



COURS DE THERMOCHIMIE - ELECTROCHIMIE

Préparation à l'Agrégation de Physique-Chimie option Physique

Nicolas LÉVY

Chapitre 1

Outils pour la Thermodynamique Chimique

Ce chapitre a pour objectif d'élaborer les outils nécessaires pour appliquer les lois de la thermodynamique à la chimie. En particulier, on s'intéressera à accompagner la "transition" depuis la thermodynamique physique vers la thermodynamique chimique.

1.1 Vocabulaire

1.1.1 Le système

- **isolé** : n'échange ni énergie, ni matière avec l'extérieur. (calorimètre).
- **fermé** : échange de l'énergie, n'échange pas de matière avec l'extérieur. (montage à distillation).
- **ouvert** : échange de l'énergie et de la matières avec l'extérieur. (réacteurs en continu dans l'industrie)

En général, les systèmes isolés ou fermés avec les quantités de matières constantes sont étudiés en thermodynamique physique (sans réaction chimique ni échange entre phase). En thermodynamique chimique, les systèmes isolés ou fermés sont avec quantités de matières variables du fait de l'étude dans le cadre d'une réaction chimique.

1.1.2 Évolution à T et P

Pour le chimiste, les transformations étudiées échangent, en général, de l'énergie avec un réservoir parfait de pression et de température. C'est le cas de l'atmosphère par exemple. On notera $T_{ext} = C^{ste}$ et $P_{ext} = C^{ste}$, les température et pression de ce réservoir.

Lorsque la température et la pression du système étudié, en équilibre avec un réservoir parfait, est telle que $T_{ini} = T_{fin} = T_{ext}$ et $P_{ini} = P_{fin} = P_{ext}$, la transformation est dite **monotherme** et **monobare**.

Si, en plus, $T = T_{ext}$ et $P = P_{ext}$ pendant toute la transformation, celle-ci est qualifiée d'**isotherme** et **isobare** (= transformation à T et P constantes). La transformation est alors réversible thermiquement et mécaniquement.

Par la suite, nous nous placerons fréquemment dans le cas idéalisé des transformations isothermes et isobares. En effet, les variations des grandeurs thermodynamiques sont identiques sur les transformations isothermes et isobares d'une part, monotherme et monobare d'autre part, entre deux états extrêmes identiques d'équilibre de température et de pression du système avec l'extérieur.

Quest 5: montage reflux, qd je considère que j'esuis en thermostat ou pressostat?

Jmy

Il faut imaginer une boîte (imaginaire) de rto au autour mon montage et se représente mon syst

Il est inhomogène mais ds cette boîte, en moy c'est homogène

et hors cette boîte, c'est la salle q= représente l'ext = le thermostat et pressostat

NICOLAS LÉVY

1.1.3 Paramètres

- intensifs : paramètres ne dépendant pas de la quantité de matière présente (T , P , densité, x_i ...)
- extensifs : paramètres dépendant de la quantité de matière présente (V , énergies, entropie ...)

1.2 Principes de la thermodynamique

1.2.1 Premier principe

Énoncé :

Le 1^{er} principe introduit la fct U (= énergie interne). Il \exists une fct d'état U telle que pour tout syst donné subissant une transformation:

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$\Delta U = Q + W$$

Quest. par Jmy:

≠ entre transf. et réact° ?

réact° caus. de transf. (chimique)
mais ds transf. il y a
aussi transf. physique
(chgt phase par ex)

C'est un principe de conservation

lien entre initial
et final

1.2.2 Second principe

Énoncé : Le 2nd principe introduit la fct S (= entropie). Il \exists une fct d'état S telle que pour tout syst. donné subissant une transformation:

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

$\delta_e S$ est l'entropie d'échange, due à l'existence de transferts thermiques : $\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$

où δQ est le transfert thermique reçu à travers la paroi limitant le système de l'extérieur et T_{ext} la température de cette frontière.

Le terme de création d'entropie $\delta_i S$ est positif ou nul : $\delta_i S \geq 0$

si $\delta_i S = 0 \Rightarrow$ transformations réversibles

C'est un principe d'évolution

montre comment syst évolue

1.3 Expressions différentielles

On se place, à ce niveau du cours, dans le cadre de la thermodynamique physique, c'est à dire dans le cadre de l'étude de transformations sans réactions chimiques.

1.3.1 U

Quest = U c quoi?

on définit E par case E macro (E et Cp) + tout le reste q est U

remarque par variation V on variation h comme l'entropie et le cas

il ya E sans changer V ni h, on glisse sur table, il s'oppose qqch sans ΔV ni Δh

À partir du premier principe $dU = \delta q + \delta w$,

— considérant que seuls les travaux des forces de pression s'exercent soit $\delta w = -P_{ext}dV$

— considérant un chemin réversible (U étant une fonction d'état) soit $\delta Q = T_{ext}dS$ (second principe)

on obtient :

$$dU = TdS - PdV$$

du premier état car réversible sur le chemin de calcul

TdS = δQ
-PdV = δW

si réversible en général pas le cas
on peut pas le cas
mais pas forcément
P

Si la transformation est irréversible, cette expression reste valable puisque U est une fonction d'état (ne dépendant que de l'état initial et final). Mais, dans ce cas, TdS ne représente plus exactement la chaleur échangée et $-PdV$ n'est plus exactement le travail échangé.

Ceci dit, U n'est pas la fonction la plus adéquate pour l'étude d'une transformation puisqu'elle dépend de S et V. On est donc amené à introduire d'autres fonctions d'état : H, F et G.

1.3.2 H, F et G

on travaille ici principalement
par G car dépend de T et P, mieux que d'ailleurs qqch avec S
q est pas mesurable comme T, P

Par transformée de Legendre, on peut modifier la dépendance de U en des variables plus adéquates, notamment P et V. On introduit donc :

— la fonction **enthalpie** H : $H = U + PV$

— la fonction **énergie libre** (ou énergie libre de Helmholtz) F : $F = U - TS$

— la fonction **enthalpie libre** (ou énergie libre de Gibbs) G : $G = U - TS + PV$

Par différentiation, on obtient :

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

L'expression différentielle de H montre que cette fonction est plus intéressante que U pour l'étude de systèmes évoluant à P constante; comme cela est souvent le cas en chimie. Également, F est intéressante pour les systèmes évoluant à T et V constante; G pour les systèmes évoluant à T et P constante.

La fonction d'état **enthalpie libre** G sera donc la fonction privilégiée dans le cadre d'études de transformation en chimie.

1.3.3 Relation de Gibbs-Helmoltz

elle sert d'aller de G à H
car H c'est des valeurs tabulées

Cette relation importante relie la fonction enthalpie libre G à la fonction enthalpie H :

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

Démonstration :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$\text{or } G = H - TS \quad \Rightarrow \quad G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{En divisant par } T^2 : \quad -\frac{H}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{1}{T^2} G = \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T}_P$$

1.4 Condition d'évolution et d'équilibre

L'étude est restreinte au cas d'un système évoluant à **température et pression fixée**.

