_{Si,\ell} = x_{Si,\ell} n_\ell = 1,33$ mol et $n_{Au,\ell} = 2$ mol.

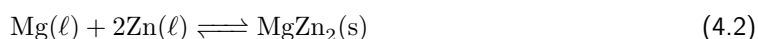
c) Applications

La température de fusion au point eutectique est toujours plus faible que la température de fusion de chaque composé pris séparément. Plusieurs applications sont alors possibles :

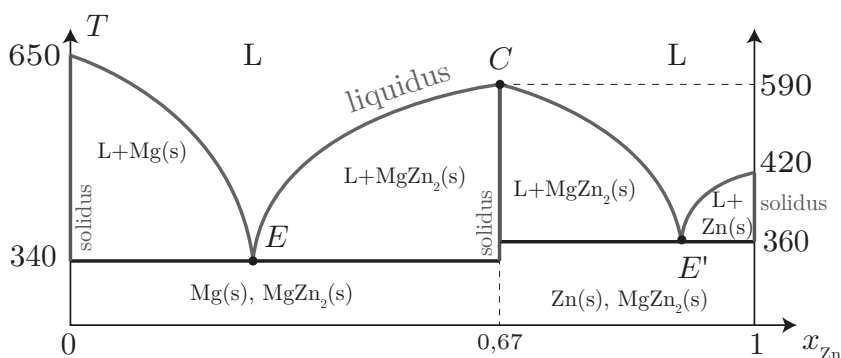
- salage des routes : le fait d'ajouter du sel à de l'eau permettra d'abaisser la température de fusion de l'eau, initialement à 0°C , jusqu'à $-21,6^\circ\text{C}$ si on atteint la composition de l'eutectique;
- anti-gel : lave-vitre ou radiateur des voitures à base d'un mélange eau-méthanol ou eau-glycérol.
- plaquettes réfrigérées : les plaquettes qu'on utilise dans les glaciers constituent un mélange eutectique de basse température : l'intérieur de la plaquette restera à T_E tant que tout le contenu n'aura pas entièrement fondu;
- fondants : de sorte à abaisser la température de fusion et faciliter la soudure (et donc économiser de l'énergie), on utilise par exemple un mélange plomb-étain avec $w_{Sn} = 0,62$, dont la température de fusion ne vaut que 188°C au lieu de 232°C pour l'étain seul et 327°C pour le plomb seul. On retrouve le même principe pour la conception du verre cristal (ajout d'oxyde de plomb à la silice).

III.2 Composés définis à fusion congruente

Certains alliages ont la propriété de réagir chimiquement afin de former un **composé défini** solide de structure et propriétés physiques propres. C'est le cas de l'alliage zinc-magnésium pour lequel on assiste à la réaction



La fraction molaire de zinc dans ce solide vaut alors $x_{Zn} = \frac{2n}{2n + n} = \frac{2}{3} \simeq 0,67$ en écrivant les quantités de matière en proportions stœchiométriques pour la réaction précédente et le diagramme binaire présente l'allure suivante :



On peut considérer que ce diagramme binaire est la juxtaposition de deux diagrammes binaires à eutectique : celui de Mg/MgZn_2 d'eutectique E et celui de MgZn_2/Zn d'eutectique E' . Cependant, en phase liquide, c'est bien $\text{Mg}(\ell)$ et $\text{Zn}(\ell)$ que l'on observe.



L'utilisation du théorème des moments est bien entendu possible, mais il faudra faire un peu attention. Par exemple si on se place dans la zone biphasée avec $n_{\text{tot}} = 10 \text{ mol}$ et $x_{\text{Zn}} = 0,5 > x_{\text{Zn},E}$, à 500°C , le théorème de l'horizontale permet d'écrire que $x_{\text{Zn},\ell} = 0,45$ (via le diagramme réel) et $x_{\text{Zn},s} = 0,67$.

Le théorème des moments s'écrit alors $n_\ell ML = n_s MS \iff n_\ell = 5,4 n_s$ conduisant à $n_\ell = 8,4 \text{ mol}$ et $n_s = 1,6 \text{ mol} = n_{\text{MgZn}_2,s}$.

Concernant la phase liquide, les quantités de matière sont obtenues classiquement : $n_{\text{Zn},\ell} = x_{\text{Zn},\ell} n_\ell = 3,8 \text{ mol}$ et $n_{\text{Mg},\ell} = 4,6 \text{ mol}$.

Pour les espèces solides : $n_s = n_{\text{Mg},s \in \text{MgZn}_2} + n_{\text{Zn},s \in \text{MgZn}_2} = (1 + 2)n_{\text{MgZn}_2,s}$ et donc $n_{\text{Zn},s} = \frac{2}{3} n_s = 1,1 \text{ mol}$ et $n_{\text{Mg},s} = \frac{1}{3} n_s = 0,5 \text{ mol}$.

* Le composé défini va également se comporter comme un corps pur concernant la courbe d'analyse thermique : en effet, en phase liquide la variance réduite est de $v' = 1$, mais à l'arrivée au point C , $X = 3$ (T , $x_{\text{Zn},\ell}$, $x_{\text{Mg},\ell}$) et $Y = 3$ ($x_{\text{Zn},\ell} + x_{\text{Mg},\ell} = 1$, $x_{\text{Zn},\ell} = 0,67$, et l'équilibre chimique se traduisant par $\Delta_r G = 0 = \mu(\text{MgZn}_2(s)) - \mu(\text{Mg}(\ell)) - \mu(\text{Zn}(\ell))$). Donc à pression fixée, $v' = 0$ et la température reste figée tant qu'il reste du liquide.

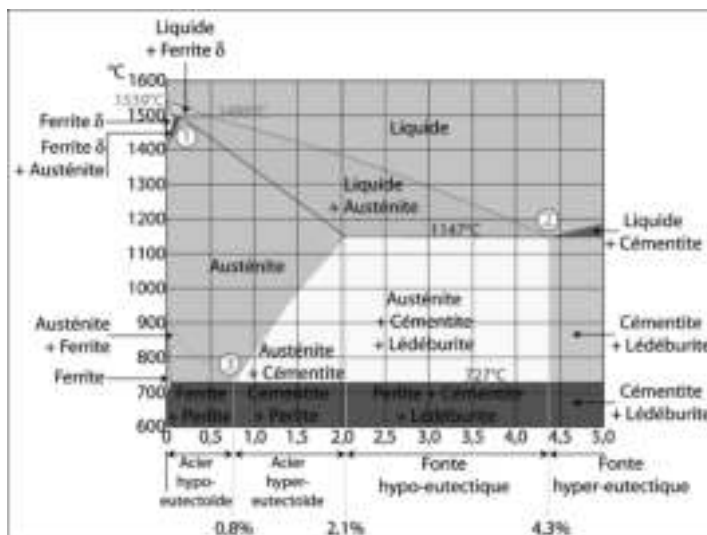
On dit du point C qu'il est un **point de fusion congruent**. Le qualificatif « congruent » signifie que lors de la fusion du solide, la composition de la phase liquide est identique à celle du solide initial. Cependant ce n'est ni une fusion ni une solidification classique au point C , on n'obtient pas $\text{MgZn}_2(\ell)$ par exemple lors de la fusion.

Pour un exemple avec un point de fusion non congruente, consultez http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/uc_FusionNonCongruente.html.

Notons quelques propriétés intéressantes des composés définis :

- les composés définis possèdent des températures de fusion plus élevées que les alliages d'autres compositions (inverse des eutectiques) : utilisation comme matériaux résistants aux hautes températures (exemple : carbures) ;
- ils peuvent également avoir des propriétés magnétiques (Fe_3Al ou Ni_3Mn sont ferromagnétiques) ou électriques (les semi-conducteurs InSb ou GaAs par exemple deviennent supraconducteurs sans devoir descendre à trop basse température = SC à « haute température critique ») ;
- les propriétés mécaniques peuvent s'en trouver renforcées (en particulier la dureté).

Pour conclure, on n'a rencontré dans ce chapitre que certains cas bien particuliers, on n'a pas traité de diagrammes à plusieurs composés définis, à solides partiellement miscibles, de composés définis à fusion non congruente, etc. Pour donner une idée de la complexité, voici ci-dessous le diagramme binaire de l'alliage fer-carbone jusqu'à 5% de carbone...



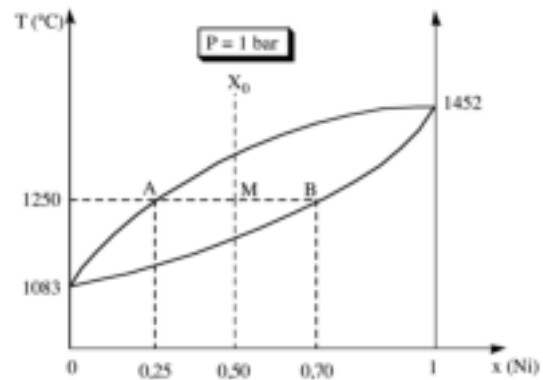
Exercices

4. 1 Diagramme cuivre-nickel

Le centre des pièces de un euro et la couronne des pièces de deux euros est faite d'un alliage Cuivre-Nickel (75 % de cuivre et 25 % de Nickel)

Soit le diagramme binaire liquide-solide cuivre / nickel ci-dessous. Dans ce diagramme, $x(\text{Ni})$ représente la fraction massique en nickel.

On considère le refroidissement de 10 kg d'un liquide binaire Cu / Ni à 50 % en masse de Ni (point représentatif initial x_0 sur le diagramme). Quelles sont, à la température de 1250 °C :



1. Les masses des différentes phases en présence ?
2. Les masses de nickel et de cuivre dans chacune des phases ?
3. Justifier que l'alliage cité en introduction est possible.
4. Représenter une courbe d'analyse thermique lors d'un refroidissement isobare pour $x(\text{Ni}) = 0,25$.

1. On applique le théorème des moments : $m_\ell MA = m_s MB$ soit $m_\ell = \frac{0,7 - 0,5}{0,5 - 0,25} m_s = 0,8 m_s$. Avec $m_\ell + m_s = 10 \text{ kg}$, il vient alors :

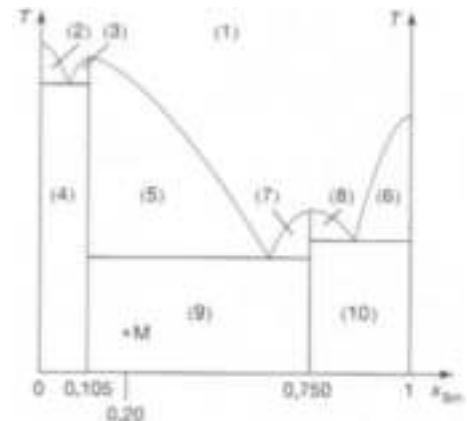
$$m_s = \frac{m_{\text{tot}}}{1 + 0,8} = 5,6 \text{ kg} \quad \text{et} \quad m_\ell = 4,4 \text{ kg} \quad (4.3)$$

2. Puis avec les fractions molaires de solide $x_s = 0,7$, $m_{\text{Ni},s} = x_s m_s = 3,9 \text{ kg}$, et $m_{\text{Cu},s} = 1,7 \text{ kg}$. De même, $m_{\text{Ni},\ell} = 1,1 \text{ kg}$ et $m_{\text{Cu},\ell} = 3,3 \text{ kg}$.
3. Si on choisit initialement $x_{\text{Ni}} = 0,25$, une fois le refroidissement effectué, on obtient bien les proportions de la pièce.

4. 2 Formule de composés définis pour des aimants

Le samarium (Sm) et le cobalt (Co) forment des aimants.

1. Dédurre du diagramme binaire les formules des composés définis Sm_pCo_q .
2. Préciser les phases en présence dans les domaines (1), (2), (3) et (4).
3. Un mélange liquide de 0,20 mol de Sm et de 0,80 mol de Co a été refroidi jusqu'au point M. Préciser la nature et la quantité de chaque phase en présence.



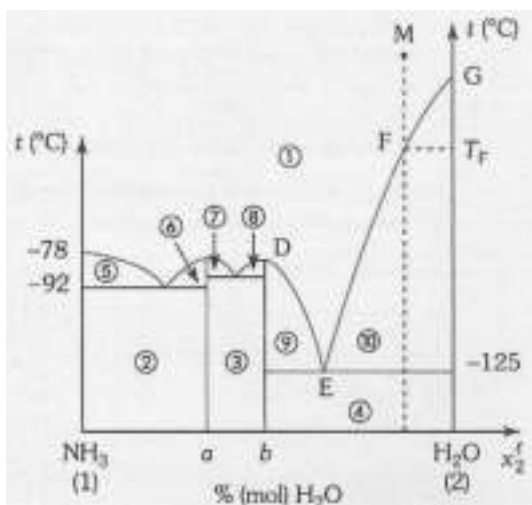
1. Les composés définis sont tels que $x_{\text{Sm}} = 0,105$ et $x_{\text{Sm}} = 0,75$. On recherche alors la formule avec p et q entiers. On a donc $p/(p+q) = 0,105$ soit $q/p = 8,5$, donc par exemple $q = 17$ et $p = 2$, conduisant à $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. De même, l'autre composé défini est Sm_3Co .
2.
 - Domaine (1) : $\text{Sm}(\ell)$ et $\text{Co}(\ell)$;
 - domaine (2) : $\text{Co}(s) + \text{Sm}(\ell)$ et $\text{Co}(\ell)$;
 - domaine (3) : $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}(s) + \text{Sm}(\ell)$ et $\text{Co}(\ell)$;
 - domaine (4) : $\text{Co}(s)$ et $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}(s)$.
3. Dans le domaine 9, on a les deux composés définis à l'état solide. En notant $n_1 = n(\text{Sm}_2\text{Co}_{17})$ et $n_2 = n(\text{Sm}_3\text{Co})$, on doit vérifier au point M :

$$\begin{cases} 2n_1 + 3n_2 = n(\text{Sm}) = 0,2 \text{ mol} \\ 17n_1 + n_2 = n(\text{Co}) = 0,8 \text{ mol} \end{cases} \quad (4.4)$$

$$(4.5)$$

dont la résolution conduit à $n_1 = 4,5 \cdot 10^{-2}$ mol et $n_2 = 3,7 \cdot 10^{-2}$ mol.

4. 3 Composés définis eau-ammoniac



La figure ci-contre représente l'allure du diagramme binaire de cristallisation des mélanges eau-ammoniac sous la pression atmosphérique. Les compositions a et b correspondent respectivement à 33,3 et 50 % de moles d'eau dans le mélange.

1. Quelle est la formule des composés correspondant aux compositions a et b ?
2. Indiquer la nature des phases dans les domaines numérotés de 1 à 10 et noter à chaque fois le nombre de phases.
3. Quel est la variance aux points notés D, E, F et G ? Commenter.
4. On plonge une solution ammoniacale (point M de la figure) contenant 80 % d'eau dans une enceinte maintenue à la température constante de -96°C . Quelle sera l'allure de la courbe de refroidissement au cours du temps ($T = f(t)$) ? Justifier l'existence des différentes parties de la courbe.

1. Pour a , on a le composé défini $(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ et pour b , $(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})$.
2.
 - Domaine 1 : $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{NH}_3(\ell)$ (1 phase) ;
 - domaine 2 : $\text{NH}_3(\text{s}) + (\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{s})$ (2 phases) ;
 - domaine 3 : $(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{s})$ et $(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{s})$ (2 phases) ;
 - domaine 4 : $(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{s})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (2 phases) ;
 - domaine 5 : $\text{NH}_3(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{NH}_3(\ell)$ (2 phases) ;
 - domaines 6 et 7 : $(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{NH}_3(\ell)$ (2 phases) ;
 - domaines 8 et 9 : $(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{NH}_3(\ell)$ (2 phases) ;
 - domaine 10 : $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{NH}_3(\ell)$ (2 phases).
3. La pression est fixée, donc seule la température est un paramètre extérieur. Aux points D , E , et G , on a en plus l'apparition d'un solide, donc une relation sur les potentiels chimiques. Par conséquent la variance réduite vaut $v' = 0$, c'est-à-dire que l'on n'a aucun degré de liberté et le mélange possède un palier de changement d'état (et ce dernier se produit à une unique température). Au point F par contre, la variance réduite vaut $v' = 1$ (5 paramètres intensifs mais 4 relations, deux sur les fractions molaires, et deux sur les potentiels chimiques).
4. Cf cours : 3 pentes et un plateau à -125°C .

4. 4 Alliage plomb-étain pour soudure

Le diagramme de phase isobare ($P^\circ = 1$ bar) solide-liquide du plomb et de l'étain, représenté ci-après, fait apparaître deux zones de miscibilité partielle à l'état solide du plomb dans l'étain, notée α et de l'étain dans le plomb, notée β . La composition du mélange est donnée en pourcentage massique en plomb noté w_{Pb} .

1. Indiquer la nature des différentes phases des domaines I à IV.
2. Quel est le nom du mélange présentant un pourcentage massique de 38,1 % en plomb ?
3. Représenter l'allure des courbes d'analyse de température, pour un refroidissement isobare de 350°C à 50°C , de mélanges de pourcentage massique respectivement 20 % et 38,1 % en plomb. Préciser dans chaque cas les phénomènes mis en jeu aux points particuliers de ces courbes. Justifier l'allure relative des portions de courbe par des calculs de variance.
4. Pour réaliser des soudures, on utilise couramment un alliage plomb-étain. Quel pourcentage massique en plomb convient-il d'utiliser pour réaliser aisément ce type de soudure ?

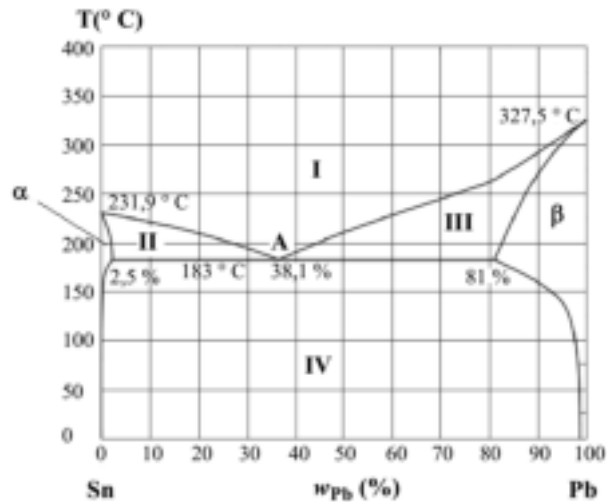


Figure 1 : diagramme de phase isobare solide-liquide du plomb-étain ($P^\circ = 1 \text{ bar}$)

- Domaine I : $\text{Sn}(\ell)$ et $\text{Pb}(\ell)$;
 - domaine II : $\alpha(s)$ et les deux espèces sous forme liquide ;
 - domaine III : $\beta(s)$ et les deux espèces sous forme liquide ;
 - domaine IV : $\alpha(s)$ et $\beta(s)$.
- Il s'agit d'un mélange eutectique.
- Cf cours. À 20%, on a deux pentes (variance réduite de 1 dans les deux cas), puis un plateau ($v' = 0$), puis une pente à nouveau ($v' = 1$). À 38,1%, une pente, un plateau, une pente, car l'eutectique se comporte comme un corps pur d'un point de vue de la solidification.
- On utilise justement le mélange eutectique, car il possède la température de fusion la plus faible, en comparaison du plomb seul ou du mélange étain-plomb dans d'autres proportions.

4. 5 Binaire naphthalène et α -naphtol

Le naphthalène a couramment été utilisé comme insecticide. Aujourd'hui il sert surtout d'intermédiaire pour la synthèse des phtalates (plastiques souples).

- Construire le diagramme d'équilibre solide-liquide du binaire naphthalène (A_2) - α - naphtol(A_1) à partir des données ci-dessous.

Température de début de cristallisation	fraction molaire du naphthalène : x_2
86 °C	0,25
68 °C	0,50
71 °C	0,75

Température de fusion du naphthalène : 80 °C ; de l' α -naphtol : 96 °C ; de l'eutectique : 61 °C.

Composition molaire de l'eutectique : 60 % de naphthalène.

Masse molaire : naphthalène 128 g·mol⁻¹ et α -naphtol 144 g·mol⁻¹.

- On refroidit très lentement 50 g de mélange liquide (10 g de naphthalène) à partir de $T = 100^\circ\text{C}$. À quelle température apparaissent les premiers cristaux et quelle est leur nature ?
- Donner l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange.
- Calculer la masse de chacune des phases ainsi que la composition ainsi que la composition de celles-ci lorsque le mélange est refroidi à 75 °C puis 50 °C.

Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Sommaire

5.1	Cellule électrochimique	2
5.1.1	Demi-pile	2
5.1.2	Cellule électrochimique	2
5.2	Thermodynamique de l'oxydo-réduction en solution aqueuse	4
5.2.1	Travail électrique maximal récupérable	4
5.2.2	Lien entre la fém et $\Delta_r G$	5
5.2.3	Formule de Nernst	5
5.2.4	Constante d'équilibre et prévision de réaction	6
5.2.5	Calculs de potentiels standard	6

Questions de cours :

- Expliquer le fonctionnement en pile et en électrolyse sur l'exemple de votre choix, en précisant bien le sens de déplacement des porteurs de charge.
- Démontrer le lien entre la fém et $\Delta_r G$, pour une pile. Évolution et équilibre.
- Démonstration de la constante d'équilibre d'une réaction rédox à partir des enthalpies libres standard. Prévision de la réactivité.

Capacités exigibles du BO :

- Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
- Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction.

Il s'agit ici d'un chapitre de transition entre les connaissances acquises en première année sur les réactions d'oxydo-réduction (potentiel de Nernst, prévision de fonctionnement d'une pile, constante de réaction), et celles acquises cette année sur les réactions chimiques et le lien avec l'enthalpie libre. La formule de Nernst sera démontrée, et on s'attachera également à justifier le sens d'une réaction d'oxydo-réduction spontanée. Une approche thermodynamique des réactions d'électrolyse sera abordée. Néanmoins l'étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction ne suffit pas à expliquer certains phénomènes observés, ce qui nous amènera à étudier l'aspect cinétique de ces réactions dans le dernier chapitre (C6).



Seront supposés acquis pour ce chapitre : les notions d'oxydant et de réducteur, l'équilibrage d'une réaction rédox, la notion de nombre d'oxydation (et le lien avec le nombre d'électrons échangés).

I. Cellule électrochimique

I.1 Demi-pile

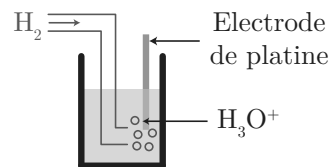
Une demi-pile consiste en :

- le regroupement des deux espèces d'un couple d'oxydo-réduction ;
- un électrolyte (=soluté conduisant le courant) pouvant contenir l'oxydant et/ou le réducteur ;
- un conducteur solide pouvant être l'oxydant ou le réducteur, ou autre chose.

On lui associe un **potentiel électrique** $E_{\text{Ox/Red}}$, qui s'exprime *via* la relation de Nernst que l'on démontrera à la section II.

Exemples :

- une solution de $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ avec une électrode en zinc ;
- une solution de Fe^{2+} , Fe^{3+} et SO_4^{2-} avec une électrode en carbone.
- l'**électrode standard à hydrogène** (ESH). Elle fait intervenir le couple H^+/H_2 avec les espèces prises dans leur état standard :
 - $\text{H}_2(\text{g})$ à la pression standard P° , température T , se comportant comme un gaz parfait ;
 - $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ à la concentration $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ se comportant comme une solution infiniment diluée, à la pression P° et à la température T .
 - une électrode de platine inerte servant de conducteur solide.



Cette électrode est fictive, mais sert de référence de potentiel : $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$.

Anode et cathode ♥

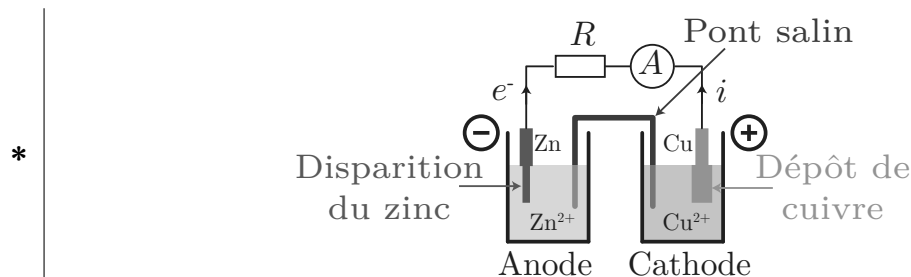
On appelle **Anode** la demi-pile où se produit une **Oxydation**. On appelle **Cathode** la demi-pile où se produit une **Réduction**.

I.2 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est alors l'association de deux demi-piles reliées par une **jonction électrolytique** pouvant prendre la forme d'un pont salin (papier imbibé d'une solution de nitrate de potassium par exemple), ou d'une paroi poreuse permettant l'échange d'ions.

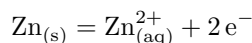
a) Fonctionnement en pile

Des réactions d'oxydo-réduction se produisent spontanément et de manière rapide. Par exemple, plonger une lame de zinc dans une solution contenant des ions cuivre (II) conduit à la dissolution progressive de la lame et apparition de cuivre solide. L'idée, dans une pile, est d'exploiter une **réaction spontanée** tout en séparant les deux réactifs : la réaction se produit toujours, mais on canalise la circulation d'électrons. Il y a **transformation d'énergie chimique en énergie électrique**, avec apparition d'une force électromotrice e (tension) et d'un courant si le circuit est fermé.

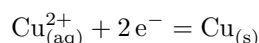


On rappelle, en lien avec le schéma ci-dessus, l'exemple classique de la pile Daniell :

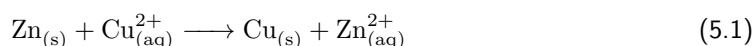
- le zinc solide est consommé (il est oxydé) : c'est donc l'anode, et la réaction s'y produisant est



- le cuivre solide est produit car l'ion cuivre (II) est réduit : c'est donc la cathode et la réaction s'y produisant est



L'équation de fonctionnement de la pile est alors :



La notation usuelle d'une pile est la suivante (on suit le trajet des électrons) :



- le symbole | correspondant à la séparation entre deux phases et || correspondant à la jonction électrolytique. La tension aux bornes de la pile est appelée **force électro-motrice** ou **fém** e :

$$e = V_{+} - V_{-} \quad (5.3)$$

On observe également que le courant circule de la borne + à la borne - dans le circuit, donc les électrons vont de la borne - à la borne +. Ceci est cohérent avec les réactions aux demi-piles : l'oxydation libère des électrons (à la borne -) qui sont consommés lors de la réduction (à la borne +).

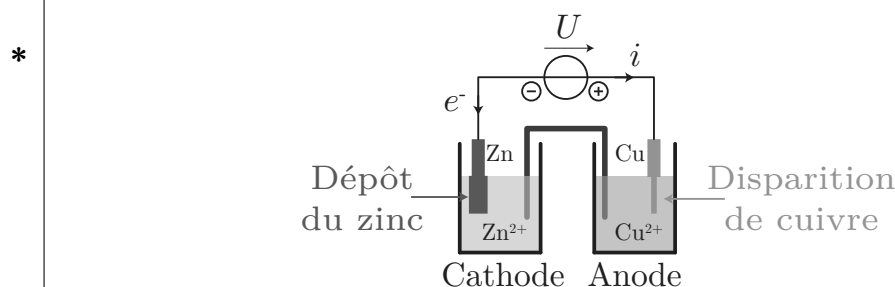
En convention générateur, on a $P = ei > 0$ (le système fournit de l'énergie à l'extérieur) et $V_{+} > V_{-}$.

Pile

L'association de deux demi-piles conduit à la formation d'une pile lors d'une **réaction chimique spontanée** : elle permet la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. **L'anode est la borne négative, et la cathode la borne positive.**

b) Fonctionnement en électrolyse

On peut effectuer la transformation inverse lorsqu'on impose une tension à l'aide d'un générateur : on effectue alors une **électrolyse**. L'électrolyse **permet de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique**. Expérimentalement on observe qu'il existe un seuil de tension en dessous duquel aucune réaction ne se produit (on l'expliquera au chapitre C7). Le courant circule dans le sens imposé par le générateur, le déplacement des électrons est évidemment conforme aux demi-équations électroniques qui décrivent chaque demi-pile.



Par rapport au système que l'on vient de schématiser, la réaction se produisant est alors $\text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}_{(aq)}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+}$

Électrolyse

Une électrolyse consiste à forcer une réaction en convertissant de l'énergie électrique en énergie chimique. **La cathode est reliée à la borne négative du générateur, et l'anode à la borne positive.**

Applications usuelles de l'électrolyse :

- *
 - recharge de batteries ou piles rechargeables ;
 - extraction d'ions présents en solution, issus de minerais (production de zinc, aluminium,...) ;
 - chromage de pièces : une des électrodes est une pièce que l'on souhaite recouvrir d'un métal, comme du chrome ou du zinc (protection contre la corrosion du fer, par exemple).

II. Thermodynamique de l'oxydo-réduction en solution aqueuse

II.1 Travail électrique maximal récupérable

On va étudier d'un point de vue thermodynamique une cellule électrochimique (le système n'incluant pas d'éléments branchés à la cellule : générateur, résistance, etc). Cette dernière échange avec l'extérieur un travail des forces de pression, un transfert thermique, mais également un travail sous forme électrique δW_{elec} .

Le système est en toute rigueur ouvert, car des électrons entrent et sortent de la cellule *via* les électrodes. Mais dans l'ARQS, les courants d'entrée et de sortie sont égaux, ils transportent des électrons d'énergies différentes (potentiels électriques différents). On considérera que le système est fermé, mais échange un travail électrique tenant compte de la différence d'énergie électrique des électrons dans les deux électrodes.



Démonstration

Plaçons-nous pour simplifier dans le cadre d'une transformation élémentaire isotherme et isobare, au cours de laquelle une charge élémentaire δq a été échangée. On applique les principes de la thermodynamique :

- le premier principe : $dU = \delta Q - PdV + \delta W_{\text{elec}}$;
- le second principe : $dS = \delta Q/T + \delta S_{\text{cr}}$.

- * On injecte la seconde dans la première :

$$dU + PdV - TdS = d(U + PV - TS) = \boxed{dG = \delta W_{\text{elec}} - T\delta S_{\text{cr}}} \quad (5.4)$$

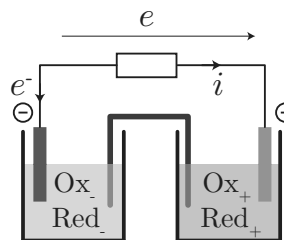
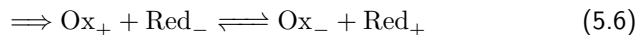
\uparrow
 $P, T = \text{cste}$

On a donc, comme $\delta S_{\text{cr}} \geq 0$, $\Delta G \leq W_{\text{elec, reçu}} \iff W_{\text{elec, fourni}} \leq -\Delta G$.

En fonctionnement pile, $W_{\text{elec, fourni}} > 0$, le travail électrique récupérable est donc majoré par $-\Delta G$; en fonctionnement récepteur (électrolyse ou accumulateur en recharge), la cellule reçoit de l'énergie électrique $W_{\text{elec, reçu}} > 0$, ce travail reçu est toujours supérieur à l'augmentation d'enthalpie libre : il faut donc fournir un travail minimum pour réaliser une transformation : $W_{\text{elec, min}} = \Delta G \leq W_{\text{elec, reçu}}$ et $\Delta G > 0$. C'est normal qu'on ne trouve pas $\Delta G \leq 0$ car la transformation thermodynamique n'est pas spontanée !

II.2 Lien entre la fém et $\Delta_r G$

Considérons une cellule électrochimique en fonctionnement pile, faisant intervenir deux couples rédox. On attribue *a priori* la cathode et l'anode pour chaque demi-pile, de sorte à écrire la réaction chimique de manière théorique :



Dans les faits c'est un peu plus compliqué car l'échange d'électrons se produit pour deux métaux différents, ce qui induit une variation de potentiel chimique de l'électron qu'il faudrait prendre en compte.

sans préjuger du sens réel.

* Cela correspond à un transfert d'électrons à l'extérieur du \ominus vers le \oplus . On peut estimer le travail électrique échangé avec l'extérieur pendant un temps infinitésimal dt :

- en notant $d\xi$ l'avancement infinitésimal de la réaction globale de fonctionnement de la cellule, la charge infinitésimale associée à l'échange d'électrons vaut :

$$\delta q = nd\xi \times \mathcal{N}_A \times (-e) = -n\mathcal{F}d\xi \quad (5.7)$$

car il y a $nd\xi$ moles d'électrons échangés, que l'on convertit en nombre de particules puis en charge. On introduit la constante de Faraday $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

- comme l'énergie potentielle associée à une charge s'écrit $E_p = qV + \text{cste}$, on peut calculer le travail élémentaire reçu du fait du déplacement de charge δq :

$$\delta W_{\text{elec}} = \delta q V_+ - \delta q V_- = \delta q \cdot e_{\text{pile}} = -n\mathcal{F}e_{\text{pile}}d\xi \quad (5.8)$$

- En considérant enfin un fonctionnement quasi-réversible de la pile (en limitant le courant débité par la pile) :

$$dG = -n\mathcal{F}e_{\text{pile}}d\xi \quad (5.9)$$

soit en comparaison de la différentielle de $G(T, P, \xi)$ d'expression $dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$, il vient :

Enthalpie libre de réaction d'une pile

Pour une pile de fém e_{pile} échangeant lors de son fonctionnement un nombre n d'électrons, l'enthalpie libre de réaction s'écrit

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e_{\text{pile}} \quad (5.10)$$

Ainsi le critère d'évolution spontanée de la pile est $\Delta_r G > 0$, c'est-à-dire $e_{\text{pile}} \geq 0 \iff E_+ > E_-$. À l'équilibre, $\Delta_r G = 0 \iff e = 0$.

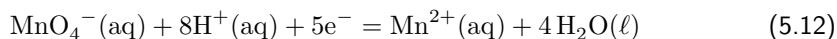
II.3 Formule de Nernst

On peut justifier la formule de Nernst grâce à l'expression que l'on vient de trouver :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \iff -n\mathcal{F}e_{\text{pile}} = -n\mathcal{F}e_{\text{pile}}^\circ + RT \ln \left(\frac{\tilde{Q}_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}}{\tilde{Q}_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}} \right) \quad (5.11)$$

en introduisant des quotients réactionnels fictifs \tilde{Q} associés aux demi-équations d'oxydo-réduction (qui ne tiennent pas compte de l'activité des électrons, par ailleurs). Par exemple :

- pour le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$, $\tilde{Q} = \frac{a(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))}{a(\text{Cu(s)})}$ associé à $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)}$;
- pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\tilde{Q} = \frac{a(\text{MnO}_4^-(\text{aq}))a(\text{H}^+(\text{aq}))^8}{a(\text{Mn}^{2+}(\text{aq}))a(\text{H}_2\text{O}(\ell))^4}$ car la demi-équation électronique est



Ainsi, en exprimant la fém de la pile :

$$e_{\text{pile}} = e_{\text{pile}}^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{\tilde{Q}_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}}{\tilde{Q}_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}} \right) \quad (5.13)$$

soit en écrivant $e_{\text{pile}} = E_{\text{Ox}_+/ \text{Red}_+} - E_{\text{Ox}_- / \text{Red}_-}$ (et de même pour la fém standard en introduisant des potentiels électriques standard E°), il vient par identification :

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(\tilde{Q}_{\text{Ox}/\text{Red}}) \quad (5.14)$$

* Le potentiel électrique de l'électrode $E_{\text{Ox}/\text{Red}}$ se réécrit à 298 K et schématiquement avec les activités de l'oxydant et du réducteur :

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \text{ en V} \quad (5.15)$$

comme $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,059 \text{ V} \simeq 0,06 \text{ V}$ pour $T = 298 \text{ K}$

II.4 Constante d'équilibre et prévision de réaction

Pour chaque couple d'oxydo-réduction on peut donc associer une énergie libre standard

$$\Delta_r G_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ = -n\mathcal{F}E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ \quad (5.16)$$

avec n le nombre d'électrons échangés.

Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction qui combine deux couples rédox, on a alors

$$\text{Ox}_1 + n\text{e}^- = \text{Red}_1 \quad \Delta_r G_1^\circ = -n\mathcal{F}E_1^\circ \quad (5.17)$$

$$\text{Red}_2 = \text{Ox}_2 + n\text{e}^- \quad \Delta_r G_2^\circ = +n\mathcal{F}E_2^\circ \quad (5.18)$$

$$\Rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \quad \Delta_r G^\circ = n\mathcal{F}(E_2^\circ - E_1^\circ) \quad (5.19)$$

Notons que les énergies libres standard peuvent s'exprimer en fonction des potentiels chimiques standard des différentes espèces intervenant dans la demi-équation électronique, qui ne dépendent que de la température : il en est donc de même des potentiels standard : $E^\circ(T)$.

Comme $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$, on peut donc exprimer de deux manières la constante d'équilibre d'une réaction rédox :

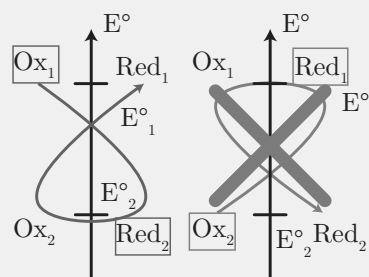
$$K^\circ(T) = e^{\frac{n\mathcal{F}(E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT}} \text{ et à } 298 \text{ K } K^\circ(T) = 10^{\frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} \quad (5.20)$$

* Si on étudie une telle réaction rédox, on a vu que le critère d'évolution spontanée était $\Delta_r G < 0 \iff E_1 > E_2$, mais en général $E_1 - E_2$ est du même signe que $E_1^\circ - E_2^\circ$, la réaction spontanée est donc souvent telle que $E_1^\circ > E_2^\circ$.

La réaction peut généralement être considérée totale à 298 K si $E_1^\circ - E_2^\circ > 0,25 \text{ V}$, car alors $(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,06 > 4$ et donc $K^\circ > 10^4$.

Règle du gamma

On représente sur un axe vertical les potentiels standard de chaque couple présent en solution, la réaction est favorisée si l'on peut tracer un gamma à partir de l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort. La réaction sera d'autant plus quantitative que l'écart de potentiels standard sera grand.



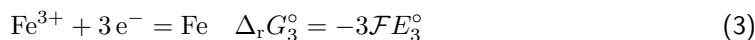
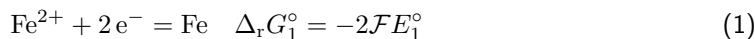
II.5 Calculs de potentiels standard

Il est souvent nécessaire de savoir jongler entre les différents potentiels standard selon les données obtenues. Rappelons néanmoins que, dans le cas particulier des diagrammes potentiel-pH, on n'a pas toujours besoin de connaître l'ensemble des potentiels standard, en utilisant la continuité du potentiel de Nernst. Suivent plusieurs exemples courants.

i) Cas d'espèces amphotères

Connaissant $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} = E_1^\circ$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} = E_2^\circ$, que vaut $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = E_3^\circ$? Le principe consiste à effectuer des combinaisons linéaires d'équations :

*



Ainsi comme (3) = (1) + (2), les enthalpies libres standard vérifient :

$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ \iff -3\mathcal{F}E_3^\circ = -\mathcal{F}E_2^\circ - 2\mathcal{F}E_1^\circ \iff E_3^\circ = \frac{2E_1^\circ + E_2^\circ}{3} = -0,04 \text{ V} \quad (5.21)$$

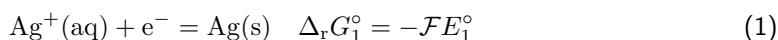
ii) Couplage avec une réaction de précipitation

Le couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$ possède un potentiel standard de 0,80 V à 298 K. En présence d'ions chlorure, les ions argent précipitent sous forme de chlorure d'argent AgCl de $pK_s = 10$.

Exercice

Calculer le potentiel standard associé au couple $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$.

On écrit les différentes équations associées :



Étant donné que (2) = (1) + (D), il vient

$$-\mathcal{F}E_2^\circ = -\mathcal{F}E_1^\circ - RT \ln(K_s) \iff E_2^\circ = E_1^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(K_s) = E_1^\circ - 0,06pK_s = 0,20 \text{ V} \quad (5.22)$$

iii) Couple avec une réaction acido-basique

Considérons le couple HClO/Cl^- , de potentiel standard $E_1^\circ = 1,48 \text{ V}$.

Exercice

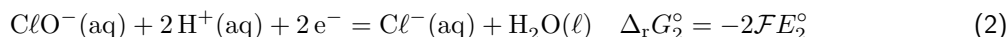
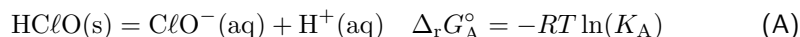
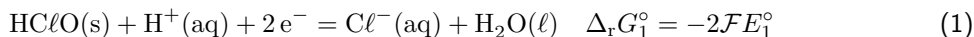
Montrer que le potentiel de Nernst de ce couple s'exprime en fonction du pH.

La demi-équation rédox s'écrit $\text{HClO}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$. Donc en appliquant la formule de Nernst :

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right) = 1,48 - 0,03 \log([\text{Cl}^-]) - 0,03\text{pH} \quad (5.23)$$

Exercice

Calculer le potentiel standard du couple ClO^-/Cl^- sachant que $pK_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$.



Étant donné que (2) = (1) - (A), il vient

$$-\mathcal{F}E_2^\circ = -\mathcal{F}E_1^\circ + RT \ln(K_A) \iff E_2^\circ = E_1^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(K_A) = E_1^\circ + 0,06pK_A = 1,93 \text{ V} \quad (5.24)$$

Exercices

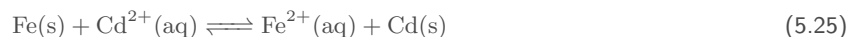
5.1 Prévision d'équilibre

  une solution de chlorure de cadmium à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute du fer en poudre en excès.

-  crire l'équation de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante d'équilibre.
- Déterminer la composition de la solution à l'équilibre et le potentiel des couples redox à l'équilibre.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$

- D'après les potentiels standard des couples, la réaction qui se produit est :



- Calculons la constante d'équilibre $K^\circ(T) = 10^{\frac{2}{0,06}(E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}))} = 21,5$. La réaction n'est donc pas totale. En notant x l'avancement volumique, il doit vérifier :

$$K^\circ(T) = \frac{x}{c_0 - x} \quad (5.26)$$

avec $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On trouve $x = \frac{c_0 K^\circ(T)}{1 + K^\circ(T)} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: le rendement est bon, bien que la constante d'équilibre soit petite ! Le potentiel à l'équilibre est le même pour les deux couples et vaut :

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]) = -0,50 \text{ V} \quad (5.27)$$

5.2  lectrode au calomel saturé (ECS)

On donne les enthalpies libres standard de formation à 298 K :

Espèce	$\text{Hg}(\ell)$	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,0	153,5	164,4

-  crire les demi-équations des couples $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\ell)$, $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\ell)$ et déterminer leurs potentiels standard E_1° , E_2° , E_3°
- Une électrode au calomel saturé (E.C.S) est une demi-pile constituée par une électrode dont une partie est en calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$, plongée dans une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Cl}^-$) saturé.

On donne le produit de solubilité du calomel : $pK_s = 17,9$.

-  crire la réaction de dissolution du calomel.
-  crire la demi-équation du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}(\ell)$ et montrer qu'on peut l'écrire comme une combinaison linéaire de deux équations précédemment écrites.
- En déduire le potentiel standard E_4° du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}(\ell)$ en fonction E_1° et de pK_s .
-  crire la formule de Nernst pour ce couple et en déduire le potentiel de l'électrode, sachant que l'activité de Cl^- est quasiment égale à 1.

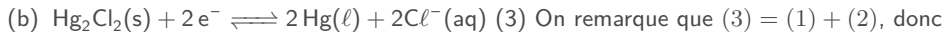
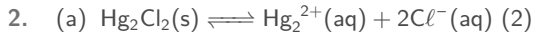
1.



Puis on utilise la loi de Hess et le lien entre potentiel standard et enthalpie libre standard :

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ = \sum_i \Delta_f G_i^\circ \quad (5.31)$$

d'où $E(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,79 \text{ V}$, $E(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ et $E(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ V}$.



$$-2\mathcal{F}E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = -2\mathcal{F}E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - RT \ln(K_s) \quad (5.32)$$

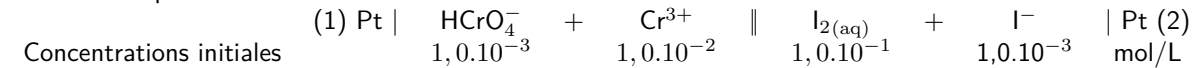
soit encore :

$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - \frac{0,06\text{p}K_s}{2\mathcal{F}} = 0,259\text{ V} \quad (5.33)$$

(c) À partir du moment où l'activité du chlore est proche de 1, et celle des autres espèces est nulle (liquide ou solide) $E \simeq E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})$.