La différentielle de l'enthalpie libre G s'écrit après application du premier et second principe de la thermodynamique :

$$dG = d(U + PV - TS) \quad \text{et } \delta Q = T_{\text{ext}} \delta_e S \quad \text{et } \delta_e S = dS - \delta_f S$$

$$dG = T_{\text{ext}} dS - P_{\text{ext}} dV - T_{\text{ext}} \delta_f S + p dV + v dP - T dS - S dT$$

il faut pas commencer par ne pas considérer $P = P_{\text{ext}}$, $T = T_{\text{ext}}$ sinon on aura $0 = 0$

En tenant compte de l'évolution à température constante ($dT = 0$) égale à celle de l'extérieur ($T = T_{\text{ext}}$) et à pression constante ($dP = 0$) égale à celle de l'extérieur ($P = P_{\text{ext}}$), l'expression de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -T_{\text{ext}} \delta_i S$$

L'application du second principe dans ces conditions montre que l'évolution d'un système sous pression et température fixées s'effectue avec décroissance de l'enthalpie libre. Le système atteint un état d'équilibre quand dG **devient nulle** ; G a alors atteint sa valeur **minimale**.

$$dG \leq 0 ; \text{ à l'équilibre } dG = 0 \text{ et } G \text{ est minimale}$$

NB : Pour un système évoluant à T et V constantes, on obtient $dF = -T_{ext}\delta_i S$. L'énergie libre F est donc minimale lorsque le système atteint l'état d'équilibre.

Chapitre 2

Le Potentiel Chimique

C comme ça on a cette énergie E qu'on a
par hasard
mais on a engasé dedans
TNT a \nearrow potentiel mais cette composé
pas forcément donc besoin + de qte pour
faire ni explosion
car on a qu'un multiple cette E_p a qte par
avoir été

En thermodynamique chimique, on étudie l'aspect énergétique d'une réaction chimique qui dépend des quantités de matières n_i des constituants. On est donc amené à introduire la quantité de matière comme variable extensive du système, en plus des variables canoniques associées à chaque fonction d'état.

2.1 Différentielles totales

2.1.1 U

Nous considérerons donc l'énergie interne associée aux variables naturelles : $U(S, V, n)$.
La différentielle dU s'écrit :

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \\ &= T dS - P dV + \sum_i \underbrace{\mu_i}_{\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}} dn_i \end{aligned}$$

Thermodynamique
partie chimie
 \rightarrow thermochimie

μ_i est le potentiel chimique de i dans le mélange. C'est en quelque sorte "l'énergie potentielle" du constituant i dans le mélange au cours de la réaction chimique étudiée.

2.1.2 H, F et G

Par transformée de Legendre, on crée des fonctions d'état dépendant de variables adéquates (voir chapitre 1 § 1.3.2). Nous introduisons donc les fonctions $H(S, P, n)$, $F(T, V, n)$ et $G(T, P, n)$

Par différentiation, on obtient :

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} dn_i \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} dn_i \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \end{aligned}$$

Le potentiel chimique μ_i a donc les expressions suivantes :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

En pratique, la **fonction enthalpie libre** G est la plus utilisée dans l'étude énergétique des réactions chimiques du fait de sa dépendance en T et P . Ainsi, l'expression de μ_i en fonction de G sera privilégiée.

2.2 Fonctions d'état

L'énergie interne U est une fonction d'Euler de degré 1 par rapport à S , V et n . Autrement dit, elle est extensive linéairement telle que :

comment passer de différentielle dG à la fct d'état (forme macro)

si on multiplie par 2 → résultat $\times 2$
pour grandeur intensive (H, F, G) c'est pas le cas
→ on passe par U pour trouver G

propriété d'une fct extensive

$$\forall \lambda \in \mathbb{R}, \quad U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda U(S, V, n_i)$$

$$\Rightarrow U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n_i} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n_i} V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} n_i$$

si extensive de degré 1 → on finit on aura $\times U$

Par conséquent, \therefore fct extensive

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i$$

Nous obtenons ainsi les expressions des fonctions d'état H , F et G :

$$H = TS + \sum_i \mu_i n_i$$

$$F = -PV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

C'est cette dernière expression $G = \sum_i \mu_i n_i$ que nous utiliserons principalement en thermodynamique chimique.

2.3 Grandeurs molaires partielles : Dépendance en T et P

Considérons l'expression de la différentielles de l'enthalpie libre :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Comme G est une fonction d'état, dG est une différentielle totale exacte et l'application du **théorème de Schwarz** (égalité des dérivées croisées) conduit aux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

A connaître ces 2 par ♥

Nous introduisons alors l'entropie molaire partielle, notée \bar{S}_i et le volume molaire partielle \bar{V}_i tel que :

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\bar{S}_i \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \bar{V}_i}$$

par ♥

p^0, c^0, \dots on dit pas "état" à l'équilibre
mais "standard"
(en l'absence d'interaction et pas 0)

2.4 Condition d'évolution et d'équilibre d'un constituant i entre plusieurs phases

Considérons un système constitué de plusieurs constituants i (de 1 à N) et de plusieurs phases ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$). Globalement le système est fermé, mais un **transfert de matière** est *a priori* possible d'une phase α vers une phase β pour un constituant i quelconque.

On restreint la démonstration à un système évoluant à **T et P constantes** sous deux phases : α et β .

L'additivité de l'enthalpie libre des deux phases permet d'écrire :

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta$$

Pour chaque phase, nous avons :

$$dG_\alpha = -S_\alpha dT + V_\alpha dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

égalité des potentiels qd on est à l'équilibre

$$dG_\beta = -S_\beta dT + V_\beta dP + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

pour les deux phases
pour les deux phases
pour les deux phases

L'écriture de la différentielle de l'enthalpie libre conduit à :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Considérant un transfert de la phase α vers la phase β (et vice versa), la conservation de la matière impose $dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0$. Ainsi, dans le cadre d'une étude à température et pression fixées, nous obtenons :

qté matière conservée
ce q'on peut dire 1 phase
on le fait de même phase

$$dG = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha$$

$dG = 0$ ne veut pas dire
que tout terme de \sum sont 0
mais si si ces dn_i^α base
vectorielle = les dn_i^α sont indep.

L'évolution naturelle s'effectue, à température et pression fixées, à **enthalpie libre décroissante** (càd $dG < 0$). Le constituant i passe donc de la phase chimique où son potentiel est le plus élevé vers la phase chimique où il est le plus faible. En effet,

— si $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$, alors $dn_i^\alpha < 0$ et l'espèce i quitte la phase α

— si $\mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$, alors $dn_i^\alpha > 0$ et l'espèce i quitte la phase β

À l'équilibre ($dG = 0$), la coexistence des phases α et β impose donc :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Application : Phénomène d'osmose / Équilibre chimique

ça tombe souvent
en qd

2.5 Expressions du potentiel chimique

2.5.1 Préambule

De manière générale, le potentiel chimique d'un constituant i s'écrit sous la forme :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln(a_i)$$

ref. et p. standard à cause de l'osmose (on n'a pas à avoir ref. à P fixe) sinon on aurait mis standard

où $\mu_i^{ref}(T, P)$ est le potentiel chimique de référence et a_i l'activité du constituant i .