5.3 Dosage du diiode

On réalise la pile suivante :



Le volume de solution dans chaque compartiment est de 10,0 mL. pH₁ = 2,0 et pH₂ = 1,0

- Déterminer la polarité et la f.é.m. de cette pile.
- En déduire l'équation-bilan de sa réaction de fonctionnement.
- Au compartiment de droite, on ajoute un volume V d'une solution de thiosulfate de sodium à 0,10 mol·L⁻¹ tout en agitant.

(a) Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit alors ; est-elle quantitative ?

(b) Déterminer la f.é.m. E de la pile pour $V = 5\text{ mL}$, 20 mL ; 30 mL ; Tracer l'allure de la courbe $E = f(V)$.

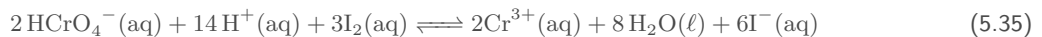
Données : $E^\circ(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) = 1,38\text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-) = 0,62\text{ V}$, $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09\text{ V}$

- D'après les potentiels de Nernst, sans tenir compte des concentrations, la cathode correspond au couple du chrome et l'anode au couple de l'iode. La fém vaut :

$$e = E^\circ(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^7 [\text{HCrO}_4^-]}{[\text{Cr}^{3+}]} \right) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]} \right) = 0,31\text{ V} \quad (5.34)$$

ce qui confirme bien l'intuition précédente, comme $e > 0$ (mais le potentiel du couple du chrome vaut 1,08 V, du fait du pH!).

- L'équation-bilan s'écrit après passage par les demi-équations :



- (a) Équation : $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$.

(b) On considère que le potentiel de la cathode est inchangé. Pour le potentiel de l'anode, exprimons les concentrations en diiode et en ions iodures, sachant que la réaction rédox est totale et que l'on doit prendre en compte la dilution :

$$[\text{I}_2](V) = \frac{c_0 V_0 - cV/2}{V_0 + V} \quad (5.36)$$

en notant $c_0 = c = 1,0 \cdot 10^{-1}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_0 = 10\text{ mL}$. De même

$$[\text{I}^-](V) = \frac{c_1 V_0 + cV}{V_0 + V}. \quad (5.37)$$

donc le potentiel associé au diiode, pour $V < 2V_0$ ($V_{\text{eq}} = 2V_0$), est :

$$E(\text{I}_2/\text{I}^-) = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{c_0(V_0 - V/2)(V_0 + V)c^\circ}{(c_1 V_0 + cV)^2} \right) \quad (5.38)$$

(on ajoute ici le terme c° pour que l'homogénéité de la relation apparaisse bien). En particulier pour $V = 5\text{ mL}$, $E(5\text{ mL}) = 0,67\text{ V}$.

Pour $V > V_{\text{eq}} = 2V_0$, le potentiel de la solution ne peut plus être calculé avec le couple de l'iode, comme l'un des réactifs a disparu (càd que sa concentration est très faible devant les autres). On se sert donc du potentiel du thiosulfate :

$$E = E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + 0,03 \log \left(\frac{V_0(V_0 + V)}{c_0(V - 2V_0)^2} \right) \quad (5.39)$$

En particulier pour $V = 30\text{ mL}$, $E(30\text{ mL}) = 0,14\text{ V}$.

Enfin se pose le problème du calcul du potentiel pour exactement $V = 2V_0$, comme les deux expressions précédentes divergent. Il faut calculer explicitement la concentration restant en diiode *via* la constante d'équilibre, lorsqu'on se place dans les proportions stoechiométriques :

$$K^\circ = 10^{\frac{1}{0,03}(\Delta E^\circ)} = 4,6 \cdot 10^{17} = \frac{4\xi^3}{(c_0V_0 - \xi)(2c_0V_0 - 2\xi)^2} = \left(\frac{\xi}{(c_0V_0 - \xi)}\right)^3 \quad (5.40)$$

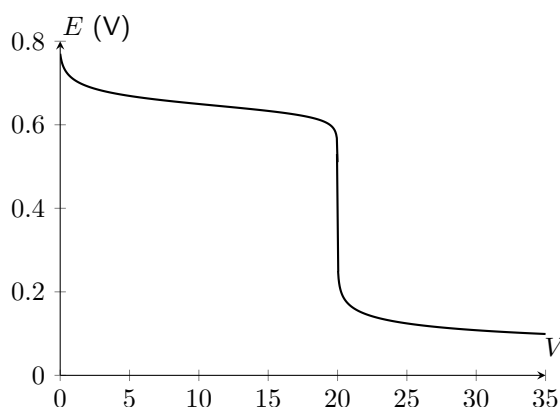
conduisant à $c_0V_0 - \xi = \frac{c_0V_0}{\sqrt[3]{K^\circ}} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$ et donc

$$[I_2]_{\text{equiv}} = \frac{c_0V_0 - \xi}{3V_0} = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (5.41)$$

Avec $[I^-]_{\text{equiv}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $E_{\text{equiv}}(I_2/I^-) = 0,47 \text{ V}$.

On peut aussi faire une combinaison linéaire du potentiel à l'équilibre *via* les potentiels des deux couples, en se servant du fait que $[I_2]_{\text{eq}} = \frac{1}{2}[S_2O_3^{2-}]_{\text{eq}}$:

$$E_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (2E^\circ(I_2/I^-) + E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})) + 0,01 \log \left(\frac{\frac{1}{4}[S_4O_6^{2-}]_{\text{eq}}}{[I^-]_{\text{eq}}^4} \right) = 0,47 \text{ V} \quad (5.42)$$

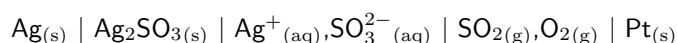


5. 4 Étude d'une pile à électrolyte solide

Données :	Potentiels standard (à pH = 0 et 25°C) :	couple Ag^+/Ag :	$E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$;
		couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:	$E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$.
	Produit de solubilité :	$\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) = 2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_3^{2-}$	$\text{p}K_s = 13,5$
	Constantes d'acidité :	$\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$:	$\text{p}K_{a1} = 2,0$
		$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$:	$\text{p}K_{a2} = 7,0$.
	Équilibre de dissolution :	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$	$\text{p}K = -0,20$.

À l'échelle du laboratoire, il existe des cellules potentiométriques permettant l'analyse de compositions gazeuses. La mesure de la teneur en dioxyde de soufre et trioxyde de soufre dans les gaz est intéressante puisqu'elle peut permettre l'étude des phénomènes de pollution. Les piles permettant ces mesures font intervenir des métaux de transition et sont, en général, à électrolyte solide (domaine étendu des températures expérimentales).

L'étude se fera d'abord, afin de simplifier, par une analogie avec une pile classique (les solides sont purs et pour les solutés, on confondra activité et rapport c_i/c° , c_i étant la concentration de l'espèce i et c° la concentration de référence égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) fonctionnant à température ambiante et permettant la mesure de la teneur en dioxyde de soufre :



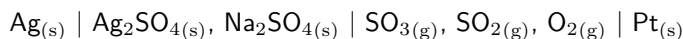
À gauche : couple Ag^+/Ag , potentiel standard E_1° .

À droite : couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, potentiel standard E_2° .

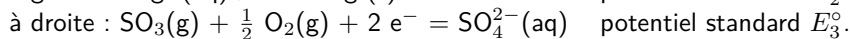
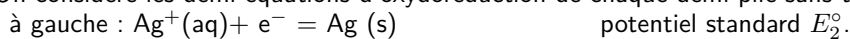
- Déterminer la solubilité de Ag_2SO_3 en négligeant les propriétés basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .
- Déterminer la solubilité du solide Ag_2SO_3 dans un milieu tamponné à pH = 4,0 en prenant en compte les propriétés basiques de l'ion sulfite. Pouvait-on prévoir qualitativement ce résultat ?

3. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction et l'équation-bilan de la réaction globale de fonctionnement de la pile en considérant la polarité selon les conventions habituelles et en justifiant le choix des espèces majoritaires (on pourra considérer que l'on a $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ bar}$).
4. Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de E_1° , E_2° , P_{O_2} , P_{SO_2} , P° (pression standard égale à 1 bar), pK , pK_s , pK_{a1} et pK_{a2} . On utilisera la donnée suivante : $\frac{\mathcal{F}}{RT} \ln(y) = 0,060 \log(y)$.
5. Calculer la force électromotrice en considérant $P_{\text{O}_2} = P_{\text{SO}_2} = 1,0 \text{ bar}$.

En réalité, la cellule galvanique utilisée comprend un électrolyte solide et fonctionne entre 700 et 800 K afin de permettre l'analyse d'un mélange gazeux des composés O_2 , SO_2 et SO_3 :

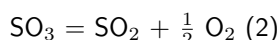


On considère les demi-équations d'oxydoréduction de chaque demi-pile sans tenir compte de la polarité :



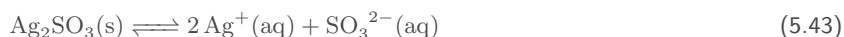
6. Quel est le couple rédox de la demi-pile de droite ?

On considère également l'équilibre (2) suivant, de constante thermodynamique K_2 , en phase gazeuse :



7. Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de E_1° , E_2° , P_{SO_2} , P_{O_2} , P° , a_{Ag^+} , $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ et K_2 (la variable a_X représente l'activité de l'espèce X).

1. Si on néglige les propriétés acido-basiques, on écrit juste l'équation de dissolution :



En notant s_0 la solubilité, on doit vérifier $K_s = s_0 \times (2s_0)^2 = 4s_0^3$, soit $s_0 = \sqrt[3]{K_s/4} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Être en milieu tamponné signifie que le pH est imposé et ne variera pas malgré des réactions chimiques. En particulier, les ions SO_3^{2-} ne sont pas prédominants à pH = 4,0, c'est l'ion HSO_3^- qui prédomine. En écrivant que $s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}/2 = [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HSO}_3^-]_{\text{eq}}$ et sachant que les concentrations d'acide et base sont reliés *via* $K_{a,2}$ par :

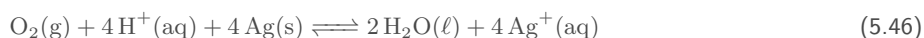
$$K_{a,2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} 10^{-\text{pH}}}{[\text{HSO}_3^-]_{\text{eq}}} \iff s = [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a,2}} \right) \quad (5.44)$$

il vient :

$$K_s = 4s^2 \times s \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a,2}} \right) \iff s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a,2}} \right)} = s_0 \left(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a,2}} \right)^{1/3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (5.45)$$

C'était prévisible, car le fait d'être à pH = 4,0 induit une réaction acido-basique qui consomme les ions SO_3^{2-} durant la dissolution, ce qui déplace l'équilibre dans le sens de la dissolution. Donc la solubilité augmente.

3. Du côté de l'anode (argent), le solide Ag_2SO_3 est placé en excès pour saturer la solution. La réaction fait intervenir l'électrode, c'est l'argent qui se fait oxyder. Du côté de l'anode, on a le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. On écrit donc l'équation de réaction globale :



Concernant les espèces majoritaires, on peut partir de $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ bar}$, ce qui impose $[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ} K = 1,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui est donc l'espèce majoritaire parmi les espèces soufrées en solution. Cela induit également que sa décomposition fournit H^+ et HSO_3^- en même concentration, vérifiant

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \iff [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1} K P_{\text{SO}_2}}{P^\circ}} = 0,126 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \implies \text{pH} = 0,9 \quad (5.47)$$

cohérent avec la prédominance de H_2SO_3 .

4. Écrivons la force électromotrice en utilisant le potentiel de Nernst :

$$e = E_1^\circ + 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} [\text{H}^+]^4 \right) - E_2^\circ - 0,06 \log [\text{Ag}^+] \quad (5.48)$$

que l'on transforme connaissant la concentration en ions H^+ , et via le produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}] = [\text{Ag}^+]^2 K_{a,2} \quad (5.49)$$

comme $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-]$. D'où en réinjectant et en réordonnant :

$$e = E_1^\circ - E_2^\circ + 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{O}_2} P_{\text{SO}_2}^2}{(P^\circ)^3} [\text{H}^+]^4 \right) - 0,03 (\text{p}K + \text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2} - \text{p}K_s) \quad (5.50)$$

5. Numériquement on trouve $e = 0,57 \text{ V}$.
6. En écrivant les formules de Lewis, on constate que l'élément soufré comme l'oxygène ne changent pas de nombre d'oxydation dans SO_3 et SO_4^{2-} . Par conséquent on doit considérer le couple $\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}$.
- 7.

$$e = E_3^\circ + 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{SO}_3}^2 P_{\text{O}_2}}{(P^\circ)^3 a_{\text{SO}_4^{2-}}} \right) - E_2^\circ - 0,06 \log(a_{\text{Ag}^+}) \quad (5.51)$$

puis en utilisant $K_2 = \frac{P_{\text{SO}_3}(P^\circ)^{1/2}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$, on aboutit finalement à :

$$e = E_3^\circ - E_2^\circ + 0,015 \log \left(\frac{K_2^2 P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}^2}{(P^\circ)^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}} \right) - 0,06 \log(a_{\text{Ag}^+}) \quad (5.52)$$

5. 5 Électroraffinage

(centrale MP 2012)

La chalcoppyrite est un minerai mixte de cuivre et de fer qui constitue une des principales sources de la production industrielle de cuivre. La formule brute décrivant sa stœchiométrie est CuFe_xS_y (proportions molaires 1, x et y respectivement en Cu, Fe et S).

Le passage de la chalcoppyrite au cuivre métallique peut être réalisé par plusieurs procédés. L'un d'eux débute par le grillage de la chalcoppyrite, produisant des sulfures de cuivre solides Cu_2S et de fer FeS . Le sulfure de cuivre est alors traité par l'oxygène gazeux, produisant directement du cuivre métallique et de l'oxyde de soufre SO_2 gazeux.

Le procédé de synthèse du cuivre métallique se poursuit par électroraffinage : le cuivre Cu obtenu par la réaction précédente, qui contient encore diverses impuretés métalliques (fer Fe, zinc Zn, argent Ag), est disposé dans une solution aqueuse électrolytique de sulfate de cuivre acidifiée et sert d'électrode (E_1). L'autre électrode (E_2) est constituée de cuivre déjà purifié. On impose alors une différence de potentiel $U = U_{E_1} - U_{E_2}$ (en pratique, $|U| < 0,4 \text{ V}$) et il apparaît un courant électrique volumique de densité $|j|$ de l'ordre de $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Du fait de l'existence de la tension U , le cuivre et certains autres métaux de l'électrode (E_1) sont oxydés et passent en solution. D'autres métaux tombent alors progressivement au fond de la cellule d'électrolyse sous forme métallique et forment des boues solides qui sont séchées et valorisées.

1. La tension U est choisie de sorte que seul le cuivre se redépote sur l'électrode (E_2). Préciser le signe de U . L'électrode (E_1) est-elle une anode ou une cathode ?
2. Quelle masse maximale de cuivre peut-on espérer récupérer par heure de fonctionnement par mètre carré de surface d'électrode ? Sur quelle électrode récupère-t-on ce cuivre ?
3. A l'issue d'une telle opération, on cherche à récupérer et valoriser le fer, le zinc et l'argent qui étaient contenus dans l'électrode (E_1). Expliquer, pour chacun de ces trois métaux, si on le récupère sous forme métallique ou sous forme oxydée, et si on le récupère dans les boues solides de fond de cuve ou dans la solution électrolytique.

Données :

- Masse molaire atomique du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Potentiels standard à 298 K : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = -0,76 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}) = -0,44 \text{ V}$

-
1. À l'électrode (E_1), les métaux sont oxydés, il se produit donc une libération d'électrons. Cette électrode est donc reliée au pôle positif du générateur. De manière analogue, (E_2) est reliée au pôle négatif. $U > 0$, avec (E_1) l'anode.
 2. Connaissant le courant surfacique, on en déduit l'expression du courant $i = j \times S$, puis ce courant est relié à une charge $Q = i \times \Delta t$, et donc à une quantité de matière d'électrons

$$n_{e^-} = \frac{Q}{\mathcal{N}_A e} = \frac{j S \Delta t}{\mathcal{N}_A e} = 11,2 \text{ mol} \quad (5.53)$$

Étant donné la demi-équation électronique $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Cu(s)}$, on transforme donc pendant cette durée $n_{\text{Cu}} = \frac{n_{e^-}}{2}$, correspondant à une masse de 0,36 kg. On récupère le cuivre sur l'électrode (E_2).

3. Pour effectuer l'oxydation du cuivre à l'électrode (E_1), il faut placer celle-ci à un potentiel supérieur à 0,34 V (sans tenir compte du terme de concentration dans le potentiel de Nernst). À cette valeur de potentiel, le zinc comme le fer seront oxydés, tandis que l'argent non et se retrouvera dans les boues solides.

5. 6 Cellule galvanique

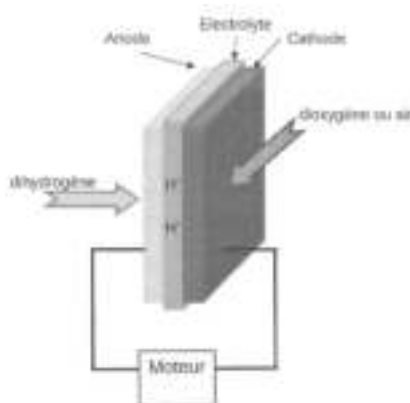
(d'après CCP PC 2013)

On considère une cellule galvanique de force électromotrice e . On envisage une transformation élémentaire, supposée réversible, lors du fonctionnement de la pile.

1. Rappeler l'expression de dG lors du fonctionnement de la pile, en fonction de e . En déduire l'entropie et l'enthalpie de réaction (respectivement $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$) en fonction de n , e , T et $\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{P,\xi}$ (n : nombre d'électrons échangés, ξ avancement de la réaction de fonctionnement de la pile).

On s'intéresse dans ce qui suit aux piles à combustible. La pile à combustible est une cellule galvanique alimentée en continu en réducteur et en oxydant. Un exemple de pile à combustible est la pile à dihydrogène / dioxygène ou à dihydrogène / air. Comme dans une pile électrochimique ou dans une batterie, la pile à combustible est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte (membrane polymère).

2. Quel(s) est (sont) l' (les) avantage(s) d'une pile à combustible par rapport à une batterie ?
3. On considère les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la pile à dihydrogène / dioxygène ou à dihydrogène / air : $H^+(aq) / H_2(g)$ et $O_2(g) / H_2O(l)$. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du système quand la pile débite.



Compléter le schéma de la pile figure ci-dessus en indiquant notamment la polarité des électrodes, les équations des réactions aux électrodes et le sens de circulation des porteurs de charge dont on précisera la nature. Seuls les ions H^+ seront considérés dans l'électrolyte.

4. Le rendement énergétique η d'une pile est défini comme le rapport entre l'énergie électrique fournie et l'énergie thermique transférée par le système pendant la réaction. Pour un fonctionnement réversible, supposé isotherme et isobare, exprimer ce rendement en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ caractéristiques de la réaction de fonctionnement de la pile.

Dans tout ce qui suit, le dihydrogène et le dioxygène alimentant la pile à combustible sont supposés purs, leur pression étant égale à $P^\circ = 1$ bar.

5. Déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298 K. Commenter.
6. Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.
7. Donner l'expression de l'évolution de la force électromotrice e en fonction de la température T . On supposera que les enthalpies et entropies molaires standards ne varient pas avec la température, dans la gamme de températures considérées.
8. La tension fournie par la pile est de 0,7 V à 298 K. Comment expliquer la différence entre cette valeur et la valeur calculée ?
9. Dans ces conditions, pour une intensité de 200 A, les piles sont groupées en série de 32, afin d'obtenir une puissance suffisante pour faire fonctionner un moteur électrique. Quelle masse de dihydrogène sera consommée par ces 32 piles après 100 h de fonctionnement ?

Données (à 298 K le cas échéant) :

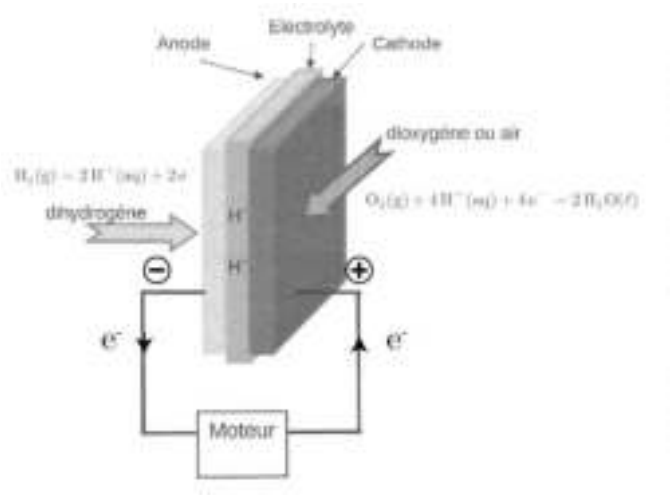
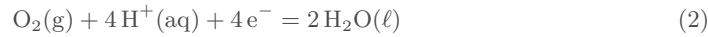
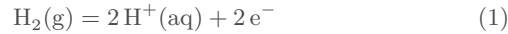
Composé	$H_2O(l)$	$O_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-285,8		
S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	70	205	131

1. $dG = \Delta_r G d\xi = -n\mathcal{F}e d\xi$. On en déduit *via* des relations vues au chapitre C3 :

$$\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi} = n\mathcal{F} \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi} \quad \text{et} \quad \Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S = n\mathcal{F} \left(T \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi} - e \right) \quad (5.54)$$

2. Outre l'absence de composés toxiques, les réactifs étant apportés en continu, la force électromotrice est constante. D'autre part il n'y a pas de phase de recharge, la pile à combustible peut être utilisée en permanence.