2.5.2 Phase Gaz

Toute phase gazeuse sera décrite comme un **mélange parfait de gaz parfaits** pour laquelle la pression partielle de chaque constituant i est proportionnelle à la quantité de matière de celui-ci et donc le potentiel chimique s'écrit sous la forme :

$$pV = nRT \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \frac{RT}{P_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} \Rightarrow \int_{p^0}^P d\mu_i = RT \int_{p^0}^P \frac{dp}{P_i}$$

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{p^0} = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

ceci d'intégration qu'on obtient à p^0

où $\mu_{i,g}^0(T)$ est le potentiel chimique standard à la pression standard $p^0 = 1$ bar.

2.5.3 Phase Condensée

En général, nous considérons les phase condensée comme **incompressible**. Du coup, nous négligeons les effets de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée.

Lorsque les effets de la pression ne peuvent être négligés, dans le cas des **phénomènes d'osmose** par exemple, le potentiel de référence s'écrit alors :

$$\mu_i^{ref}(T, P) = \mu_i^0(T) + \int_{p^0}^P \bar{V}_i dp$$

car condensée dépend pas de pression
tout le temps négligé sauf ds cas d'osmose
= la prise en compte de la P sur pot. chimique de la phase condensée

2.5.3.1 Constituant majoritaire - Solvant

C'est le cas rencontré pour le solvant dans le cas de solutions (aqueuse ou autres) diluées ou pour le métal très majoritaire dans un alliage. Si l'espèce est pure, une bonne expression du potentiel chimique est donnée par la relation :

$$\mu_{i,l}(T) = \mu_{i,l}^{0,*}(T) + RT \ln(x_i)$$

fraction molaire

où $\mu_{i,l}^{0,*}(T)$ est le potentiel chimique standard du corps pur i . Le symbole $*$ rappelle que la référence choisie est le solvant.

** = on a corps pur comme référence
(en physique c'est l'atome ref soit bras soit sol pur ex,
pour soluté ref soit l'osmose soit $V=0$, soit ... etc)*

= si le "i" est majoritaire = corps pur et c'est la ref.

pour le liquide, on ajoute après le terme du G-P car sa molarité
arrange et en plus c'est une explication
= ✓
(pour voir sa molarité)

2.5.3.2 Constituant minoritaire - Solutions diluées

La composition de la phase est exprimée soit en terme de concentration volumique molaire, soit en fraction molaire. Si les solutions sont suffisamment diluées, le potentiel chimique d'un soluté i peut s'écrire :

$$\mu_{i,l}(T) = \underbrace{\mu_{i,l}^{0,\infty}(T)}_{\text{c'est l'état de réf. hypothétique car on l'obtient qd } x_i \rightarrow 1} + RT \ln(x_i)$$

Le symbole ∞ rappelle que la référence choisie est la solution "infiniment" diluée.

le soluté en

mais pour corps pur $\mu_{i,l}^{0,*}$ est réel

2.5.4 Limitation : Écart à l'idéalité

Les expressions sont valables pour des corps soit presque purs (cas d'un constituant très majoritaire), soit très dilués (cas des solutés en solutions très diluées). Mais, dans bien des cas, on s'écarte de ce cas idéal lors de l'étude thermodynamique.

Nous sommes alors amené à introduire un terme correctif au potentiel chimique idéal décrit ci-dessus sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{idéal}} + RT \ln(\gamma_i x_i)$$

en l'absence d'interaction avec le solvant
si nous mélange et on définit l'activité (par identification)

où γ_i est la **coefficient d'activité** rendant compte de l'écart au cas idéal.

mélange idéal = mélange de 2 constituants A, B est idéal si les interactions (AA - AB - BB) sont de même nature = ni répulsion et ni attraction

Dans l'air, on est pas en mélange idéal car on est que de 3 types
mais pas réparti uniformément dans l'air
On est + un gaz réel

En thermo chimie, activité est en fraction molaire x_i
et pas en $\frac{C_i}{C^0}$ comme en chimie des sol.

* coeff d'activité γ est écart entre idéal et réel

* pour \neq GP et gaz réel exp.: on a l'effet de l'attraction de l'air sur l'air - Thomsen
et pas coeff compression

$$Z = \frac{PV}{RT} \rightarrow \ln Z = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP$$

P^{GP}

$$f = \gamma P \leftarrow P^{\text{GP}}$$

fugacité

coeff de fugacité

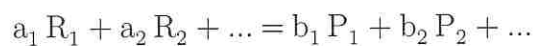
Chapitre 3

Équilibre Chimique

3.1 Évolution d'un système en réaction chimique

3.1.1 Avancement de la réaction

Considérant l'équation de réaction chimique suivante,



nous introduisons les **nombre stoechiométriques algébriques** ν_i tels que :

$$\nu_i = -a_i \quad \text{si } i \text{ est un réactif}$$

$$\nu_i = b_i \quad \text{si } i \text{ est un produit.}$$

Nous désignerons par $n_{i,0}$, le nombre de moles du constituant i à l'instant initial et par n_i , le nombre de moles du même constituant à un instant t . Par définition, l'avancement de la réaction (ou variable de De Donder) à l'instant t , notée ξ , s'écrit :

$$\forall i \quad \xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}$$

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad \Rightarrow \quad dn_i = \nu_i d\xi$$

Devant Jurg ne jamais
écrire \rightarrow se
mais avec exemple \neq
et des coeff stoech \neq (pas que 1)

Ainsi, lorsque le sens de la réaction a lieu dans le sens $G \longrightarrow D$, alors $d\xi > 0$ et réciproquement, $d\xi < 0$ pour une réaction dans le sens $D \longrightarrow G$.



3.1.2 Conditions d'évolution et d'équilibre

Comme étudié dans les chapitres précédents, l'évolution spontanée d'un système à température et pression constant, se traduit par une **diminution de G** , c'est à dire $dG < 0$ ($dG = 0$ à l'équilibre).