3. Les équations mises en jeu sont :



4. L'énergie électrique fournie est $W_e = \Delta_r G \xi$ et le transfert thermique pour une transformation isobare est simplement $Q = \Delta H = \Delta_r H \xi$, donc

$$\eta = \frac{W_e}{Q} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} \quad (5.55)$$

5. La pile fonctionne dans son état standard, les activités de tous les composants valant 1. On a donc

$$\begin{cases} \Delta_r H = \Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = -571,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \quad (5.56)$$

$$\begin{cases} \Delta_r S = \Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S_m^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 2S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = -327 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \quad (5.57)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -474,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.58)$$

conduisant à un rendement de $\eta = 83\%$. Couplé à un moteur électrique dont le rendement peut tourner autour de 90%, l'ensemble de la voiture peut donc posséder un rendement énergétique important.

6. $\Delta_r G = -4\mathcal{F}e \Leftrightarrow e = 1,23 \text{ V}$.

7. On reprend la formule précédente, mais à toute température :

$$e = - \frac{\Delta_r G}{4\mathcal{F}} = - \frac{\Delta_r H - T \Delta_r S}{4\mathcal{F}} = 1,48 - 8,5 \cdot 10^{-4} T \quad (5.59)$$

8. La différence s'explique du fait de la résistance interne de la pile, mais nous verrons également au prochain chapitre que des aspects cinétiques peuvent également influencer la fem.

9. Après 100 h de fonctionnement, la charge débitée est de $Q = 200 \times 100 \times 3600 = 7,2 \cdot 10^7 \text{ C}$, soit $n_{e^-} = \frac{Q}{\mathcal{F}} = 746 \text{ mol}$ d'électrons. Cette charge provient de la réaction de $n(\text{H}_2) = \frac{n_{e^-}}{2} = 373 \text{ mol}$, c'est-à-dire une masse $m = 746 \text{ g}$!

Cinétique des réactions d'oxydo-réduction

Sommaire

6.1 Cinétique électrochimique	3
6.1.1 Vitesse de réaction et intensité	3
6.1.2 Étapes d'une réaction électrochimique	4
6.1.3 Transport de matière et transfert de charges	4
6.2 Courbe intensité-potentiel associée à une électrique	5
6.2.1 Montage expérimental	5
6.2.2 Limitation par le transfert de charges	5
6.2.3 Limitations par le transport de matière	6
6.2.4 Synthèse	8
6.2.5 Cas de plusieurs couples	8
6.2.6 Intervention du solvant	9
6.3 Application aux transformations spontanées	9
6.3.1 Prédiction de la réactivité	9
6.3.2 Application aux phénomènes de corrosion	10
6.3.3 Application aux piles électrochimiques	15
6.4 Application aux transformations forcées	18
6.4.1 Principe de l'électrolyse	18
6.4.2 Rendement faradique	19
6.4.3 Recharge d'un accumulateur	20

Questions de cours :

- Expliquer l'intérêt de mesurer le courant d'une réaction d'oxydo-réduction.
- Présenter le montage à trois électrodes de mesure des courbes intensité-potentiel. Présenter alors les deux types de limitation (transfert de charge et transport de matière) et les courbes intensité-potentiel associées.
- Interpréter physiquement la présence d'un palier de courant pour les courbes intensité-potentiel des systèmes limités par le transport de matière.
- Présenter l'allure d'une courbe intensité-potentiel lorsqu'il y a plusieurs couples en présence. Discuter de l'action du solvant.
- Dans le cadre de transformations spontanées, présenter la notion de potentiel mixte et expliquer en quoi les courbes i-E permettent de prévoir la cinétique d'une réaction thermodynamiquement favorable.
- Présenter le phénomène de corrosion uniforme. Discuter de l'influence du pH et de la présence de dioxygène dissous.
- Présenter deux cas de phénomènes de corrosion différentielle.
- Expliquer le principe de la protection physique d'un métal contre la corrosion, avec les limitations observées.
- Présenter la protection par anode sacrificielle et par courant imposé.
- Piles électrochimiques : tension à vide dans le cas général, intensité de court-circuit et évolution au cours de la décharge, cas du branchement sur un circuit résistif.
- Piles électrochimiques : résistance interne, tension réelle aux bornes de la pile, capacité d'une pile.
- Présenter le principe de l'électrolyse.

Au chapitre C5, nous nous sommes dotés d'outils pour prévoir si une réaction rédox était thermodynamiquement possible par le biais des potentiels d'oxydo-réduction. Cette approche est néanmoins insuffisante, car certaines réactions semblent thermodynamiquement très favorables, mais ne se produisent que très faiblement voire pas du tout : il s'agit d'un problème cinétique. En introduisant les courbes intensité-potentiel, nous allons pouvoir justifier l'évolution de la vitesse d'une réaction d'oxydo-réduction, expliquer les phénomènes de corrosion et étudier la problématique du stockage d'énergie sous forme chimique.

I. Cinétique électrochimique

I.1 Vitesse de réaction et intensité

Dans le cas de réactions d'oxydo-réduction, deux cas peuvent se produire :

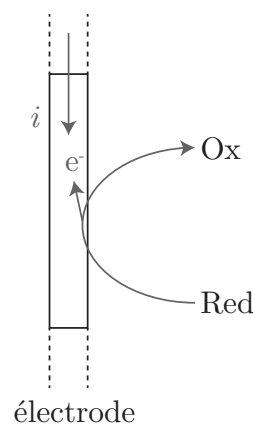
- soit les réactifs associés à deux couples sont présents dans la même solution, et les échanges d'électrons se font par transfert direct entre les réactifs : la cinétique étudiée est celle de première année (appelée cinétique homogène) ;
- soit les échanges d'électrons se font par le biais d'une électrode : la réaction $\text{Red} = \text{Ox} + n\text{e}^-$ possède tout son sens, car l'électron formé appartient à la phase solide ; on parle de **cinétique hétérogène**, et c'est ce que nous allons étudier par la suite.

On considère donc par la suite la réaction $\text{Red} = \text{Ox} + n\text{e}^-$, écrite dans le sens de l'oxydation, de sorte à définir une vitesse surfacique de réaction (appelée vitesse, par la suite) :

$$v = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} \quad (6.1)$$

- * en notant S la surface immergée de l'électrode et ξ l'avancement de la réaction. Au cours d'une durée dt élémentaire, correspondant à un avancement $d\xi$, une charge élémentaire $\delta q = n e N_A d\xi$ est échangée entre l'électrode et le reste du circuit. Ainsi le courant arrivant à l'électrode possède une intensité :

$$i = \frac{\delta q}{dt} = nF \frac{d\xi}{dt} = nFSv \iff v = \frac{i}{nFS} \quad (6.2)$$



En première année on a introduit une vitesse volumique de réaction, mais comme les échanges d'électrons se produisent à l'interface entre l'électrode et la solution, la surface immergée S est plus pertinente que le volume V de solution.

Vitesse et courant

- * La vitesse d'une réaction électrochimique est directement proportionnelle à l'intensité i du courant qui traverse l'électrode. Il suffit donc de **mesurer i pour étudier la cinétique d'une réaction rédox** :

$$i = nFSv \quad (6.3)$$

On peut aller plus loin en considérant la réaction comme un équilibre chimique pouvant se produire dans les deux sens :



On définit la vitesse anodique v_a et le courant anodique i_a correspondant à la réaction uniquement dans le sens de l'oxydation $i_a = nFSv_a$. De manière analogue, la vitesse cathodique v_c et le courant cathodique $i_c < 0$ sont reliés par $i_c = -nFSv_c$, le signe $-$ traduisant le fait que les électrons sont consommés par la réduction (et que l'on veut définir des vitesses positives). La vitesse globale de la réaction est alors reliée à ces deux vitesses par :

$$v = v_a - v_c = \frac{i_a + i_c}{nFS} \quad (6.5)$$

Ainsi :

- si $v > 0$, il se produit effectivement une oxydation à l'électrode, qui constitue le rôle d'anode, car $v_a > v_c$;
- si $v < 0$, il se produit effectivement une réduction à l'électrode, qui constitue le rôle de cathode, car $v_a < v_c$.

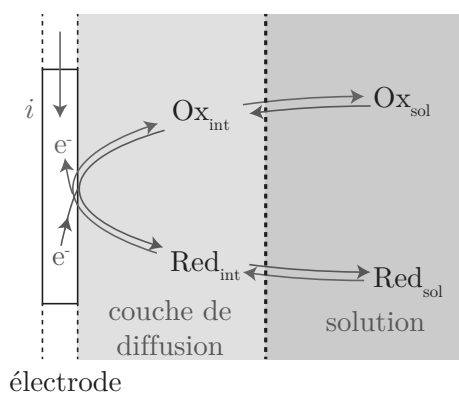
On utilise aussi couramment la densité volumique de courant $j = i/S$ avec S la surface de l'électrode, pour s'affranchir de la connaissance de la taille de l'électrode. Ainsi, $v = \frac{j}{nF}$.

I.2 Étapes d'une réaction électrochimique

Lors d'une réaction électrochimique faisant intervenir une électrode, on peut distinguer plusieurs étapes lors de la réaction :

- le réactif (s'il est en solution) doit atteindre la surface de l'électrode ;
- le transfert d'électron(s) doit se produire ;
- le produit (s'il est en solution) doit s'éloigner de la surface de l'électrode.

La contrainte est donc plus forte qu'en cinétique homogène, car la réaction a lieu dans une zone très localisée de l'espace. Sur la figure ci-dessous sont représentés les deux types de réactions, faisant ainsi intervenir deux phénomènes : le **transport de matière** (entre la solution et l'électrode), et le **transfert de charges** (à l'interface entre l'électrode et la solution).



I.3 Transport de matière et transfert de charges

Le transport de matière est lié à trois phénomènes physiques différents :

- la **convection**, déplacement d'ensemble macroscopique du fluide, et donc des réactifs, lié à l'agitation forcée de la solution, mais inefficace à très courte distance de l'électrode (du fait de la viscosité, la vitesse du fluide est nulle au niveau de l'électrode) ;
- la **migration**, déplacement des particules chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par le gradient de potentiel électrique dans la solution électrolytique (phénomène à l'origine du courant électrique dans la solution) ;
- la **diffusion**, liée au fait que les réactions aux électrodes modifient les concentrations des différents réactifs et produits. Cela génère un gradient de concentration qui provoque le déplacement des molécules et ions (loi de Fick). Chaque espèce possède un coefficient de diffusion D différent, qui dépend de l'espèce diffusant, du milieu de diffusion et de la température.

C'est ce dernier phénomène qui est généralement limitant pour la réaction chimique, la convection étant assurée par une agitation forcée, et la migration par la présence d'un électrolyte support dans le solvant (c'est-à-dire qu'on ajoute d'autres espèces chargées et non réactives de préférence). C'est pour cela que l'on a identifié dans le paragraphe précédent une zone appelée **couche de diffusion**, dans laquelle on pourra étudier la diffusion de particules.

Il faut également considérer le transfert de charges, l'autre phénomène physique mis en jeu au niveau de l'électrode. Ce transfert dépend du matériau, de son état de surface et de son aire immergée.

- * Le **transfert de charge dépend aussi du potentiel de l'électrode** : selon sa valeur, le courant qui entre ou sort de l'électrode pourra être plus ou moins important, et constituer une limitation à la réaction chimique.

II. Courbe intensité-potentiel associée à une électrode

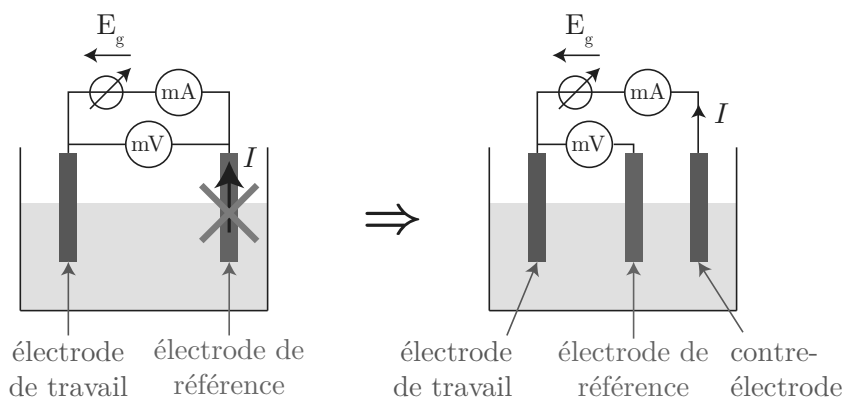
II.1 Montage expérimental

On cherche à tracer la courbe reliant le potentiel de l'électrode au niveau de laquelle on étudie la réaction, appelée **électrode de travail**, à l'intensité la traversant (liée, on le rappelle, à la vitesse de la réaction). On *pourrait* procéder ainsi :

- * comme on ne sait mesurer que des différences de potentiel, on utilise une électrode de référence de potentiel constant E_{ref} , par exemple une électrode au calomel saturé (ECS). Ces deux électrodes sont reliées à un générateur de tension réglable imposant la différence de potentiel $E_g = E_t - E_{\text{ref}}$;
- * on souhaite également mesurer l'intensité du courant traversant l'électrode de travail, on place donc un ampèremètre en série avec le générateur.



En réalité ce montage n'est pas approprié, car en faisant circuler un courant dans l'électrode de référence, le couple oxydant-réducteur qui s'y trouve va évoluer, ce qui entraîne une variation de son potentiel de référence !

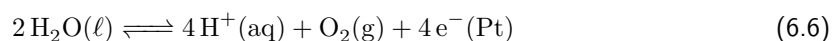


- * On emploie donc une troisième électrode, appelée **contre-électrode**, qui permet de fermer le circuit pour qu'un courant puisse circuler, sans traverser l'électrode de référence (du fait de l'impédance d'entrée élevée du voltmètre), comme illustré sur le schéma ci-dessus.

II.2 Limitation par le transfert de charges

Considérons d'abord que le transfert de charge limite le courant, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de problème d'apport de réactifs à l'électrode. On parle alors de **système lent**.

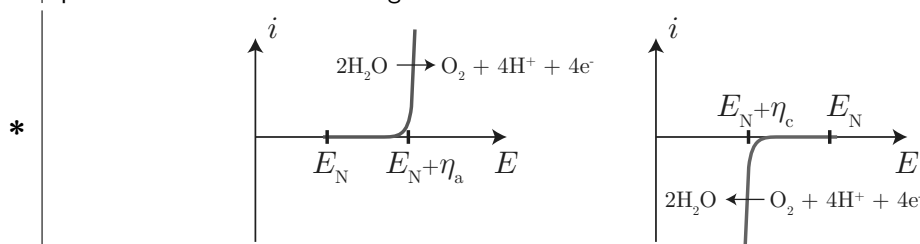
Prenons l'exemple de la formation de l'oxydant de l'eau sur un électrode de platine, de réaction :



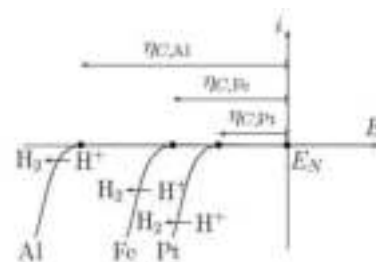
Pour une pression en dioxygène de 1 bar à pH = 1,0, un calcul de potentiel de Nernst conduit à $E_N = 1,17 \text{ V}$.

- * On s'attend, en imposant à l'électrode un potentiel plus élevé que E_N , à observer un courant (et donc la production de dioxygène). Cependant expérimentalement, on doit atteindre $E_N + \eta_a = 1,7 \text{ V}$ pour détecter un courant : on appelle η la **surtension**, c'est-à-dire l'écart entre le potentiel appliqué et le potentiel d'équilibre. Plus particulièrement, la **surtension anodique de seuil** η_a est l'écart tel que l'on observe un courant significatif.

En général les énoncés de concours évoquent le terme « surtension » pour la surtension de seuil.



En diminuant le potentiel de l'électrode en dessous de E_N , on observe le même phénomène, où l'on doit atteindre $E_N + \eta_c$, avec $\eta_c < 0$, pour détecter un courant : η_c est alors la **surtension cathodique de seuil**. On constate expérimentalement que, selon la nature de l'électrode, la surtension peut sensiblement varier, comme illustré ci-contre.



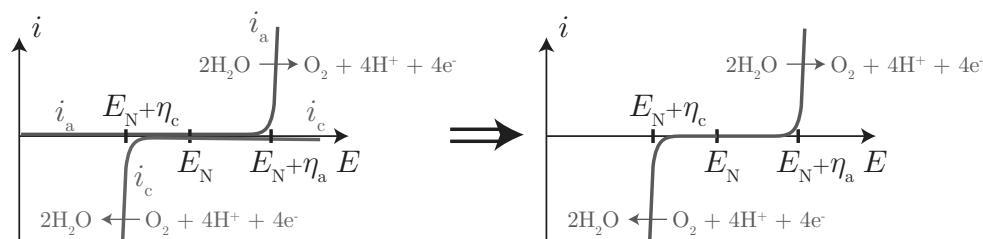
Système lent

Dans le cas d'un couple d'oxydo-réduction qualifié de système lent, le potentiel à appliquer à l'électrode afin de détecter un courant et réaliser une réaction est très différent du potentiel de Nernst E_N :

- *
 - soit au minimum $E_N + \eta_a$ pour obtenir une oxydation (surtension anodique η_a) ;
 - soit au maximum $E_N + \eta_c$ pour obtenir la réduction (surtension cathodique η_c).

Les surtensions anodiques et cathodiques dépendent évidemment des couples mis en jeu, mais également de l'électrode et de son état de surface. Il s'agit de paramètres cinétiques.

Si les deux éléments du couple sont présents en solution simultanément, on superpose les deux courbes, puis on somme les courants anodiques et cathodiques, on aboutit à la courbe intensité-potentiel associée au couple $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{O}_2(\text{g})$, observée expérimentalement .



Concrètement, l'oxydation et la réduction se produisent en même temps, mais si $i > 0$, $i_a > |i_c|$ donc l'oxydation a effectivement lieu, et si $i < 0$ la réduction a effectivement lieu.

II.3 Limitations par le transport de matière

Dans ce paragraphe, on étudie l'autre facteur limitant : le transport de réactifs au niveau de l'électrode. On considère par la suite uniquement cette limitation pour la cinétique de réaction, et plus particulièrement le phénomène de diffusion particulière. Un système pour lequel il n'y a qu'une limitation par transport de matière est qualifié de **système rapide**.

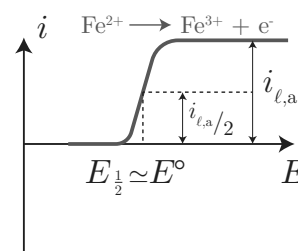
a) Courbe intensité-potentiel

Considérons une solution contenant des ions Fe^{2+} . En augmentant progressivement le potentiel de l'électrode plongeant dans la solution, on observe à partir d'une certaine valeur la formation d'ions Fe^{3+} , par la réaction :

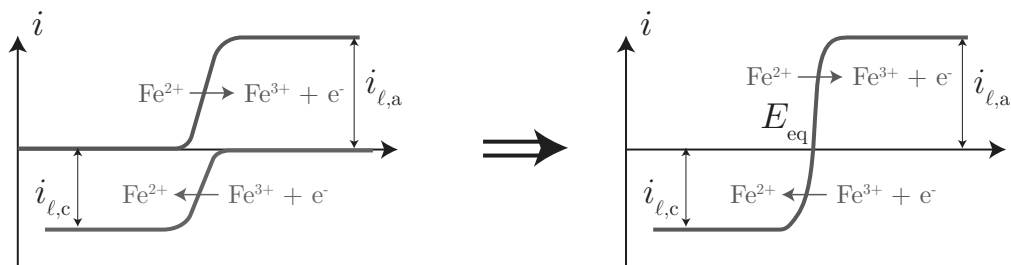
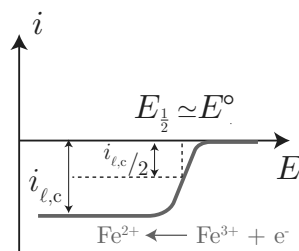


En continuant à augmenter le potentiel, la réaction se déroule plus rapidement, ce qui se traduit par un courant anodique plus important. Cependant la caractéristique n'est pas linéaire, et on observe à partir d'une certaine valeur de potentiel un palier, appelé **palier de diffusion** : la cinétique de diffusion a atteint sa limite, malgré une augmentation de la valeur du potentiel.

- * On note $i_{\ell,a}$ l'intensité du courant limite anodique, dont on va étudier peu après sa dépendance avec les paramètres du problème. On introduit également le **potentiel de demi-vague** $E_{\frac{1}{2}}$ le potentiel tel que $i = i_{\ell,a}/2$. Si les coefficients de diffusion de l'oxydant et du réducteur sont proches, ce qui est souvent le cas, il est approximativement égal au potentiel standard du couple.



On peut effectuer la même expérience en partant d'ions Fe^{3+} . On observe le même phénomène mais avec un courant cathodique négatif, et également un palier de diffusion à partir d'une certaine valeur de potentiel. Lorsqu'on part enfin avec un mélange des deux ions du couple, la courbe expérimentale correspond à la **somme des deux courbes séparées**. Notons que les paliers de diffusion ne vérifient pas forcément $i_{\ell,c} = -i_{\ell,a}$, comme illustré ci-dessous.



Le **potentiel d'équilibre** E_{eq} est donné par la **formule de Nernst**. Il est souvent proche du potentiel standard, on réalise donc couramment l'approximation $E_{eq} \simeq E^{\circ}$, sauf lorsqu'on a besoin de discuter de réactivité selon les concentrations choisies.

Système limité par le transport de matière

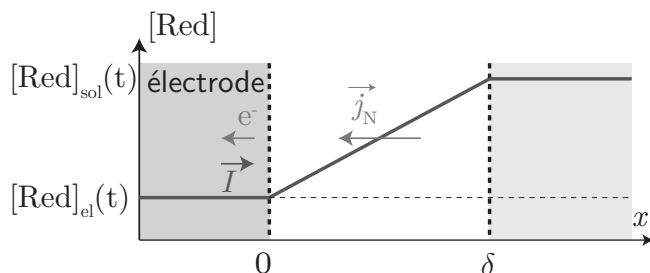
- * La courbe intensité-potential d'un système contenant l'oxydant et le réducteur d'un couple et limité par le transport de matière ne présente pas de plateau à courant nul et coupe l'axe des abscisses à la valeur du potentiel de Nernst du couple. On parle de système rapide.