En introduisant la variable de De Donder, dG s'écrit :

pour $dG = \sum \mu_i dn_i \rightarrow dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$

$\Delta_r G \neq \Delta G$
 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ variation

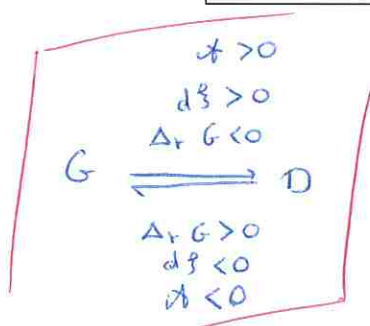
En notant $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i$, la condition d'évolution à T et P constante donne :

- pour un $d\xi > 0$, $dG < 0$ si $\Delta_r G < 0$;
- pour un $d\xi < 0$, $dG < 0$ si $\Delta_r G > 0$;

$\Delta_r G$ est appelé l'**enthalpie libre de réaction**. Nous définissons également l'**affinité chimique** \mathcal{A} telle que :

$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta_r G$$

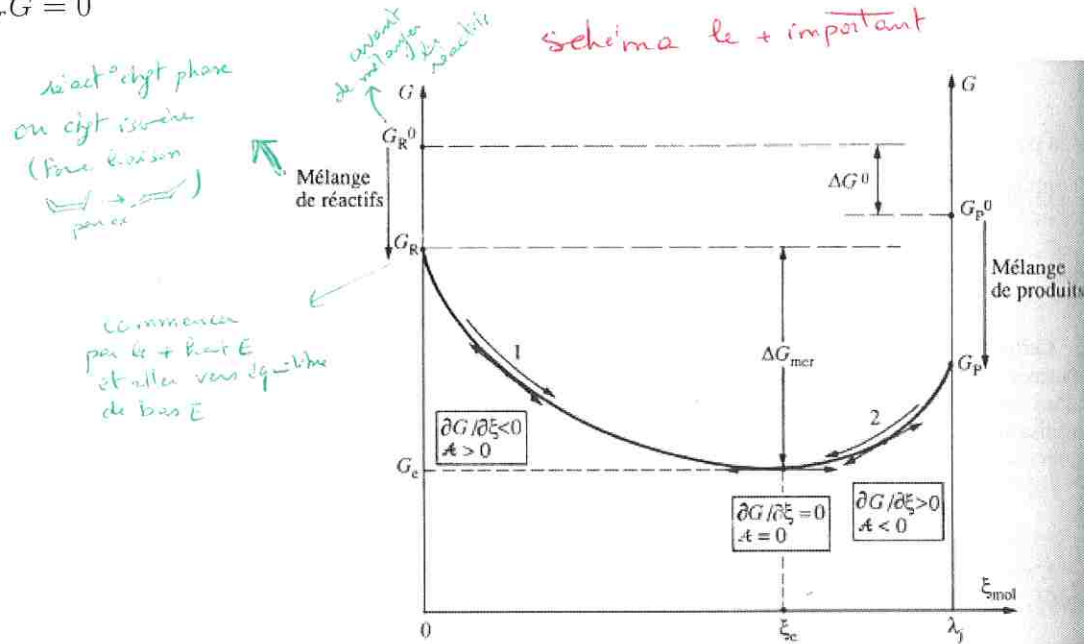
Autrement dit,



T, P cste $\rightarrow \Delta_r G$
 T, V cste $\rightarrow \Delta_r F$
 S, P cste $\rightarrow \Delta_r H$
 S, V cste $\rightarrow \Delta_r U$
 d'où l'initiale de et
 ds programme actuel e que G
 d'où $\Delta_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

NB : Dans le cas de l'étude de l'évolution d'un système isotherme et isochore (T et V constant), nous utilisons la fonction d'état F en introduisant $\Delta_r F = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V} = -\mathcal{A}$

Une courbe caractéristique des variations de G en fonction de ξ , pour un système réactionnel évoluant vers un état d'équilibre, est représentée ci-dessous. Nous remarquons que, quel que soit l'état initial du milieu, l'état d'équilibre chimique est unique, correspondant au **minimum de la fonction enthalpie libre G** , soit $\Delta_r G = 0$



3.2 Constante d'équilibre

Considérant les approximations détaillées au chapitre précédent, l'expression du potentiel chimique d'un participant à une réaction chimique est de la forme générale :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$$

Nous avons établi également :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

En utilisant l'expression générale des potentiels chimiques :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + \sum_i \nu_i RT \ln(a_i) \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln(\prod_i a_i^{\nu_i}) \end{aligned}$$

Nous introduisons, de façon logique, la grandeur $\Delta_r G^0$ appelée **enthalpie libre standard de réaction** telle que :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i)$$

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$$

Lorsque l'équilibre est atteint, $\Delta_r G = 0$, les activités des différents participants à la réaction chimique prennent une valeur particulière, notée a_i^{eq} et vérifient :

$$\sum_i \ln(a_i^{eq})^{\nu_i} = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \Rightarrow \prod_i a_i^{eq \nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

La grandeur sans dimension $\exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$ est notée de façon plus condensée K_T^0 , ne dépend que de la température et est appelée **constante d'équilibre standard**. On retiendra les expressions suivantes :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln(K_T^0) = 0$$

$$K_T^0 = \prod_i (a_i^{eq})^{\nu_i}$$

3.3 Déplacement d'équilibre

3.3.1 Loi de modération

Lorsqu'un système est en équilibre stable, toute modification d'un facteur d'équilibre provoque une réaction qui tend à s'opposer à cette modification.

- Addition ou élimination d'un réactif ou d'un produit à P et T constantes : déplacement dans le sens qui tend à s'opposer à l'addition ou à l'élimination
- Dilution ou addition d'un gaz inerte à P et T constantes : par dilution le système évolue dans le sens de l'augmentation du nombre de particules.
- Dilution ou addition d'un gaz inerte à V et T constants : pas de déplacement
- Augmentation de la pression totale en phase gazeuse : le système évolue dans le sens qui fait diminuer la pression c'est à dire qui diminue le nombre de moles de gaz (loi de Le Chatelier).

3.3.2 Loi de Van't Hoff : Influence de T sur la constante d'équilibre

L'équation de Gibbs-Helmoltz donne :

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

or, $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_T^\circ)$ conduit à la **relation de Van't Hoff** :

$$\boxed{\frac{d \ln K_T^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}}$$

L'effet de la température sur la constante d'équilibre est donc lié au signe de l'enthalpie standard de réaction. Nous distinguons trois cas :

- une réaction qui fournit un transfert thermique au milieu extérieur est qualifiée d' **exothermique** et $\Delta_r H^\circ$ est **négatif**.
- une réaction qui reçoit un transfert thermique du milieu extérieur est qualifiée d' **endothermique** et $\Delta_r H^\circ$ est **positif**.
- une réaction qui n'échange pas de transfert thermique avec le milieu extérieur est qualifiée d' **athermique** et $\Delta_r H^\circ$ est **nulle**.

par ♥

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \rightarrow \Delta_r G^0 = \underbrace{\Delta_r H^0}_{\substack{\text{par tables} \\ \Delta_r H^0 \\ \text{en } \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}}} - T \underbrace{\Delta_r S^0}_{\substack{\text{par tables} \\ \text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

Chapitre 4

Grandeurs de Réaction

4.1 Définition

4.1.1 Étude générale

Nous rappelons ici quelques points importants à propos des grandeurs de réaction $\Delta_r Z$ où Z est une grandeur extensive associée au système siège d'une réaction chimique :

- $\Delta_r Z$ est une grandeur intensive définie par une opération de dérivation partielle :

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

- $\Delta_r Z$ est définie localement (dépend de ξ)
- l'opérateur Δ_r définit une opération de dérivation partielle à température et pression fixées. En conséquence, les grandeurs $\Delta_r Z$ seront adaptées au calcul de variation de fonction Z pour des transformations conduites à température et pression fixées.
- En utilisant la variable de De Donder (ξ) tel que $dn_i = \nu_i d\xi$, $\Delta_r Z$ s'écrit aussi :

$$\Delta_r Z = \sum_i \nu_i \bar{Z}_i$$

où $\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ est la grandeur molaire partielle du constituant i

Considérons une transformation chimique caractérisée par la valeur finale de l'avancement ξ_f . Notons ΔZ la variation de Z entre l'état initial ($\xi = 0$) et l'état final ($\xi = \xi_f$) pour une évolution à T et P constantes :

$$\Delta Z = Z(\xi_f) - Z(\xi=0) = \int_0^{\xi_f} \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \int_0^{\xi_f} \Delta_r Z d\xi$$

relation entre ΔZ et $\Delta_r Z$

4.1.2 Enthalpie ; entropie et enthalpie libre de réaction

Reprenant les définitions ci-dessus, nous définissons :

— l'enthalpie de réaction

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \bar{H}_i$$

— l'entropie de réaction

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \bar{S}_i$$

Par manipulation élémentaire des dérivées partielles, l'enthalpie standard de réaction s'exprime :

$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S}$$

4.1.3 Enthalpie et transfert thermique à P constante (Calorimétrie)

Considérons un système fermé qui transfère soit du volume dV (auquel correspond le transfert d'énergie $-P_{ext}dV$ issu du travail des forces de pression), soit un transfert thermique δQ .

L'écriture différentielle du premier principe donne :

$$dU = -P_{ext} dV + \delta Q$$

L'enthalpie H du système est définie par $H = U + PV$ et sa différentielle s'écrit :

$$\begin{aligned} dH &= d(U + PV) \\ &= -P_{ext} dV + \delta Q + P dV + V dP \end{aligned}$$

Pour un système évoluant à pression constante, à l'équilibre mécanique $P = P_{ext}$,

$$\boxed{dH = \delta Q}$$

ce qui peut s'écrire sous forme intégrale : $\Delta H = Q_p$. L'indice p rappelle les conditions à pression constante.

En utilisant les résultats établis précédemment, nous avons :

$$\Delta H = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H d\xi$$

Le point important est que, dans de très nombreuses situations (**Gaz Parfait, Phase condensée incompressible**), il est possible d'écrire $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$. C'est à dire que l'effet de la pression est **négligeable** dans l'enthalpie standard de réaction. Ainsi, $\Delta_r H$ est indépendant de ξ et prend une valeur constante à température et pression fixées. Nous obtenons alors :

$$Q_p = \Delta H = \sum_f \Delta_f H^\circ$$

Sel ds eau à T solution
change car soit exo
thermique soit endo

Autrement dit, le potentiel chimique des constituants i intervenant dans le système étudié ne dépend que de la température et donc l'enthalpie est fixée par choix de T .

4.2 Grandeurs standard de réaction

L'état standard jouant un rôle particulier pour les composés étudiés, il est intéressant de définir la valeur particulière $\Delta_r Z$ dans les **conditions standard**, ou, plus précisément, pour un système où tous les constituants sont dans leur état standard.

Pour le système ainsi défini, chacune des grandeurs \overline{Z}_i prend la valeur notée $\overline{Z}_i^0(T)$ qui, une fois l'état standard choisi, ne dépend plus que de la température. La grandeur standard de réaction prend alors la valeur :

$$\Delta_r Z^\circ = \sum_i \nu_i \overline{Z}_i^\circ$$

$\overline{Z}_i^0(T)$ est la grandeur molaire correspondante de i , pris sous l'**état standard** : $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

4.2.1 État standard de référence

Parmi tous les états possibles d'un élément sous $P^0 = 1 \text{ bar}$ et $T \text{ K}$, il en est particulièrement important, car il sert de référence pour le calcul des enthalpies et enthalpies libres de formation : c'est l'état standard dit **Etat standard de référence** :

c'est, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$ et $T \text{ K}$, la phase thermodynamiquement stable de cet élément, dans ces conditions de Temp. et de pression.

On parle aussi de variété allotropique stable à T et P^0
= thermodynamiquement stable

4.2.2 Entropie standard de réaction

Le calcul de l'**entropie standard de réaction** à une température donnée suppose la connaissance des valeurs numériques des différentes entropies molaires S_i^0 :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

⇒ c. tj. molaire S° mais par fois dans d'anc. rls à mettre plus

Le troisième principe permet de déterminer l'entropie molaire absolue à partir des mesures de capacités thermiques molaires à pression constante et de chaleurs latentes de changement d'état.

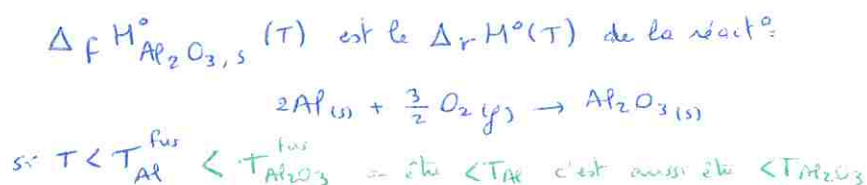
4.2.3 Enthalpie standard de réaction

Il n'existe pas pour l'enthalpie, d'équivalent du troisième principe. Il est donc nécessaire de faire un choix d'origine différent. Celui-ci s'appuie sur la distinction entre corps simple et corps composé.

Autrement dit, les $H_i^0(T)$ ne sont pas tabulés car on ne les connaît qu'à une constante près, étant donné qu'on ne mesure que des variations de H (ou de G). Au lieu de tabuler tous les $\Delta_r H^0$ (ou $\Delta_r G^0$), on préfère les calculer à partir des **enthalpies de formation standard** tabulées pour la plupart des composés connus.

Ce sont les grandeurs, notées $\Delta_f H^0(T)$ associées aux réactions de formation des corps purs, dans un état donné sous 1 bar et T K à **partir des corps simples** qui les composent, **pris dans leur état standard de référence à cette température**.

Exemple :



Par convention, l'**enthalpie de formation standard** (et l'enthalpie libre de formation standard) **des corps purs**, pris dans leur état standard de référence à T K, sont **nulles**.

Exemple :



La construction d'un cycle thermodynamique adéquat permet d'exprimer l'enthalpie standard de réaction. Pour cela, on décompose les différents participants en corps simples dans leur état physique stable en utilisant les réactions de formation.