Notons que le transport de matière n'est pas limité dans le cas où le solvant ou l'électrode elle-même constituent le réactif.

b) Interprétation physique

Les échanges de particules sont contrôlés par des processus diffusifs au niveau de l'électrode, dans une couche limite d'épaisseur notée δ . On cherche alors à exprimer le courant limite en fonction de la concentration $[\text{Red}]_{\text{sol}}(t)$ très loin de l'électrode, en se plaçant en régime quasi-stationnaire. On suppose le processus de diffusion unidimensionnel et on note D_{red} le coefficient de diffusion du réducteur dans la solution.



Exercice

Avec l'hypothèse de régime quasi-stationnaire, exprimer le vecteur \vec{j}_N à l'intérieur de la couche limite. En déduire l'expression du courant électrique en fonction de la surface immergée S , de D_{red} , $[\text{Red}]_{\text{sol}}$, δ , \mathcal{F} et du nombre n d'électrons échangés par molécule de réducteur.

Avec un régime quasi-stationnaire, on doit vérifier $\frac{d^2 n}{dx^2} = 0$, c'est-à-dire une évolution affine de la densité particulaire : $c(x, t) = \mathcal{N}_A \frac{[\text{Red}]_{\text{sol}}(t) - [\text{Red}]_{\text{el}}(t)}{\delta} x + \mathcal{N}_A [\text{Red}]_{\text{el}}(t)$, en notant $[\text{Red}]_{\text{el}}$ la

concentration molaire en réducteur au niveau de l'électrode. D'où :

$$\vec{j}_N = -D_{\text{red}} \frac{dc}{dx} \vec{e}_x = -D_{\text{red}} \mathcal{N}_A \frac{[\text{Red}]_{\text{sol}}(t) - [\text{Red}]_{\text{el}}(t)}{\delta} \vec{e}_x \quad (6.8)$$

Ainsi dans le cas où la saturation en courant apparaît, cela signifie que la vitesse de réaction ne peut aller plus vite car l'apport de réactif est limité, ce qui se traduit par $[\text{Red}]_{\text{sol}}(t) \gg [\text{Red}]_{\text{el}}(t)$ et $\vec{j}_N \simeq -D_{\text{red}} \mathcal{N}_A \frac{[\text{Red}]_{\text{sol}}(t)}{\delta} \vec{e}_x$. Pour en déduire le courant, comme il y a n électrons échangés par molécule de réducteur :

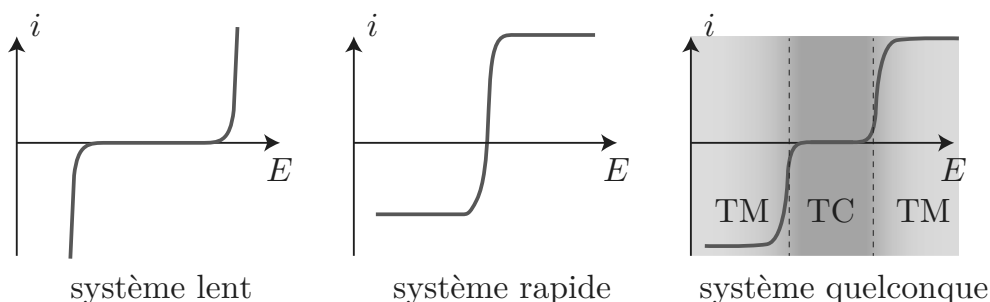
$$\vec{j} = n(-e) \vec{j}_N = nD_{\text{red}} \mathcal{F} \frac{[\text{Red}]_{\text{sol}}(t)}{\delta} \vec{e}_x \Rightarrow i_{\ell,a} = \iint_{(S)} \vec{j} \cdot d\vec{S} = \frac{nD_{\text{red}} \mathcal{F}}{\delta} [\text{Red}]_{\text{sol}}(t) \quad (6.9)$$



Retenez bien que l'ensemble de la courbe intensité-potentiel d'un système rapide est liée au phénomène de diffusion de matière, pas seulement lorsqu'on atteint le palier de diffusion !

II.4 Synthèse

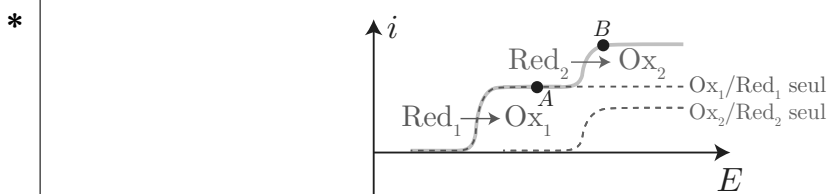
De manière générale, la courbe intensité-potentiel associée à un couple peut être celle d'un système rapide, d'un système lent, ou d'une combinaison des deux : en effet, la limitation du transfert de charge (TC) n'est valable que sur une certaine gamme de potentiel, et au-delà le transport de matière (TM) peut devenir limitant, comme illustré ci-dessous :



La frontière entre les différents domaines n'est cependant pas franche.

II.5 Cas de plusieurs couples

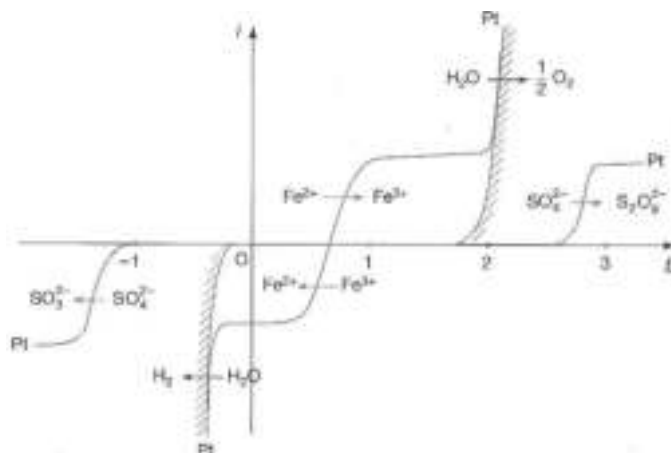
On peut légitimement se poser la question de l'allure de la courbe intensité-potentiel lorsque plusieurs espèces peuvent donner lieu à des réactions électrochimiques. La réponse est simple : le courant mesuré est la somme des contributions dues à chacune des réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler : il suffit donc de sommer les courbes associées à chaque réaction, donnant une allure avec des **vagues successives**.



Au point A, seule l'oxydation du couple 1 a lieu, car l'intensité du courant d'oxydation associé à l'autre couple est nul. Au point B par contre, les **deux oxydations se produisent simultanément**, malgré la légende $\text{Red}_2 \longrightarrow \text{Ox}_2$, qui n'est là que pour traduire que la nouvelle augmentation du courant implique une réaction supplémentaire. Le courant total étant la somme des deux courants d'oxydation, on en déduit $i_{B,1} \simeq i_A$ (à partir du moment où on est sur le palier de diffusion), et $i_{B,2} = i_B - i_A$.

II.6 Intervention du solvant

Comme on l'a dit précédemment, le solvant ne présente pas de palier de diffusion. Dans le cas de l'eau, il s'agit d'un système lent dont les surtensions anodique et cathodique dépendent de l'électrode mise en jeu. En lien avec ce qui précède, il faut donc tenir compte des deux couples de l'eau pour tracer une courbe intensité-potential complète, comme illustré ci-contre.



Plusieurs observations à ce graphique :

- * ■ si on étudie l'oxydation de l'ion Fe^{2+} , système rapide, on l'observe pour une certaine gamme de potentiel, mais si on augmente le potentiel, on finit par observer l'oxydation de l'eau ; comme il n'y a pas de palier de diffusion, le courant augmente donc très fortement tout en imposant quasiment la valeur du potentiel maximal : on parle de **mur du solvant** ;
- * ■ le même phénomène se produisant pour la réduction, le **solvant ET le choix des électrodes imposent alors un domaine d'inertie électrochimique**, c'est-à-dire le domaine de potentiel accessible expérimentalement ; ici on peut donc faire varier le potentiel entre $\sim -0,3\text{ V}$ et $\sim 2\text{ V}$;
- * ■ certaines espèces ne sont alors pas électroactives dans l'eau avec des électrodes en platine, comme l'ion SO_4^{2-} .

Exercice

Représenter l'allure de la courbe intensité-potential pour une solution contenant une électrode en cuivre (système rapide, $E^\circ = 0,34\text{ V}$) et du dioxygène dissous dans l'eau. On précise également les données suivantes :

- pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, surtension anodique et cathodique d'environ $\pm 0,5\text{ V}$;
- pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, surtension cathodique de $-0,3\text{ V}$.

III. Application aux transformations spontanées

Jusqu'à présent, on avait étudié les réactions d'oxydo-réduction spontanées selon un contexte thermodynamique (potentiel de Nernst et diagrammes potentiel-pH). Les courbes intensité-potential vont permettre d'aller un peu plus loin. Nous pourrions ainsi discuter de deux applications : les phénomènes de corrosion et les piles.

III.1 Prévision de la réactivité

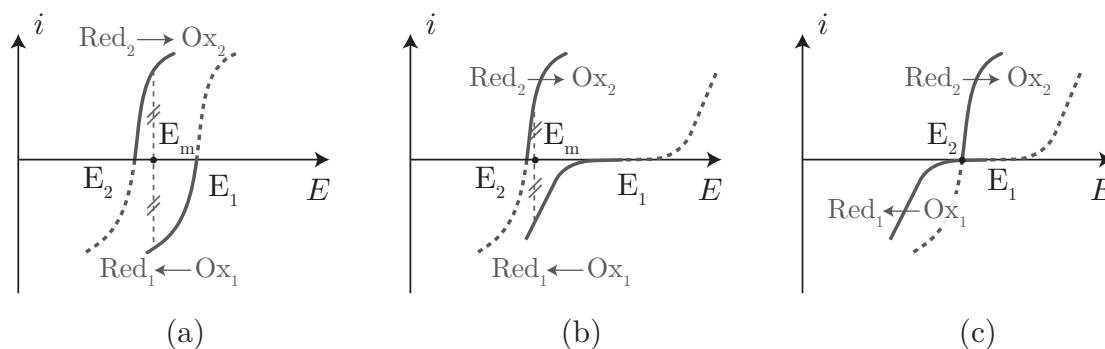
Considérons le mélange d'un oxydant Ox_1 (potentiel d'équilibre E_1) et d'un réducteur Red_2 (potentiel d'équilibre E_2) dans une même cellule électrolytique. Leur réactivité est basée sur deux faits :

- * ■ la quantité d'électrons reçue par l'oxydant est à chaque instant égale à celle fournie par le réducteur. En pratique, cela se traduit par le fait que l'intensité du courant anodique est à chaque instant opposée à l'intensité du courant cathodique :
- * ■ étant placés au sein d'un même mélange, les différentes espèces sont soumises au même potentiel, appelé **potentiel mixte**, ou **potentiel d'abandon**.

Ainsi, pour le cas thermodynamiquement favorable où $E_1 > E_2$, on cherche à prévoir la cinétique de la réaction



En superposant les deux courbes intensité-potential des couples mis en jeu, on recherche donc le potentiel mixte E_m vérifiant $i_a = -i_c$:



* On observe sur la figure ci-dessus que la réaction peut se produire dans les deux premiers cas de figure (a) et (b), où le courant anodique et cathodiques sont non nuls. On constate également l'apport de l'étude cinétique : on aurait été tenté de dire, d'un point de vue purement thermodynamique avec les valeurs de potentiel E_1 et E_2 que la réaction dans le cas (b) était plus favorable que dans le cas (a) ! Or, ce n'est pas nécessairement le cas, en particulier lorsque des surtensions anodiques ou cathodiques sont présentes.

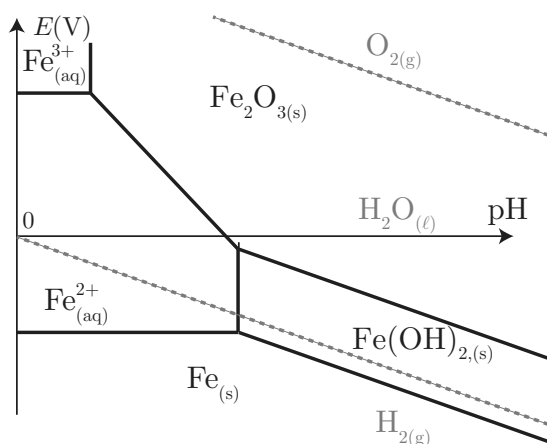
Enfin, le cas (c) présente un cas de **blocage cinétique** : la réaction est thermodynamiquement favorable, mais est bloquée cinétiquement, le courant est très faible (donc la vitesse de réaction est très petite).

III.2 Application aux phénomènes de corrosion

a) Introduction

La corrosion d'un métal est l'oxydation de cet élément à l'état d'ion métallique ; elle est dite « sèche » quand les agents oxydants ne sont pas en solution, et « humide » dans le cas contraire. Dans toute la suite on s'intéressera à la corrosion humide, où un métal est en contact avec un liquide, en général de l'eau plus ou moins pure. Par convention, la corrosion humide du métal est considérée comme effective dès que la concentration totale des différentes formes solubles du métal oxydé est supérieure à $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

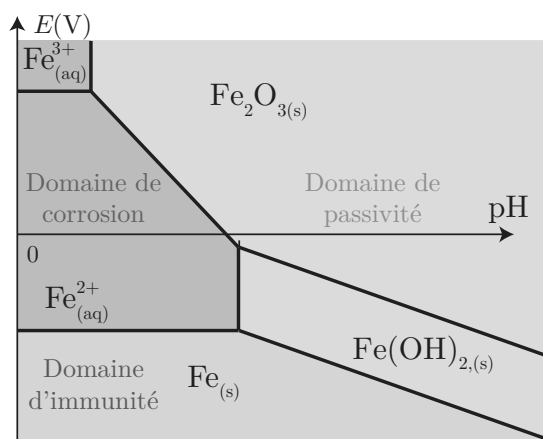
Pour l'exemple du fer, on trace ci-dessous l'allure du diagramme potentiel-pH superposé à celui de l'eau. Si le potentiel du métal est inférieur à celui de l'eau, il y a réaction :



C'est donc le cas quel que soit le pH : le fer peut se faire oxyder au contact de l'eau. Néanmoins à pH élevé, on forme les solides $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et Fe_2O_3 qui viennent recouvrir le métal.

On distingue ainsi trois domaines :

- le domaine d'**immunité** pour lequel le métal est thermodynamiquement stable, la corrosion n'a pas lieu si on impose la valeur de potentiel de sorte à se trouver dans cette zone ;
- le domaine de **corrosion** pour lequel le fer prédomine sous forme soluble ;
- le domaine de **passivité** pour l'élément existe à l'état d'oxydes ou de composés insolubles recouvrant le métal d'une couche très fine (souvent invisible à l'œil nu) qui rend le phénomène de corrosion beaucoup plus lent (mais ne l'arrête pas complètement).



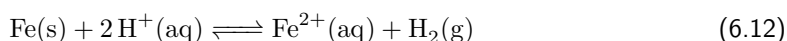
Donnons d'autres exemples de métaux :

- le zinc et l'aluminium sont oxydés par l'eau de manière très efficace ; l'aluminium se recouvre d'une couche d'oxyde Al_2O_3 , couche mince très dense qui permet à l'aluminium de résister très longtemps à la corrosion ;
- le cuivre, l'or et l'argent sont parmi les métaux les moins oxydables par l'eau (on les rencontre à l'état natif dans les roches) ; notons que le cuivre est oxydé par l'oxygène.

Le processus de corrosion est généralement lent. Nous allons étudier dans la suite les différents types de corrosion, ainsi que des moyens de protéger les métaux de ces attaques.

b) Corrosion uniforme

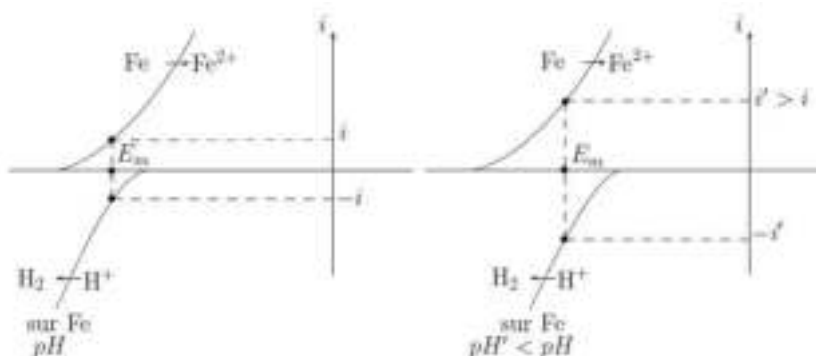
Il y a corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon : cela suppose que le métal ait une surface parfaitement homogène et que le mélange à son contact soit lui aussi parfaitement homogène. C'est par exemple le cas d'une plaque de fer pur totalement immergée dans une solution d'acide chlorhydrique, avec transfert direct du réducteur Fe à l'oxydant H^+ selon :



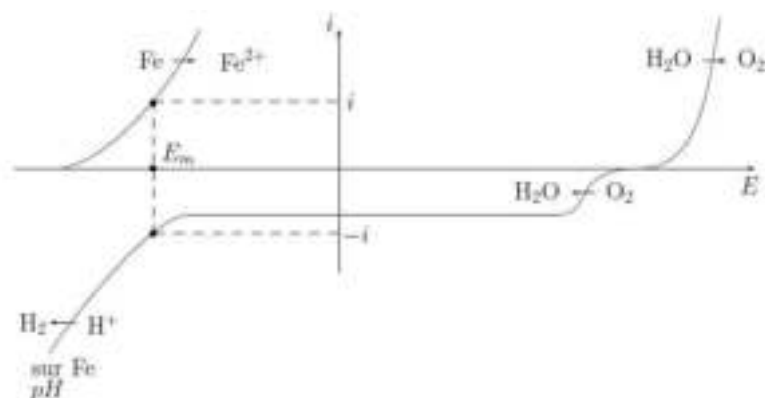
Il n'y a pas de circulation des électrons dans la pièce métallique. L'ensemble de la surface du métal est attaquée de la même manière.

Manipulation

Faire l'expérience de corrosion uniforme du fer en milieu acide.



On peut observer sur les courbes intensité-potentiel l'influence du pH : plus ce dernier est faible, plus le **courant de corrosion** (courant anodique) est important. On observe également une augmentation du courant de corrosion en présence de dioxygène : en effet ce dernier peut être réduit en eau, avec un palier de diffusion d'autant plus bas que la concentration en dioxygène est élevée. L'augmentation de la concentration en dioxygène se traduit donc par un courant de corrosion plus important.

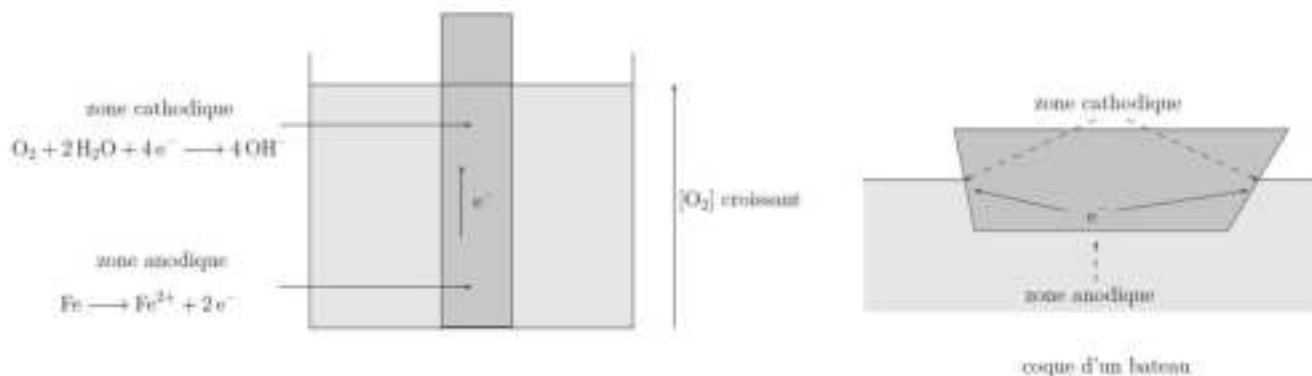


c) Corrosion différentielle

On parle de corrosion différentielle lorsque seule une partie d'une pièce métallique subit la corrosion. C'est le cas par exemple lorsque cette pièce métallique est plongée dans un milieu non uniforme, ou lorsque la pièce est elle-même non uniforme (composée de plusieurs parties ou faite avec différents métaux).

i) Hétérogénéité du milieu

- Pour expliquer la corrosion du bas de la coque des bateaux, considérons une pièce métallique partiellement immergée. L'eau, proche de la surface, est plus aérée qu'en profondeur : on parle d'**aération différentielle**. On constate alors que la corrosion touche les parties métalliques dans l'eau la moins aérée, tandis que la réduction du dioxygène de l'air se fait dans les zones proches de la surface. On forme une « micro-pile » : on peut distinguer une zone cathodique (réduction du dioxygène) et une zone anodique (oxydation du métal), la circulation des électrons se faisant directement dans la pièce métallique.



Manipulation

Réaliser l'expérience de la goutte d'Evans (un peu à l'avance).



Exercice

Expliquer l'expérience de la goutte d'Evans.

La phénolphthaléine permet d'observer sur les bords (où la concentration en dioxygène est plus importante) la formation de HO^- par réduction du dioxygène selon $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{HO}^-(\text{aq})$, tandis que l'agent précipitant les ions Fe^{2+} colore localement en bleu le centre de la goutte.

On observe le même phénomène lorsque le métal présente des fissures ou rayures : c'est dans la partie la plus profonde de la fissure, c'est-à-dire la moins aérée, que se produit la corrosion. Ainsi la pièce se fragilise de plus en plus sans altérer la surface visible du métal.

ii) Hétérogénéité de la pièce

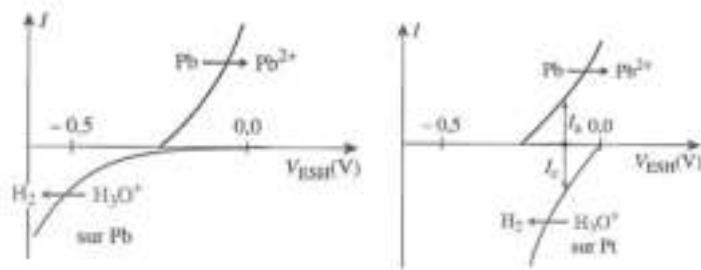
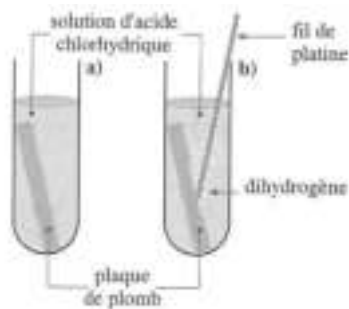
Lorsqu'une pièce est mise en contact avec un métal plus noble (de potentiel standard plus élevé que celui du fer), sa corrosion est en général accélérée.