Nous obtenons donc la relation suivante connue sous le nom de **loi de Hess** :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$

Application : Calorimétrie, Détermination de température de flamme, Combustion...

4.2.4 Enthalpie libre standard de réaction

L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$ à une température donnée, se détermine de deux façons :

— Soit à partir des tables donnant les enthalpies libres standard de formation, auquel cas :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T)$$

— Soit à partir des calculs précédents des $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r H^0$, auquel cas :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T)$$

L'accès à la valeur de $\Delta_r G^0(T)$ permet de calculer la constante d'équilibre $K^0(T)$ à la température T .

4.3 Influence de la température sur les grandeurs

*hors programme
mais à connaître*

4.3.1 Enthalpie standard de réaction

On note $\overline{C_{p,i}^0}(T)$ la capacité thermique molaire partielle à pression constante pour le constituant i pris dans l'état standard. Les valeurs de cette grandeurs sont tabulées et, ainsi, nous pouvons déterminer comment l'enthalpie molaire standard dépend de la température, si nous en connaissons la valeur à une température donnée.

C'est la **première relation de Kirchhoff** :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0(T) dT$$

avec $\Delta_r C_p^0(T) = \sum_i \nu_i \overline{C_{p,i}^0}(T)$

4.3.2 Entropie standard de réaction

Nous pouvons également déterminer comment l'entropie standard de réaction dépend de la température, c'est la **seconde loi de Kirchhoff** :

$$\Delta_r S^0(T_2) = \Delta_r S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} dT$$

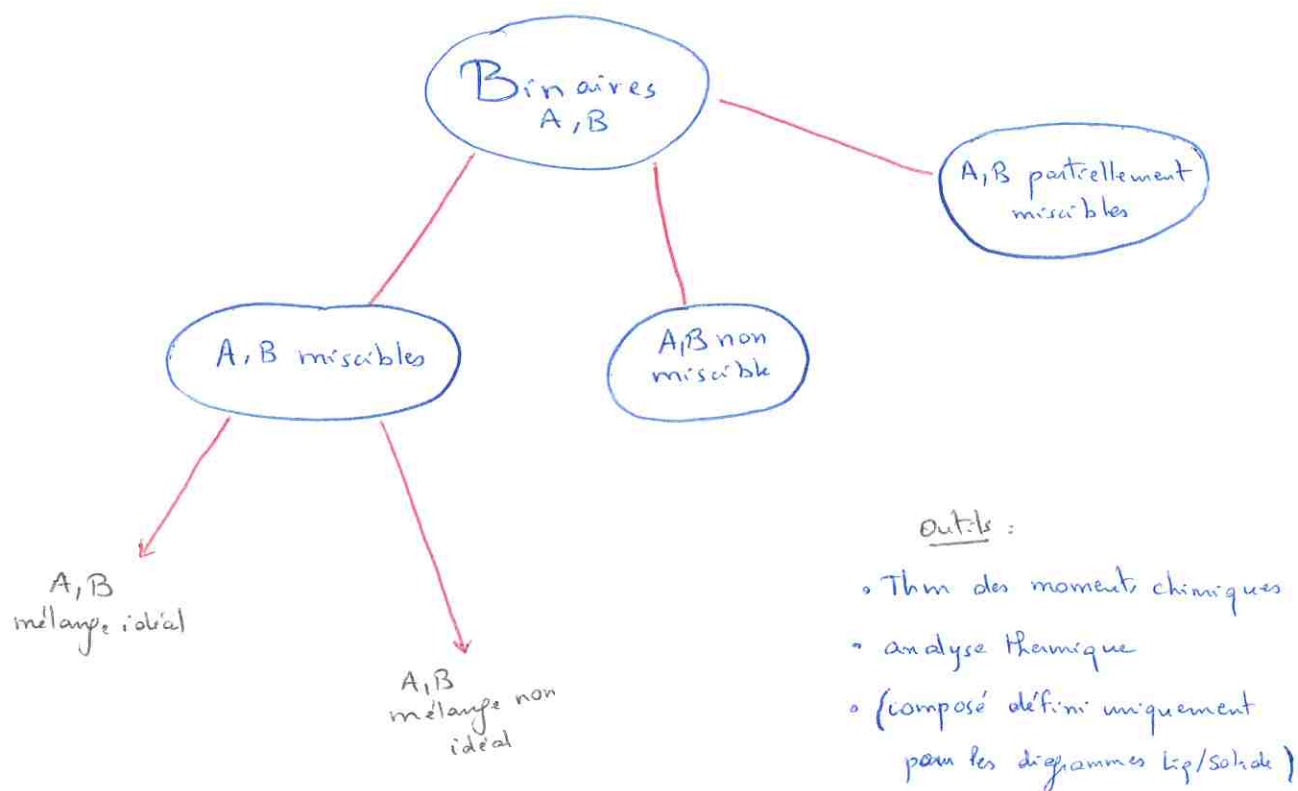
4.3.3 Approximation d'Ellingham

L'**approximation d'Ellingham** consiste à négliger la variation de l'enthalpie standard et l'entropie standard avec la température. Elle suppose donc que $\Delta_r C_p^0(T)$ est une grandeur de faible valeur.

Dans ces conditions, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$ est **une fonction affine de T**

Il faut impérativement que, dans l'intervalle de température étudié, tous les constituants restent dans le même état physique ; donc hors des températures de changement d'état.

Application : Métallurgie



Chapitre 5

Diagrammes Binaires : Liquide-Vapeur

Nous restreindrons l'étude aux **diagrammes isobares**.

Soit un mélange de deux constituants A et B dont on étudie l'équilibre liquide-vapeur. Dans un diagramme binaire isobare liquide-vapeur, on représente sur le même graphique deux courbes correspondant à deux abscisses différentes :

— La **courbe d'ébullition** est la courbe qui donne la température à l'équilibre liquide-vapeur en fonction de la fraction molaire du constituant B en phase liquide : $T_{liq-vap} = f(x_B^l)$.

— La **courbe de rosée** est la courbe qui donne la température à l'équilibre liquide-vapeur en fonction de la fraction molaire du constituant B en phase gaz : $T_{liq-vap} = f(x_B^g)$.

*↳ parfois ils mettent y ($\because f(x) = y$)
 $f(y) = x$)*

L'allure d'un diagramme binaire dépend beaucoup de la nature du mélange, en particulier des interactions entre les constituants et de leur miscibilité.

5.1 Variables utilisées

Fractions molaires x_i :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Fractions massiques w_i :

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

*souvent ds sujet
ils donnent \pm donné
 w_A parmi tous les x_A !*

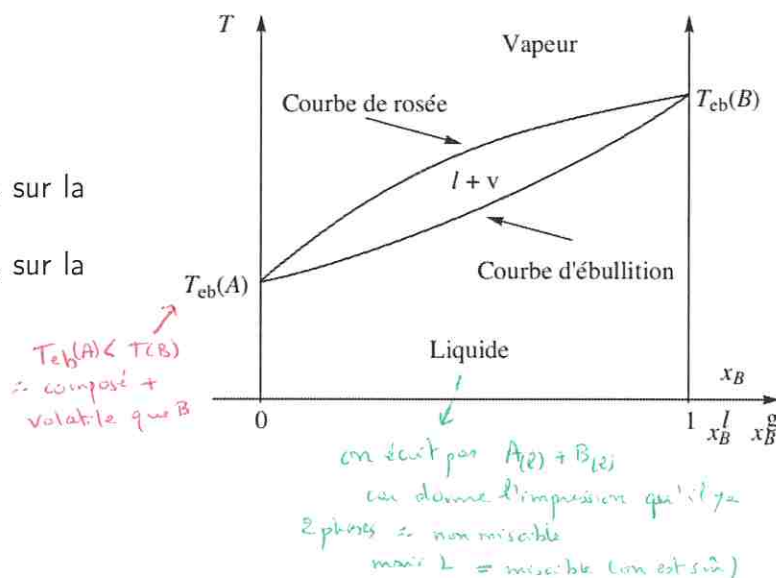
5.2 Mélange idéal

5.2.1 Allure du diagramme

Les deux constituants A et B forment un mélange idéal en phase liquide : ils sont donc totalement miscibles en phase liquide. Le diagramme présente une allure typique dite en **fuseau simple**.

On lit :

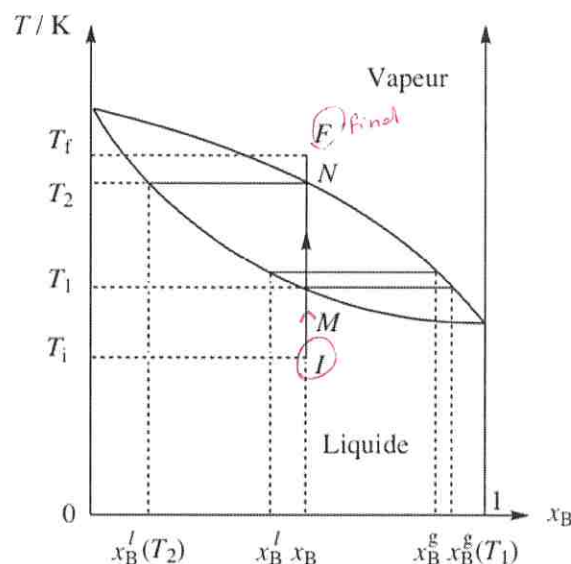
- la composition de la phase liquide x_B^l sur la courbe d'ébullition
- la composition de la phase vapeur x_B^g sur la courbe de rosée



5.2.2 Lecture du diagramme

On considère un mélange A-B liquide à la température initiale T_i , de fraction molaire x_B . On chauffe ce système à P fixée.

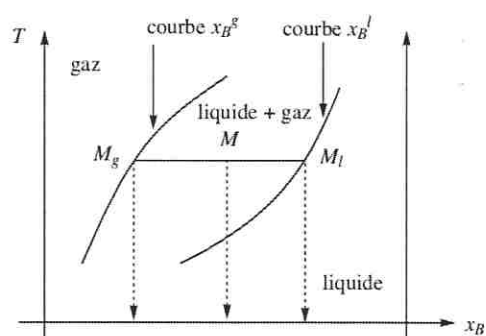
- La première bulle de gaz apparaît à la température T_1 ; sa composition est $x_B^g(T_1)$.
- Quand on atteint la température T_2 , la dernière goutte de liquide disparaît : sa composition est $x_B^l(T_2)$.
- Quand on atteint la température finale T_f , le mélange est totalement gazeux à la composition x_B .



5.2.3 Règle des moments chimiques

La composition d'un système à l'équilibre liquide-vapeur à T , P fixées se détermine en utilisant la règle des moments chimiques :

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{MM_g}{M_l M}$$



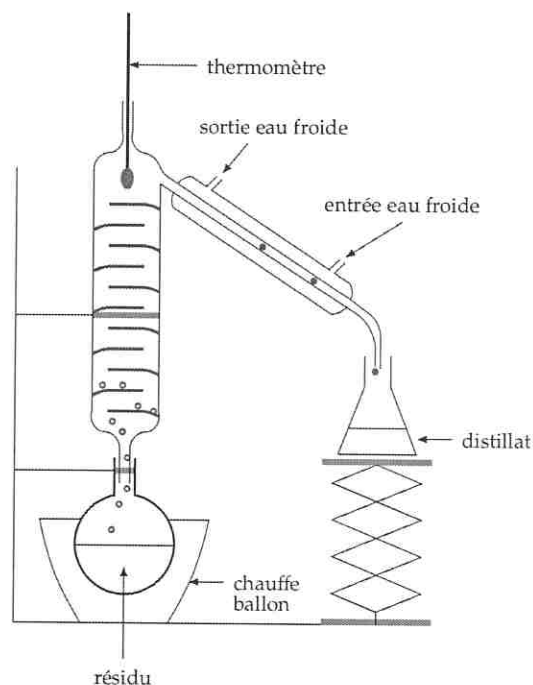
5.2.4 Application : Distillation fractionnée

Dispositif expérimental

Une colonne dite **de Vigreux**, qui contient des petits ergots de verre qui jouent le rôle des plateaux schématisés ci-contre est généralement utilisée en travaux pratiques.

Le mélange liquide de composition $x_B^{(0)}$ à purifier est placé dans le ballon et porté à ébullition

À mesure que l'on monte dans la colonne, la température diminue, la vapeur est de plus en plus riche en composé le plus volatil (c'est à dire de température d'ébullition la plus basse) en haut de colonne



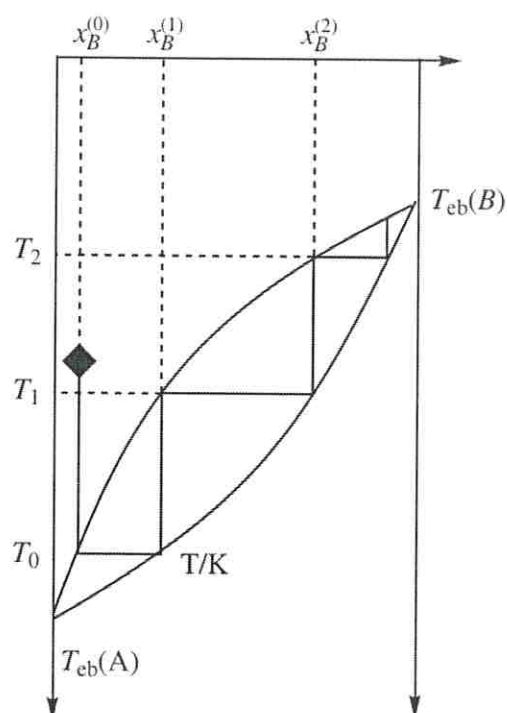
Fonctionnement

Le mélange liquide atteint sa température d'ébullition T_0 . Il émet une phase gazeuse de composition $x_B^{(1)}$.