Exercice

Interpréter l'expérience ci-dessous :

Un métal noble est tel que le potentiel standard du couple où le métal est le réducteur est plus élevé que celui des couples de l'eau. Par exemple, $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{s})) = 1,52 \text{ V}$.





On observe qu'avec le plomb seul, la surtension cathodique est très importante, le courant de corrosion est très faible et on n'observe pas de dégagement de dihydrogène. Dans le cas d'un contact avec un fil de platine, on observe un phénomène de corrosion différentielle : au niveau du fil de platine on observe un dégagement de dihydrogène, il s'agit de la zone anodique, et le plomb se fait oxyder (zone anodique). Cela s'explique car la surtension cathodique sur une électrode de plomb est beaucoup plus faible pour le couple H^+/H_2 .

On observe un phénomène similaire avec des pièces usinées ou ayant subi un écouissage : la corrosion est facilitée au niveau de ces zones. Il faut clairement éviter ces phénomènes, du fait de leur localisation ils peuvent nuire à la tenue mécanique de la pièce dans son ensemble.



L'écrouissage est le durcissement d'un métal sous l'effet de sa déformation plastique.

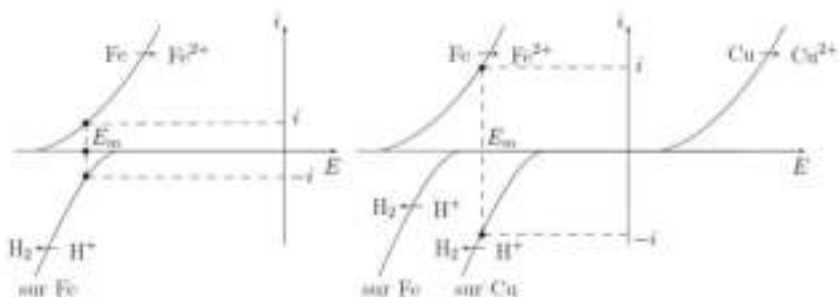
d) Protection contre la corrosion

On distingue ici plusieurs types de protections : soit on évite le contact entre le métal et le milieu corrosif grâce à un revêtement, soit on modifie le potentiel du métal pour qu'il ne soit plus une zone anodique propice à son oxydation.

i) Protection physique

Plusieurs revêtements sont possibles pour protéger un métal de la corrosion :

- on le recouvre d'un revêtement non métallique (peinture, vernis, plastique, etc) : le gros désavantage est qu'en cas de rayures, la partie exposée du métal sera préférentiellement oxydée lors du contact avec l'eau (corrosion différentielle) ;
- on le recouvre d'un revêtement métallique soit par électrolyse (cf. dernière section du chapitre) soit en trempant la pièce dans le métal en fusion (exemple : galvanisation à chaud dans un bain de zinc liquide). Il faut distinguer la nature du métal.
 - Un **métal plus noble**, par exemple une couche de cuivre sur du fer, permet une protection plus pérenne : le cuivre est peu corrodé en milieu aqueux. Cependant, en cas de rayure, on aura une corrosion différentielle rapide et perforante, le cuivre jouant alors le rôle de cathode de grande surface ;



- un **métal moins noble**, par exemple une couche de zinc sur du fer, va être corrodé : on peut néanmoins renouveler le revêtement. En cas de rayure, cependant, le fer se comportera en cathode et reste protégé ;

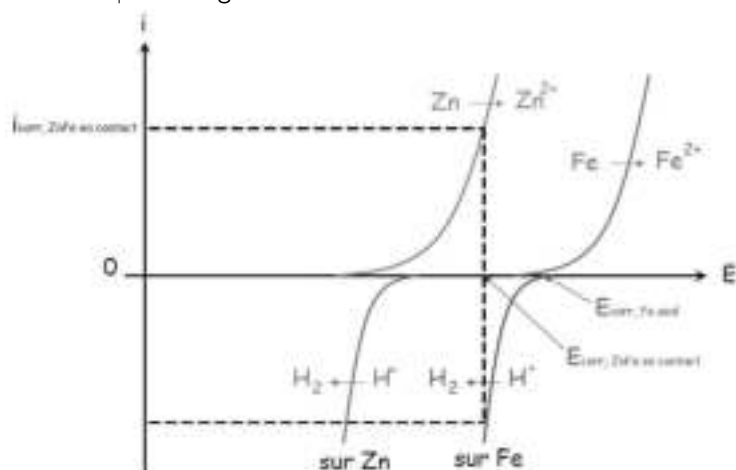
Le zinc est d'autant plus efficace qu'il est très réducteur, et qu'en présence d'air humide il se recouvre d'une couche de carbonate - hydroxyde de zinc, qui freine la progression de la corrosion.

- un **métal passivé**, tel que le chrome, forme au contact de l'eau un oxyde solide imperméable et résistant.

ii) Protection électrochimique

On distingue là encore plusieurs techniques :

- * l'**anode sacrificielle** consiste à relier électriquement le métal à un autre métal moins noble : par exemple le fer et le zinc. Le fer va alors jouer le rôle de cathode (on parle de **protection cathodique**) et le zinc d'anode. Comme illustré sur le graphique ci-dessous, le fer a maintenant un potentiel qui correspond à son domaine d'immunité; par contre le zinc est oxydé beaucoup plus rapidement que s'il était seul : on dit qu'il se sacrifie! On utilise de telles anodes sacrificielles sur la coque des bateaux, elles doivent cependant être renouvelées régulièrement.

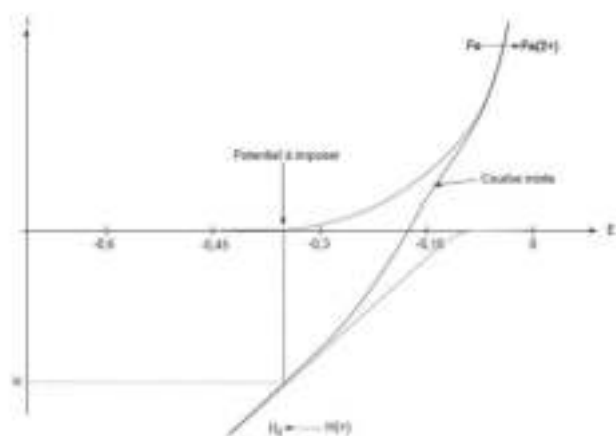
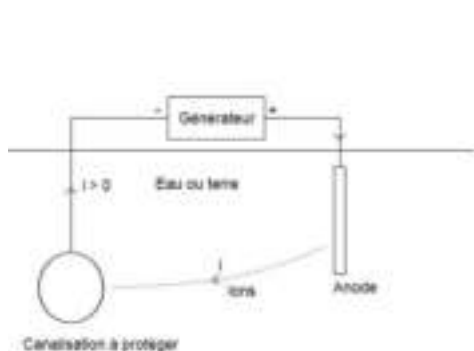


- * la **protection par courant imposé** permet de protéger certaines pièces très sensibles ou difficiles d'accès (comme des canalisations). Elle consiste à utiliser un générateur de courant continu connecté entre une pièce que l'on souhaite protéger (au pôle négatif) et un matériau quelconque au pôle positif.



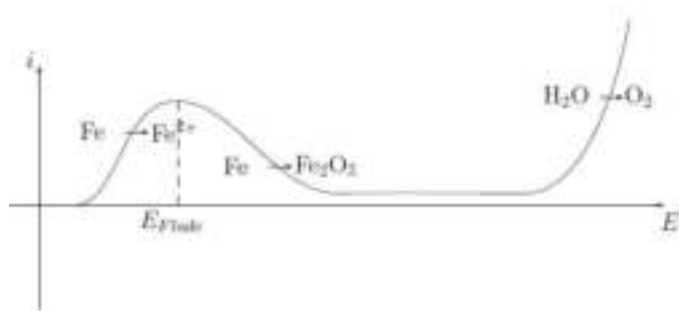
Exercice

Faire un schéma et expliquer ce qui se produit.



Le fait de faire circuler un courant cathodique imposé entraîne l'abaissement du potentiel de la pièce, il se produit alors une réduction accélérée de l'eau et de l'oxygène sur la pièce, et pas ou très peu d'oxydation du métal. Il faut cependant prévoir des systèmes de dégazage (production de H_2 !).

- la **protection par potentiel imposé** (ou protection anodique ou anodisation) (HP) consiste à utiliser un générateur de tension de sorte à imposer à une pièce un potentiel dans le domaine de passivation : elle constitue une anode. Ce générateur est également connecté à une autre électrode (graphite ou autre) jouant le rôle de cathode, où peut se passer la réduction de l'eau. Le circuit est fermé par la circulation des ions dans le sol, dans le cas de pièces enterrées.

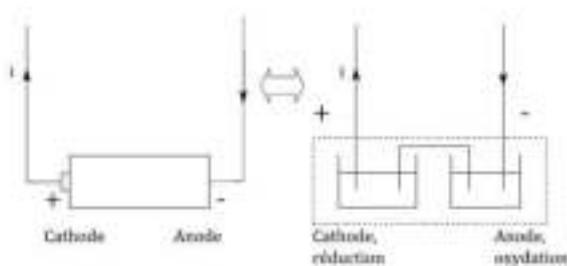


Sur l'exemple du fer, on constate qu'au-delà d'un certain potentiel appelé potentiel de Flade, le courant anodique chute, dû au fait que l'oxyde de fer Fe_2O_3 protège la pièce de la corrosion.

III.3 Application aux piles électrochimiques

a) Principe

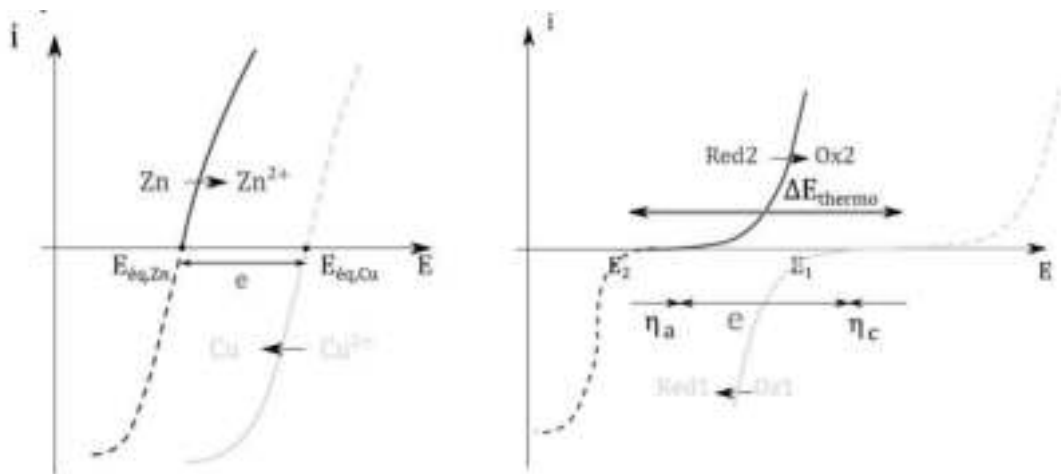
Nous allons compléter l'approche des piles développée au chapitre C5 en y ajoutant les aspects cinétiques. On se place dans le cadre de l'ARQS, les courants anodiques et cathodiques sont donc opposés à chaque instant. Par la suite, nous choisirons de travailler avec le courant anodique $i = i_a = -i_c$. En fonctionnement générateur, l'anode est la borne négative de la pile, et la cathode la borne positive.



En circuit ouvert, la thermodynamique permettrait de prévoir la fém e de la pile comme étant

$$e = E_{\text{eq,cathode}} - E_{\text{eq,anode}} \quad (6.13)$$

Dans les faits, il faut distinguer le cas des systèmes rapides, où la propriété précédente est bien vérifiée, des systèmes lents pour lesquels les surtensions anodiques et cathodiques diminuent la fém prévue par la thermodynamique, comme illustré ci-dessous :



Pour le couple lent, on peut en effet écrire :

$$* \quad e = E_{\text{eq,cathode}} - E_{\text{eq,anode}} - (\eta_{a,s} - \eta_{c,d}) < E_{\text{eq,cathode}} - E_{\text{eq,anode}} \quad (6.14)$$

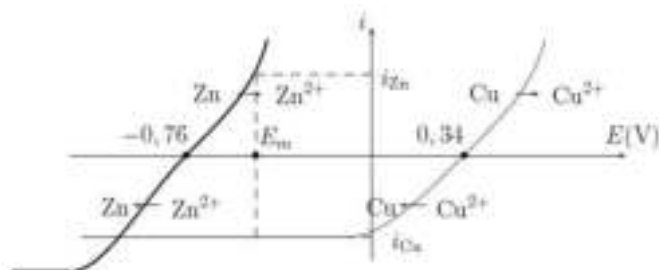
faisant intervenir les surtensions anodiques et cathodiques de seuil. Voyons maintenant ce qu'il se passe lorsqu'on connecte la pile à un élément extérieur.

b) Recherche du point de fonctionnement

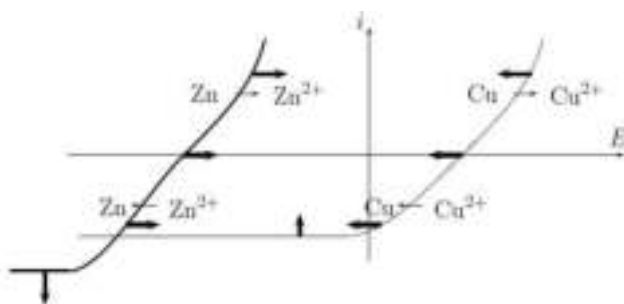
i) Court-circuit

Lorsqu'une pile est branchée en court-circuit par un fil reliant anode et cathode, les deux électrodes se retrouvent au même potentiel : le potentiel mixte. La pile débite une intensité i maximale dans le fil (dite intensité de court-circuit), avec toujours $i = i_a = -i_c$.

*



Lors du fonctionnement de la pile Daniell, on peut prévoir que la concentration en ions Cu^{2+} diminue, celle de Zn^{2+} augmente. D'après la loi de Nernst, le potentiel d'équilibre de l'électrode de cuivre diminue donc celui du zinc augmente, et le palier de diffusion du cuivre se rapproche de l'axe, comme le courant limite diminue (il est, rappelons-le, proportionnel à la concentration du réactif en solution aqueuse). Donc le courant maximal que peut débiter la pile et la fem diminuent au cours de sa décharge.



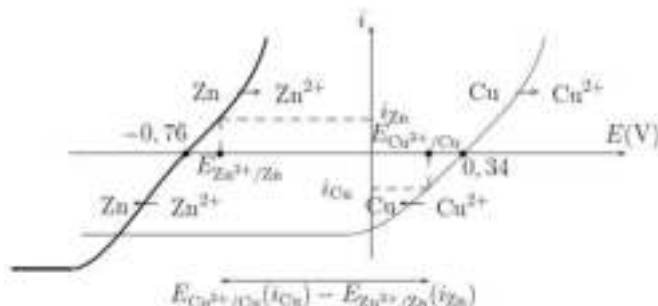
ii) Circuit résistif

Si on branche la pile à une résistance R , cette dernière va imposer l'intensité du courant électrique. En effet, le système doit vérifier :

*

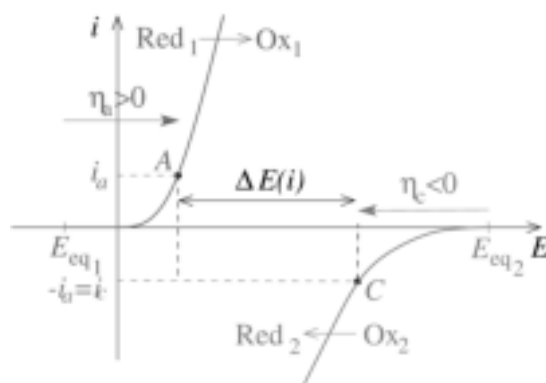
- $i_c = -i_a$;
- $e = E_{\text{cathode}}(i_c) - E_{\text{anode}}(i_a) = Ri_c = -Ri_a$

On illustre le respect de ces conditions dans le cas de la pile Daniell. On constate donc que pour obtenir une intensité élevée, en diminuant la valeur de la résistance, la tension aux bornes de la pile va chuter par rapport à la fem à vide.



c) Résistance interne

En pratique, les courbes intensité-potential sont construites pour une électrode. Pour élaborer une pile, on ajoute donc une séparation physique entre les deux demi-piles (pont salin, verre fritté, membrane, électrolyte, etc.) dans lequel les ions circulent. La conductivité de ce milieu amène à une résistance interne r de la pile ainsi formée, qu'il faut prendre en compte.



La tension aux bornes de la pile vaut alors :

$$U = E_1 - E_2 - ri = \underbrace{(E_{eq,1} - E_{eq,2})}_{\text{thermodynamique}} - \underbrace{(\eta_a(i) - \eta_c(i))}_{\text{cinétique}} - \underbrace{ri}_{\text{ohmique}} \quad (6.15)$$

* La résistance interne d'une pile dépend essentiellement de la nature et de l'état de surface des électrodes ainsi que de l'ensemble des jonctions électrolytiques. Pour la minimiser, il faut des électrolytes concentrées constitués d'ions les plus mobiles possibles. Par ailleurs, on évitera l'utilisation de jonction électrolytique contenant des verres frittés, ponts salins et membranes.

La résistance interne n'est pas constante, en particulier si l'intensité du courant électrique augmente fortement.

d) Capacité d'une pile

La capacité d'une pile correspond à la charge totale que peut débiter une pile entre son état initial et l'état final. Sur le principe, il faut donc déterminer le réactif limitant, déterminer le lien avec le nombre d'électrons échangés, et exprimer la charge totale en coulomb.

Exercice

Par exemple pour la pile Daniell, en partant de 0,10 mol d'ions Zn^{2+} et d'une électrode de cuivre de masse suffisante pour qu'elle ne soit pas limitante, déterminer la capacité en coulomb et en A·h.

Avec $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$, on a un échange de deux électrons, donc $Q = 2n(Zn^{2+})eN_A = 2n(Zn^{2+})F = 1,9 \cdot 10^4 C = 5,4 A \cdot h$.

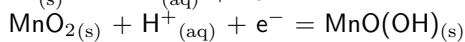
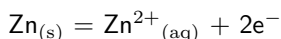
e) Quelques exemples de générateurs électrochimiques

Présentons quelques types de piles usuelles.

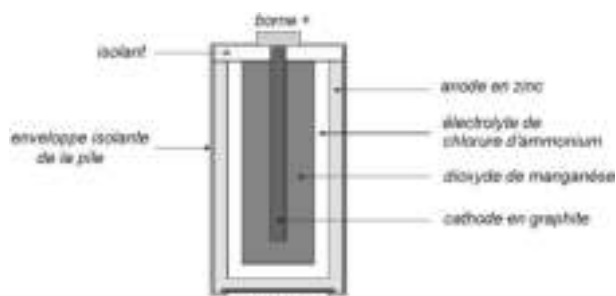
i) En milieu aqueux

Pile Leclanché (1867) (pile saline)

Demi-équations :

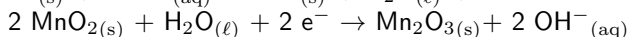
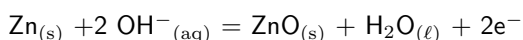


$$e = 1,5 V, 65-90 Wh/kg, 100-170 Wh/dm^3$$

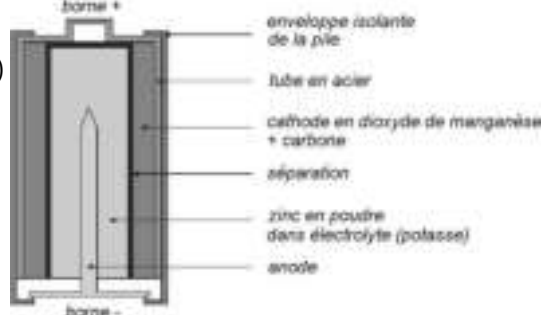


Pile Mallory ou pile alcaline (1^{ère} commercialisation en 1959)

Demi-équations :

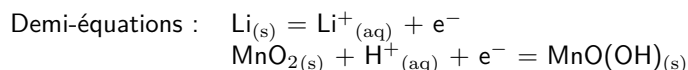


$$e = 1,5 V, 70-120 Wh/kg, 220-330 Wh/dm^3$$



ii) En milieu non aqueux

Les premières piles bouton sont faites avec du zinc, progressivement remplacé par le lithium, métal plus réducteur. On obtient ainsi des fem plus importantes et des piles de moindre encombrement. Pile au lithium (1976)



$e = 3 \text{ V}$, 135-330 Wh/kg, 305-710 Wh/dm³

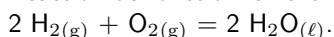


iii) Pile à combustible

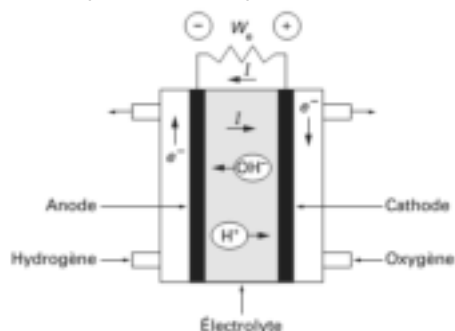
Les réactifs sont introduits pendant le fonctionnement de la pile. Par exemple :

Pile hydrogène/oxygène

Réaction de fonctionnement :

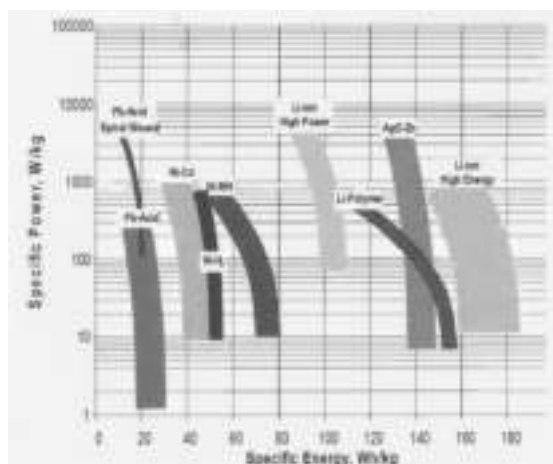
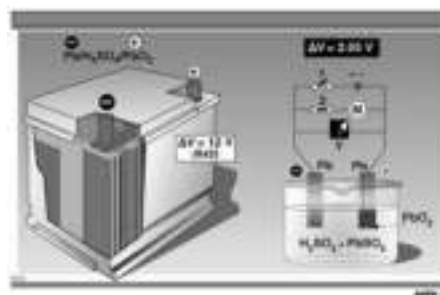


$e = 0,8 \text{ V}$.



iv) Accumulateurs

On parle d'accumulateurs lorsqu'on peut recharger (par électrolyse, cf. IV) la pile une fois qu'elle est déchargée. Citons notamment les accumulateurs au plomb (batterie de voiture), au nickel (petites batteries rechargeables ou batterie de la Prius II), ou de manière très courante au lithium (Li-ion).

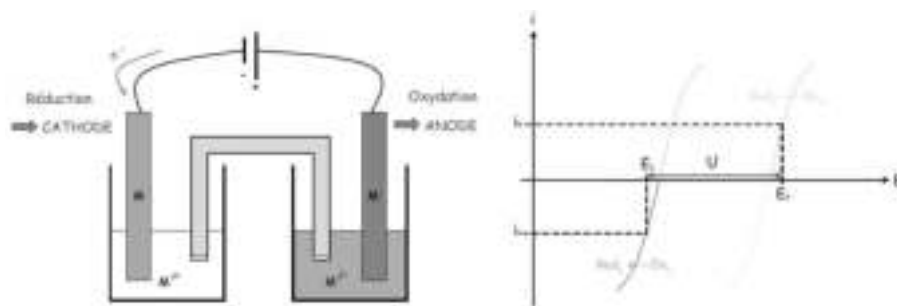


IV. Application aux transformations forcées

Nous avons traité jusqu'à présent de réactions d'oxydo-réduction thermodynamiquement favorables. On peut néanmoins forcer certaines réactions en apportant de l'énergie électrique, qui sera ensuite convertie en énergie chimique : c'est le principe de l'électrolyse.

IV.1 Principe de l'électrolyse

Un générateur extérieur impose le sens du passage du courant dans le système. Lorsque les électrons quittent une électrode, cette dernière est donc le siège d'une oxydation (anode) et est reliée à la borne positive du générateur. À l'inverse, à l'électrode reliée à la borne négative du générateur, les électrons arrivent à l'électrode : il se produit une réduction (cathode).



On peut imposer l'intensité, et une lecture graphique des courbes intensité-potentiel permet d'en déduire la tension aux bornes de l'électrolyseur ; on peut également imposer la différence de potentiel et repérer *U* de sorte à vérifier $i_a = -i_c$.



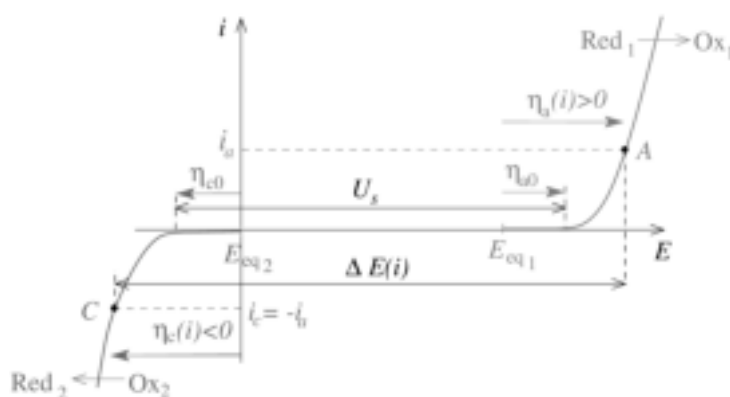
Manipulation

Électrolyse de l'eau : tension seuil importante.

On constate expérimentalement qu'il faut dépasser une certaine valeur de tension, appelée **tension de seuil**, pour qu'une réaction électrochimique soit possible sur chacune des électrodes :

$$* \quad U_S = \underbrace{(E_{eq,1} - E_{eq,2})}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_{a,0} - \eta_{c,0})}_{\text{cinétique}} \quad (6.16)$$

avec $\eta_{a,0}$ et $\eta_{c,0}$ les surtensions anodiques et cathodiques seuil.



Lors du fonctionnement, il faut également tenir compte d'une chute ohmique liée à la résistance totale *r* de la solution :

$$u = \Delta E(i) + ri = \underbrace{(E_{eq,1} - E_{eq,2})}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_a(i) - \eta_c(i))}_{\text{cinétique}} + \underbrace{ri}_{\text{ohmique}} \quad (6.17)$$

IV.2 Rendement faradique

On l'a vu précédemment lors de l'étude de courbes intensité-potentiel dans le cas de plusieurs couples, les courants anodiques et cathodiques s'ajoutent. Le but d'un dispositif d'électrolyse est pourtant de favoriser une seule réaction d'oxydo-réduction particulière. On rend alors compte de la sélectivité de l'électrolyse par le **rendement faradique**, comparant l'intensité *i*_{utile} ayant servi à assurer la réaction d'oxydo-réduction particulière à l'intensité délivrée par le générateur :

$$\eta_f = \frac{i_{\text{utile}}}{i} \quad (6.18)$$

D'un point de vue équivalent mais plus utile en pratique, on compare la masse réelle de produit formé avec la masse théorique que l'on pourrait produire grâce à l'intensité *i* délivrée par le générateur :

$$\eta_f = \frac{m_{\text{réelle}}}{m_{\text{max}}} \quad (6.19)$$



Exercice

On étudie l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II) dans le but d'obtenir du cuivre métallique. On maintient une intensité de 3,7 mA pendant 6h. La masse de l'électrode sur laquelle le dépôt de cuivre a lieu a augmenté de 24,1 mg. Calculer le rendement faradique, sachant que $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réduction des ions Cu^{2+} a lieu à la cathode (réduction), c'est-à-dire à l'électrode connectée à la borne - du générateur. La demi-équation électronique étant $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$, on a donc la relation $\frac{n(\text{e}^-, \text{consommé})}{2} = n(\text{Cu})$. Or $n(\text{e}^-) = \frac{i\Delta t}{F}$. Donc la masse théorique de cuivre produite est :

$$m_{\text{max}} = \frac{i\Delta t}{2F} \times M(\text{Cu}^{2+}) = 26,3 \text{ mg} \quad (6.20)$$

donc le rendement faradique est $\eta_f = 91,6\%$

De manière réciproque, si on connaît le rendement faradique de l'électrolyse et le courant imposé, on peut prévoir la masse de produit formé, ainsi que l'augmentation d'épaisseur de l'électrode dans le cas d'un dépôt solide. Par exemple avec les valeurs précédentes, pour une électrode de surface 10 cm^2 et une masse volumique de cuivre $\rho(\text{Cu}) = 8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, on trouve :

$$\ell = \frac{m_{\text{Cu}}}{\rho S} = 0,27 \mu\text{m} \quad (6.21)$$

Cela permet d'ailleurs d'évoquer quelques intérêts de l'électrolyse :

- **obtenir un métal pur**, en partant d'un minerai constitué d'un mélange de métaux que l'on dissout en solution aqueuse, un bon choix de paramètres expérimentaux permet ensuite d'électrolyser sélectivement un ion que l'on redépose sur une cathode adéquate ;
- **recouvrir une pièce d'une couche métallique**, dans le but de la protéger de la corrosion par exemple ; citons notamment la réduction du zinc sur une électrode de fer.



Exercice

Calculer l'ordre de grandeur de l'énergie à fournir pour produire une tonne de zinc solide à partir d'une solution contenant des ions Zn^{2+} , si on doit imposer une tension d'environ 3,5 V à l'électrolyseur, en considérant un rendement faradique de 1. On donne $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

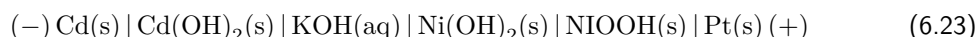
$W_{\text{elec}} = Ui\Delta t$, sachant que $m_{\text{max}} = \frac{i\Delta t}{2F} \times M(\text{Zn}^{2+})$. Donc

$$\frac{W_{\text{elec}}}{m_{\text{max}}} = \frac{2FU}{M(\text{Zn})} = 1,03 \cdot 10^{10} \text{ J/t} \quad (6.22)$$

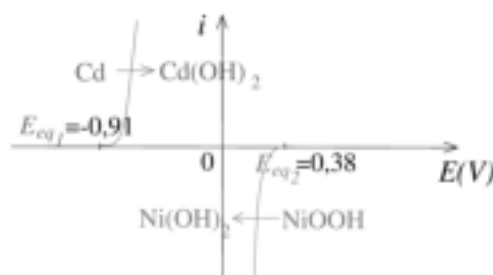
Un autre intérêt mis en œuvre dans notre quotidien est la recharge d'accumulateurs (batteries).

IV.3 Recharge d'un accumulateur

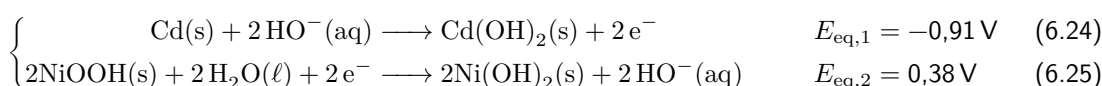
Considérons un accumulateur Nickel-Cadmium, dont on peut écrire la composition de la manière suivante :



Lors de la décharge, la lecture des courbes intensité-potentiel permet de prévoir que la fém vaut $e \simeq 1,3 \text{ V}$, mais en réalité un peu moins du fait des surtensions ($\approx 1,2 \text{ V}$) :



Les réactions qui se produisent aux électrodes sont :



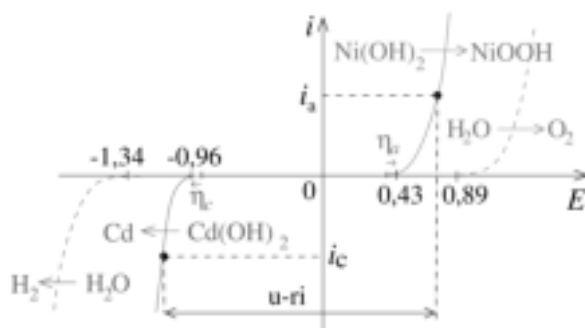
Pour la recharge, quelle tension faut-il par contre appliquer ? Il faut prendre en considération toutes les réactions possibles aux électrodes :

- à l'anode (+) :
 - $2 \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{NiOOH}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$, $E_{\text{eq},2} = 0,38 \text{ V}$, $\eta_{a,2} = 0,05 \text{ V}$;
 - $4 \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 4 \text{e}^-$, $E_{\text{eq},4} = 1,23 - 0,06 \times 14 = 0,39 \text{ V}$, $\eta_{a,4} = 0,5 \text{ V}$
- à la cathode (-) :
 - $\text{Cd(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$, $E_{\text{eq},1} = -0,91 \text{ V}$, $\eta_{a,1} = -0,05 \text{ V}$;
 - $2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$, $E_{\text{eq},3} = 0,0 - 0,06 \times 14 = -0,84 \text{ V}$, $\eta_{c,4} = -0,5 \text{ V}$

Exercice

Tracer l'allure de la courbe intensité potentiel, et en déduire la tension minimale à appliquer pour réaliser l'électrolyse. Préciser comment évolue l'intensité électrique débitée par le générateur lorsqu'on impose la tension appliquée.

On observe déjà que, du fait des surtensions, l'oxydation ou la réduction de l'eau n'ont pas lieu tant que $u < 2,23 \text{ V}$. D'autre part il faut au minimum avoir $u > 1,39 \text{ V}$, c'est-à-dire une tension plus importante que celle aux bornes de la pile correspondante.



Enfin, lors de la charge à tension constante, dans le cas présent les potentiels d'équilibre seront inchangés (phase solide). En imaginant par contre l'électrolyse de la pile Daniell, le courant va diminuer car le potentiel à la cathode $E_{\text{eq},1}$ va diminuer et le potentiel à l'anode $E_{\text{eq},2}$ va augmenter, donc à tension constante, le courant obtenu par lecture graphique sera plus faible.



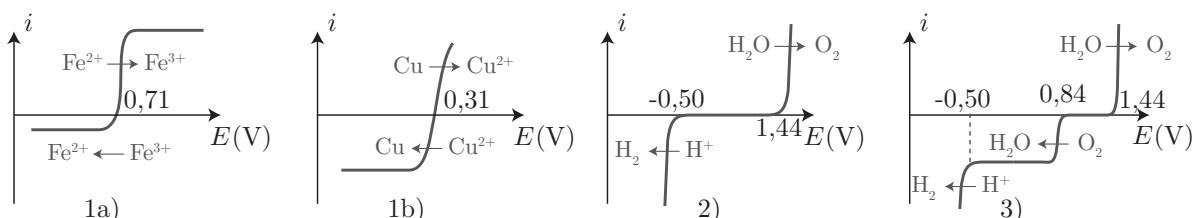
Les piles salines ou alcalines, pour ne citer qu'elles, ne peuvent pas se recharger. Théoriquement, on pourrait imaginer sans peine forcer la réaction inverse, mais il se produirait un dégagement gazeux aux électrodes, ce qui à terme pourrait conduire à l'explosion de la pile.

Exercices

6. 1 Allure de courbes

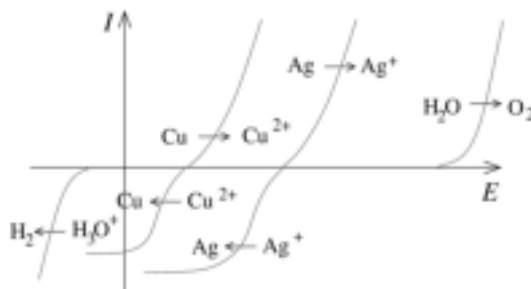
- Les systèmes proposés sont rapides et on ne tient pas compte des couples de l'eau. Tracer l'allure de la courbe intensité-potential pour :
 - Une électrode de platine plongée dans un mélange tel que $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, sachant que $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.
 - Une lame de cuivre plongée dans une solution de Cu^{2+} à la concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sachant que $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.
- Tracer l'allure de la courbe intensité-potential pour une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse désaérée de $\text{pH} = 5,0$. Dans ces conditions, la surtension pour l'oxydation de l'eau vaut $0,50 \text{ V}$ et celle pour la réduction de l'eau vaut $0,20 \text{ V}$.
- Comment est modifiée la courbe précédente si on fait buller du dioxygène (on prendra comme surtension pour la réduction de O_2 la valeur $0,10 \text{ V}$) ?

- On sait que pour les systèmes rapides, le potentiel pour $i = 0$ se rapproche du potentiel obtenu avec la formule de Nernst, donc $E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log\left(\frac{0,01}{0,1}\right) = 0,71 \text{ V}$. On n'oublie pas non plus qu'il y aura deux paliers de diffusion, et le courant limite pour l'ion Fe^{3+} sera environ dix fois plus faible que celui pour Fe^{2+} (car le courant de diffusion est proportionnel à la concentration, et on peut supposer que le coefficient de diffusion sera sensiblement le même pour les deux espèces).
 - Dans le cas du cuivre, on fait la même chose, $E = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log(0,1) = 0,31 \text{ V}$, il y a un palier de diffusion pour la courbe de réduction ($i < 0$), mais pas pour l'oxydation, l'électrode étant le réactif.
- $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,059\text{pH} = 0,94 \text{ V}$ et $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,059\text{pH} = -0,30 \text{ V}$. On tient compte des surtensions, et aucun palier de diffusion (réactif = solvant).
- Si on fait buller du dioxygène, il faut dans ce cas sommer les deux courbes associées aux deux couples de l'eau, sachant que la réduction du dioxygène présente un palier de diffusion.



6. 2 Cémentation

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potential relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous.



On donne $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

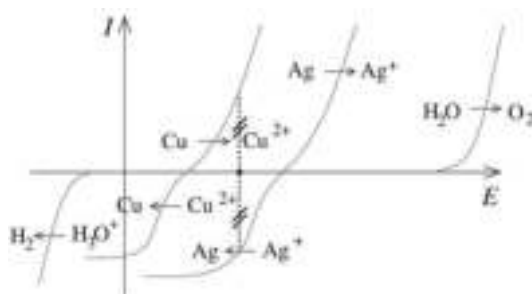
1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre. Commenter la valeur obtenue.
2. À l'aide des courbes intensité-potentiel, prévoir si cette réaction est rapide ou lente (un schéma est souhaité).

1. La réaction qui a lieu est $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$, de constante d'équilibre

$$K^\circ(T) = 10^{\frac{2}{0,059} (E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}))} = 4 \cdot 10^{15} \quad (6.26)$$

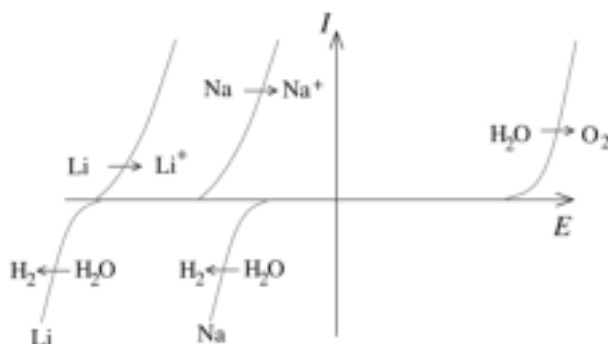
On pourrait donc considérer, d'un point de vue thermodynamique, la réaction comme totale.

2. Graphiquement, on peut déterminer le potentiel mixte, et donc lire graphiquement si le courant d'oxydation et de réduction sont non nuls. C'est effectivement le cas, comme illustré ci-dessous. La réaction peut être considérée comme relativement rapide, néanmoins la limitation de la diffusion fait que le courant reste limité.



6.3 Comparaison de métaux dans l'eau

1. Établir l'équation-bilan de la réaction du lithium sur l'eau avec formation d'ion Li^+ et de l'ion hydroxyde HO^- .
2. Calculer la constante thermodynamique de cette réaction, écrite avec un coefficient stœchiométrique de 1 pour Li, à l'aide des potentiels standard redox des couples impliqués et de pK_e . Conclure.
3. Répondre aux mêmes questions pour le sodium. Quel est, du point de vue thermodynamique, le plus réactif vis-à-vis de l'eau ?
4. Les courbes intensité-potentiel, tracées à $\text{pH}=7$, des diverses espèces intervenant, sont représentées ci-dessous.

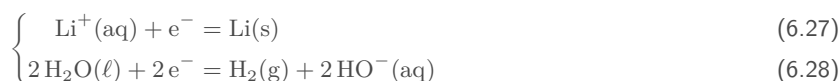


Comparer la réactivité du lithium et du sodium dans l'eau.

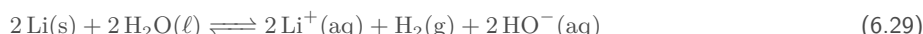
Données : potentiel redox standard à 25°C :

Couple	$\text{Li}^+_{(\text{aq})}/\text{Li(s)}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na(s)}$	H^+/H_2
E° (V)	-3,04	-2,71	0,00

1. Écrivons les deux demi-équations électroniques :



donc l'équation de la réaction s'écrit :



2. L'équation-bilan (divisée par 2 pour avoir un coefficient stœchiométrique de 1 pour Li) est combinaison linéaire de trois équations chimiques :



Comme l'équation de la réaction s'écrit $(4) = (2) - (1) + (3)$, la constante d'équilibre vérifie :

$$\Delta_r G_4^\circ = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_3^\circ \iff -RT \ln K^\circ = \mathcal{F}(E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)) - RT \ln(K_e) \quad (6.33)$$

soit en utilisant à 298 K le fait que $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,059 \text{ V}$:

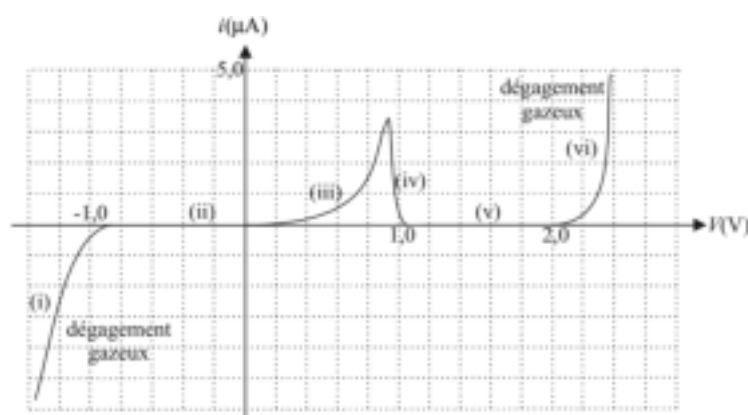
$$0,059 \log K^\circ = 0,059 \log K_e + (E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li})) \iff K^\circ = 10^{-pK_e + \frac{1}{0,059}(E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}))} \quad (6.34)$$

on trouve numériquement $K^\circ \sim 10^{37}$, la réaction peut donc être considérée a priori totale.

3. C'est exactement la même chose en remplaçant Li par Na. Numériquement, on trouve $K^\circ \sim 10^{32}$, même conclusion.
4. On constate ici l'influence de la surtension cathodique plus élevée sur une électrode en lithium qu'une électrode en sodium. D'un point de vue cinétique, le courant et donc la vitesse de réaction seront donc très limités avec le lithium, en comparaison du sodium qui réagit très bien (courant cathodique significatif).

6. 4 Courbe intensité-potentiel pour une électrode de plomb

On donne cette courbe obtenue avec une électrode de plomb comme électrode de travail et comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique à pH = 0.



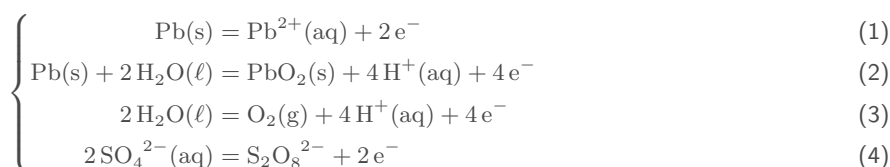
On précise que HSO_4^- et SO_4^{2-} ne sont pas électroactifs pour la réduction.

On donne $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb(s)}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb(s)}) = 0,63 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,08 \text{ V}$.

1. Quelles sont toutes les réactions anodiques et cathodiques envisageables ?
2. Quelles sont celles qui correspondent vraisemblablement aux différentes parties de la courbe ?
3. Donner un ordre de grandeur des surtensions de l'eau sur le plomb métal. Ces surtensions sont-elles constantes ?
4. En déduire que l'emploi d'une électrode de plomb comme électrode inattaquable est possible grâce à une passivation du métal dont on précisera la nature.

-
1. Réalisons en premier lieu un bilan des espèces qui sont susceptibles de réagir : H_2O (oxydation et réduction), Pb (deux oxydations possibles), SO_4^{2-} (oxydation).

Ainsi les réactions anodiques possibles sont, par ordre de potentiel standard croissant :



et la réaction cathodique :

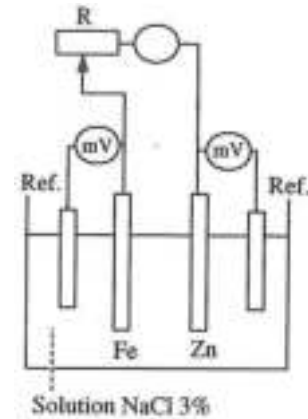


2. (i) correspond à l'équation (5), (iii) à (1), (iv) à (2), et (vi) à (3). Il est probable que la réaction d'oxydation des ions sulfate se fasse aussi en (vi), mais masquée par le mur du solvant. En particulier, on note le comportement particulier de l'intensité lors de la formation du dioxyde de plomb : elle décroît, signe que les réactions d'oxydation ne se font plus.
3. Surtension cathodique de l'eau : environ $\eta_c \sim -0,9 \text{ V}$; surtension anodique : environ $\eta_a \sim 0,8 \text{ V}$. Ces surtensions ne sont pas constantes, elles dépendent de la nature de l'électrode et de son état de surface.

4. On constate qu'au-delà d'une certaine valeur de potentiel, on a formé une couche de dioxyde de plomb qui stoppe toute oxydation ultérieure. On peut ainsi la rendre inattaquable grâce à ce procédé.

6. 5 Mesure d'un courant de protection cathodique

La vitesse de corrosion peut être déduite de la détermination des courbes intensité-potentiel correspondant à l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant responsable de l'attaque du métal ($O_{2(aq)}$ ou $H^+_{(aq)}$ suivant le pH et l'aération de la solution). Le montage suivant est réalisé et la solution est agitée, au contact de l'air.



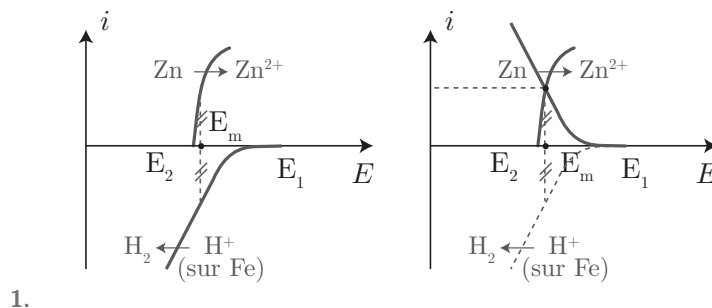
Grâce à ce montage, on étudie dans l'électrolyte où se fait la corrosion, les courbes intensité-potentiel en faisant débiter la pile de corrosion dans une résistance. On peut alors tracer les deux courbes $I = f(V)$ pour chacun des deux métaux, la différence de potentiel V étant mesurée par rapport à l'électrode de référence (les deux électrodes de référence sont identiques).

- Donner l'allure attendue des courbes intensité-potentiel du montage ci-dessus en précisant les conventions.
- Dans le diagramme d'Evans, on porte la valeur absolue de l'intensité pour chaque réaction électrochimique. Justifier sa construction en montrant qu'il permet de déterminer aisément l'intensité du courant de corrosion et le potentiel de corrosion, lorsqu'aucun générateur n'impose de différence de potentiel entre les deux électrodes.
- Le tableau suivant donne les valeurs relevées au cours de l'expérience (les potentiels V de chaque électrode métallique sont donnés par rapport à l'électrode de référence au calomel).

$I (\mu A)$	$V(Fe) (V)$	$V(Zn) (V)$
4	-0,80	-1,0
14	-0,85	-1,0
39	-0,91	-1,0
61	-0,94	-1,0
120	-0,99	-0,99

Déduire des mesures expérimentales la valeur du courant de corrosion.

- Déterminer, en supposant l'intensité du courant constante, la masse de zinc ($M(Zn) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) corrodé en une journée et représentant le coût de cette protection cathodique du fer.



- On sait que le potentiel et le courant de corrosion se déterminent graphiquement en cherchant le potentiel tel que le courant anodique est l'opposé du courant cathodique. Le fait de tracer la valeur absolue de l'intensité permet de simplifier déterminer le point de croisement entre les deux courbes. C'est illustré sur le graphe de droite, ci-dessus.
- Par simple lecture de tableau, on constate que les deux courbes vont se croiser pour $V = -0,99 \text{ V}$ et $I = 120 \mu A$.
- Sachant que la corrosion du zinc implique un échange de deux électrons :

$$n(Zn) = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{1}{2} \frac{I \Delta t}{e N_A} \Rightarrow m(Zn) = \frac{I \Delta t M(Zn)}{2 F} = 3,5 \text{ mg} \quad (6.35)$$

6. 6 Nickelage d'une pièce

Le nickel est un métal de couleur gris-blanc à reflets jaunes. Présent dans le manteau terrestre essentiellement sous forme de sulfures, oxydes ou silicates ; il est exploité depuis des siècles pour la fabrication d'armes et de monnaie. Il a été isolé en 1751 par le chimiste Axe Frederik Cronstedt.

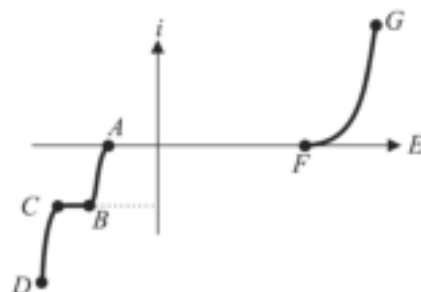
Sa haute résistance à la corrosion et à l'usure, son pouvoir lubrifiant et la régularité de l'épaisseur des dépôts le font vite adopter dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, du nucléaire... L'activité industrielle autour de ce produit est des plus importantes et la consommation de nickel électrolytique est beaucoup plus élevée que celle des métaux utilisés dans d'autres procédés de dépôts tels que le zinc, le cuivre ou le chrome.

On se propose ici de recouvrir une électrode de fer d'une couche mince de nickel. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}), de concentration égale à 1 mol.L^{-1} et de $\text{pH}=5$. L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable. On utilise un générateur de tension de f.e.m e .



1. Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
2. Faire un schéma de l'électrolyseur en faisant apparaître clairement l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité, par le fléchage de la f.e.m e . On précisera aussi le sens de circulation du courant électrique et celui des électrons.
3. D'un point de vue thermodynamique, quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?
4. En pratique pour un courant de 1,8 A, il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à 0,6 V et -0,1 V en plus d'une surtension notée $U_r = 0,15 \text{ V}$.
 - (a) A quoi peut correspondre la surtension U_r ?
 - (b) Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
5. En considérant le rendement faradique égal à 100%, quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de 1,80 A ?
6. En réalité, la masse déposée est de 1,75 g. Quelle est la raison de la différence observée ?

7. La figure ci-contre donne l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues expérimentalement.



- (a) Associer à chacune des parties AB, CD, et FG une demi-équation rédox.
- (b) Pour améliorer ce rendement, préconisez-vous de légèrement augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ?

Données :

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1} = \mathcal{N}_A \cdot e$ (e = charge élémentaire).

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$.

$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln x = 0,06 \log x$.

Masse molaire du nickel : $58,7 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Les espèces en présence sont : l'eau (oxydation + réduction), l'ion Ni^{2+} (réduction), le fer Fe(s) (oxydation). Ce dernier ne peut réagir, car on souhaite que le fer soit la cathode, lieu de la réduction des ions nickel ! Les réactions possibles sont, par ordre de potentiel standard croissant :



pour la seule réaction anodique, tandis que les réactions cathodiques sont :



2. Cf cours. Borne + du générateur sur le platine, et - sur le fer.

- La difficulté réside dans le fait que, d'un point de vue strictement thermodynamique, on commence par la réduction qui constitue un « mur ». On peut néanmoins supposer qu'il y a une surtension cathodique, et donc la tension minimale est $e_{th} = 1,23 - 0,06\text{pH} - (-0,23) = 1,16\text{ V}$. (Attention à bien calculer les potentiels de Nernst et ne pas considérer uniquement les potentiels standard !)
- (a) Il s'agit d'une surtension liée à la résistance électrique de l'électrolyseur : on parle de chute ohmique.
(b) On a alors $e = U_r + e_{th} + \eta_a + |\eta_c| = 2,01\text{ V}$.
- Attention au facteur 2 (2 électrons échangés pour la réduction du Nickel) :

$$m_{\max} = \frac{i\Delta t}{2F} \times M(\text{Ni}) = 1,97\text{ g} \quad (6.36)$$

- Il s'agit de réactions parasites à la cathode, liée au fait que l'eau est également réduite : une partie des électrons sert donc à cette deuxième réduction, et le rendement faradique n'est pas de 100%.
- (a) Il y a une incohérence (mais c'est le sujet de concours tel quel) car si la surtension cathodique n'est que de $-0,1\text{ V}$, cela sous-entendrait que la réduction de l'eau commence, et on n'aurait pas l'allure expérimentale donnée (un palier de diffusion lié à la diffusion des ions Ni^{2+} ne serait pas présent). On peut donc comprendre ici que :
 - AB : réduction du nickel ;
 - CD : réduction de l'eau ;
 - FG : oxydation de l'eau.
- (b) Pour améliorer le rendement, il faut donc diminuer la tension délivrée par le générateur de sorte à ne se trouver au maximum que dans la zone BC, pour ne pas avoir la réduction de l'eau.

6.7 Affinage de l'or par électrolyse à anode soluble

Pour obtenir de l'or de grande pureté, on opère par électrolyse à anode soluble. On peut ainsi atteindre une pureté de 999,9/1000.

On admettra que le métal à purifier contient uniquement Au et Ag, et que l'électrolyte est une solution aqueuse contenant : H_2O , H^+ , Cl^- et Au^{3+} .

- Expliquer à l'aide d'un schéma le principe d'un affinage par électrolyse à anode soluble.
- Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se produire à la cathode et à l'anode ? En supposant que toutes les réactions électrochimiques sont des systèmes rapides, sauf l'oxydation ou la réduction de l'eau (surtension = $0,5\text{ V}$), tracer (approximativement) les courbes intensité-potential pour ces réactions.
- Quelle est l'équation-bilan de l'électrolyse lorsqu'une différence de potentiel de $0,5\text{ V}$ est appliquée entre les deux électrodes ? Comment varie la concentration en ion Au^{3+} dans la solution ?
- Pour une densité de courant de 600 A.m^{-2} , on applique une différence de potentiel de $0,64\text{ V}$. Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire au raffinage de 1 kg d'or. (On considère que le rendement faradique est de $\eta_f = 0,965$).

Données :

Masse molaire $M(\text{Au}) = 197\text{ g.mol}^{-1}$.

Potentiels standard à 298 K :

$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}_{(s)}) = 1,50\text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$; $E^\circ(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) = 0,22\text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) = 1,36\text{ V}$

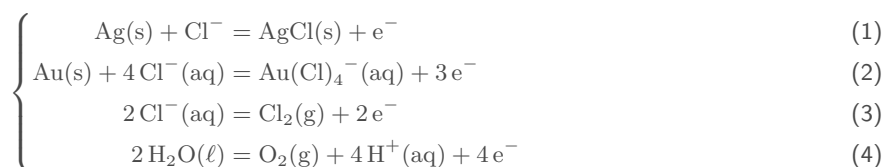
Constante globale de formation à partir d'ions Au^{3+} et Cl^- : $\beta([\text{Au}(\text{Cl})_4]^-) = 10^{22}$

- L'idée est la suivante : à l'anode, le métal se fait oxyder et l'électrode se « dissout ». À la cathode, on espère alors réussir à uniquement réduire le métal qui nous intéresse, en l'occurrence de l'or.
- On liste les espèces : Au (oxydation, puis réaction avec les ions Cl^- !), Ag (oxydation), Cl^- (oxydation), eau (oxydation et réduction), Au^{3+} (réduction). L'oxydation de l'argent en $\text{AgCl}_{(s)}$ permet de se débarrasser de l'argent, qui précipite au fond de la solution électrolytique. Dans les faits, ce n'est pas Au^{3+} mais $\text{Au}(\text{Cl})_4^-$ que l'on manipule. Attention, cela modifie la valeur du potentiel standard, il faut considérer le couple $\text{Au}(\text{Cl})_4^-/\text{Au}$, de potentiel standard :

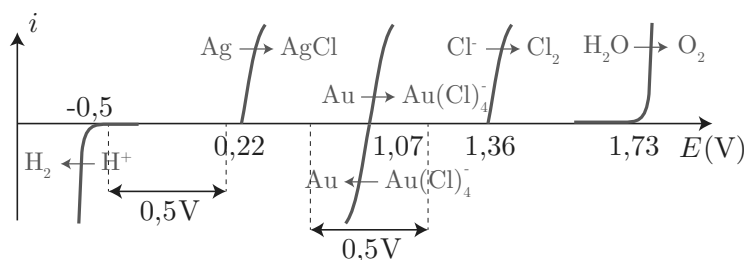
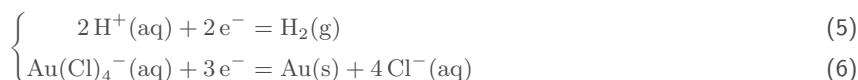
$$E^\circ = E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) - \frac{0,059}{3} \log(\beta) \quad (6.37)$$

par un calcul classique. Soit numériquement $E^\circ = 1,07\text{ V}$.

On a donc pour les oxydations, par ordre croissant d'apparition sur la courbe intensité-potential :



de même pour les réductions, par ordre croissant d'apparition :



3. L'équation-bilan de l'électrolyse pour une telle valeur de différence de potentiel s'obtient en considérant les deux portions (oxydation et réduction) permettant de vérifier à la fois une différence de potentiel de 0,5 V et un courant anodique qui est l'opposé du courant cathodique. C'est donc à la fois l'oxydation et la réduction liée à l'or :



La concentration en ions Au^{3+} ne varie donc pas dans la solution, vu qu'au global on se retrouve avec un transfert d'or solide d'une électrode à l'autre.

4. Le travail électrique vaut $W_{\text{elec}} = Ui\Delta t$, et la masse produite vaut $m = \eta_f \frac{i\Delta t}{3F} \times M(\text{Au})$. Donc :

$$\frac{W_{\text{elec}}}{m} = \frac{3FU}{\eta_f M(\text{Au})} = 9,7 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (6.39)$$

6. 8 Amalgame dentaire

Un amalgame dentaire, ou "plombage", est un solide obtenu en mélangeant du mercure avec un ou plusieurs alliages en poudre. Ces alliages contiennent en général de l'argent, de l'étain, du cuivre et du zinc.

Lorsqu'on fabrique un amalgame dentaire, on obtient à l'équilibre thermodynamique un solide hétérogène composé d'un assemblage de microcristaux correspondant à des solides de compositions différentes ($\text{Ag}_2\text{Hg}_{3(\text{s})}$, $\text{Ag}_3\text{Sn}_{(\text{s})}$, $\text{Sn}_8\text{Hg}_{(\text{s})} \dots$)

Nous étudierons dans cette partie la corrosion du plus réducteur de ces solides : $\text{Sn}_8\text{Hg}_{(\text{s})}$ et nous supposons qu'aucun autre composé présent dans l'amalgame dentaire ne subit de corrosion.

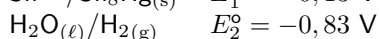
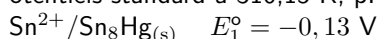
C'est pourquoi, nous assimilerons dans toute cette partie un amalgame dentaire à du $\text{Sn}_8\text{Hg}_{(\text{s})}$ pur.

1. Écrire la demi-équation redox correspondant au couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}_{(\text{s})}$.
2. En fait, le mercure liquide $\text{Hg}_{(\ell)}$ se combine à $\text{Sn}_8\text{Hg}_{(\text{s})}$ pour donner le solide $\text{Sn}_7\text{Hg}_{(\text{s})}$. Écrire l'équation de cette réaction. Comment doit-on alors écrire la demi-équation redox correspondant au couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}_{(\text{s})}$, sachant qu'elle ne fait pas apparaître $\text{Hg}_{(\ell)}$?
3. Écrire l'équation de réduction de l'eau par $\text{Sn}_8\text{Hg}_{(\text{s})}$ et calculer sa constante d'équilibre $K(T)$ à la température du corps humain. On supposera que tous les solides intervenant dans cette équation sont purs. Conclusion ?
4. Quand un morceau d'aluminium touche un amalgame dentaire, on forme une pile en court-circuit qu'on modélise par le montage décrit en Annexe 1. En utilisant les courbes intensité-potential données en Annexe 3, décrire ce qui se passe. A-t-on corrosion de l'amalgame dentaire ? L'amalgame est-il une anode ou une cathode ?
5. Quand un amalgame dentaire touche une dent en or, on forme une pile en court-circuit qu'on modélise par le montage décrit en Annexe 2. En utilisant les courbes intensité-potential données en Annexe 3, décrire ce qui se passe. A-t-on corrosion de l'amalgame dentaire ? L'amalgame est-il une anode ou une cathode ?
6. Dans les conditions de la question précédente, on observe que la passivation de la surface de l'amalgame dentaire diminue puis empêche les réactions considérées. Expliquer.

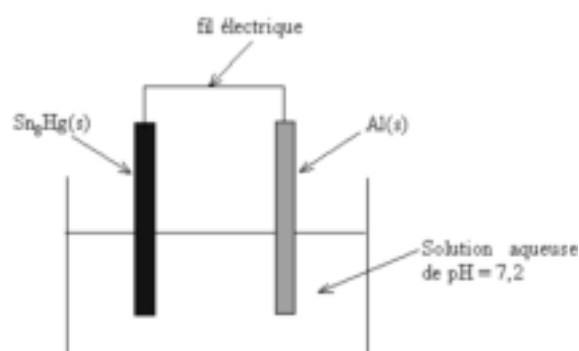
Données :

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

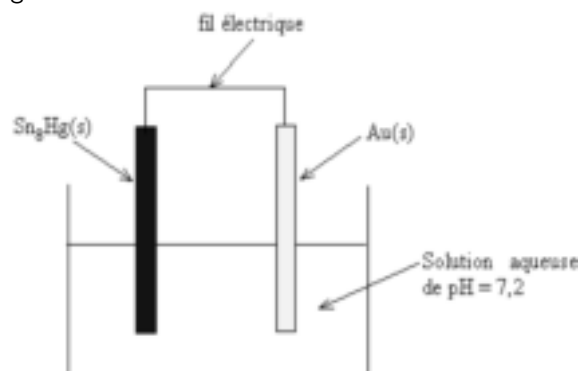
Potentiels standard à 310,15 K, pH=7,2 (conditions biologiques) :



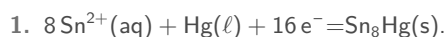
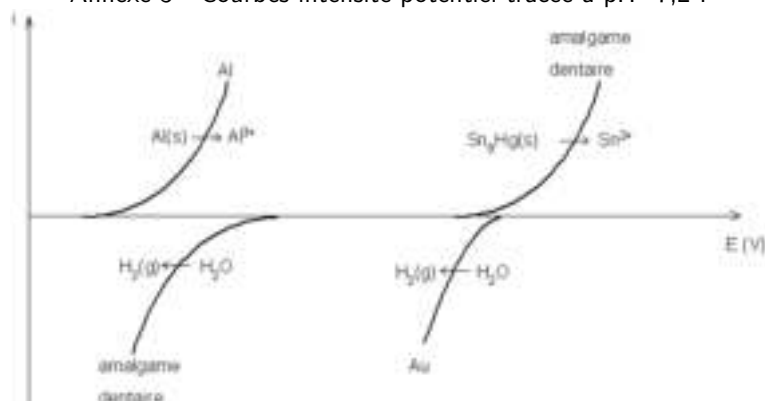
Annexe 1 - pile obtenue par contact entre un amalgame dentaire et un morceau d'aluminium :



Annexe 2 - pile obtenue par contact entre un amalgame dentaire et une dent en or :



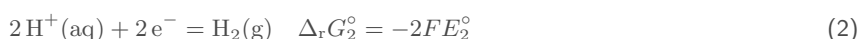
Annexe 3 - Courbes intensité-potentiel tracée à pH=7,2 :



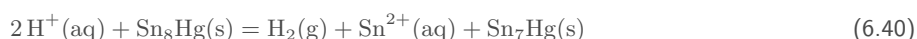
2. $\text{Hg}(\ell) + 7 \text{Sn}_8\text{Hg}(\text{s}) = 8 \text{Sn}_7\text{Hg}(\text{s})$ est l'équation correspondante. On peut donc imaginer une combinaison linéaire de ces deux équations pour obtenir la demi-équation rédox sans $\text{Hg}(\ell)$:



3. En combinant l'équation précédente avec



on écrit (2) - (1) :



de constante d'équilibre $K(T)$ vérifiant :

$$-RT \ln(K(T)) = 2F(E_1^\circ - E_2^\circ) \iff K(T) = 10^{\frac{2}{0,06}(E_2^\circ - E_1^\circ)} = 2,1 \cdot 10^{-12} \quad (6.41)$$

On peut donc aisément imaginer que cette réaction ne se produit pas d'un point de vue thermodynamique.

- Les courbes intensité potentiel nous renseignent que l'amalgame sert de cathode pour la réduction de l'eau, avec une oxydation de l'aluminium. La pile étant en court-circuit, on recherche la position du potentiel mixte telle que le courant d'oxydation soit l'opposé du courant de corrosion : ce courant étant significatif, la réaction a bien lieu. Par contre l'amalgame reste intact.
- L'amalgame joue cette fois le rôle d'anode, et se fait oxyder. On observe une réduction de l'eau sur l'or. Néanmoins le courant de court-circuit de la pile formé est très faible, la réaction ne sera pas très significative.
- Si l'amalgame est passivé, c'est-à-dire qu'on forme une couche supplémentaire à sa surface qui le protège de toute oxydation ultérieure. Cela empêche donc par la suite la pile de fonctionner !