Cette phase gazeuse se refroidit en montant dans la colonne et se recondense. **Le plateau 1 est donc occupé par une phase liquide de composition $x_B^{(1)}$.**

Ce liquide est porté à ébullition T_1 et la phase gazeuse émise est de composition $x_B^{(2)}$. C'est aussi la composition de la phase liquide du plateau 2.

Ainsi, plus le plateau est d'indice élevé, plus la phase liquide contenue est riche en composé le plus volatil. Le ballon, quant à lui, s'enrichit en composé le moins volatil. À la fin de ce processus itératif, si le nombre de plateaux est suffisant, on obtient B pur dans le distillat.



il faut 10/5 plateaux pour être suffisamment pur

azéotrope → Ici, le diag. est à minimum de T ce qui signifie que la cohésion au sein du mélange liq. est + faible que celle des liq. pur (A seul ou B seul). Les interact° A-B sont + répulsives que interact° A-A et B-B. Le mélange est réel (non idéal)
 A' max T c'est l'inverse --

document accompagnant eduscol STL binaire" sur page
 en rée STL → distillation c'est →

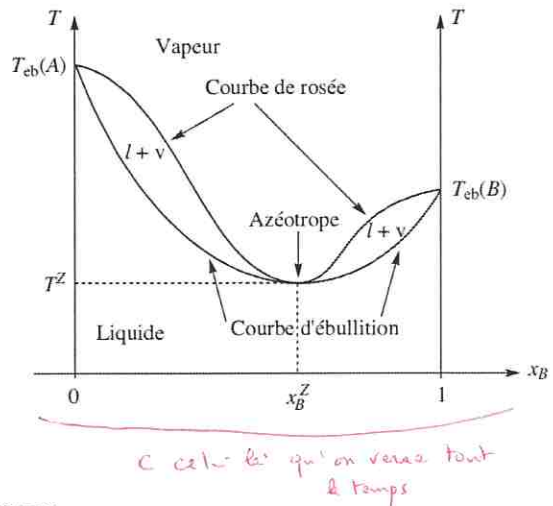
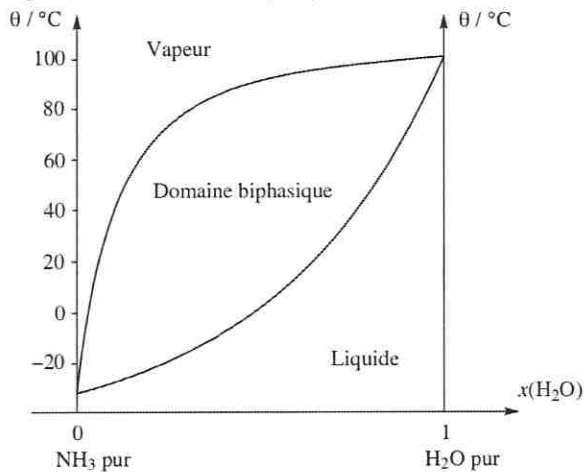
NICOLAS LÉVY

5.3 Mélange réel avec miscibilité totale

5.3.1 Allure du diagramme

On observe essentiellement deux types d'allure pour les mélanges non-idéaux :

- le diagramme à **fuseau déformé**
- le diagramme à **azéotrope** pour lequel les courbes d'ébullition et de rosée passent par le même extremum



5.3.2 Applications : Distillation azéotropique

Dans le cadre d'un diagramme à azéotrope, si l'azéotrope est un minimum, alors le distillat obtenu sera composé du mélange A-B dans les proportions de l'azéotrope.

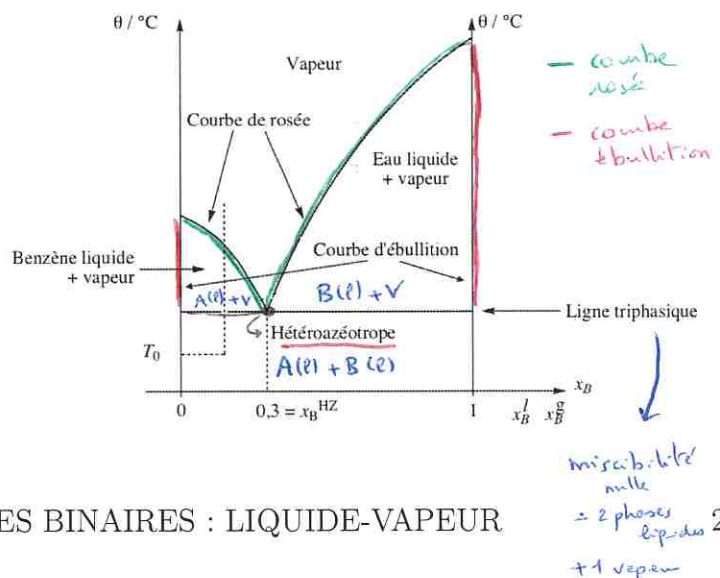
A contrario, si l'azéotrope est un maximum, le distillat sera composé de A pur ou B pur selon la partie du diagramme où se trouve la composition du mélange initialement (avant distillation).

Ce cas sera étudié en exercices.

5.4 Mélange à miscibilité nulle ou partielle

5.4.1 Mélange à miscibilité nulle : Allure du diagramme

Le diagramme fait apparaître un point particulier : l'**hétéroazéotrope**

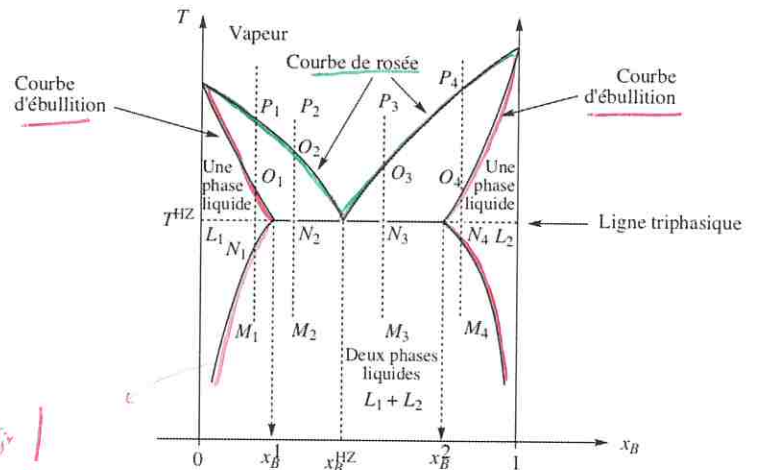


5.4.2 Applications

- Entraînement à la vapeur : hydrodistillation
- Appareil de Dean-Stark : Diagramme hétéroazéotropique

5.4.3 Mélange à miscibilité partielle : Allure du diagramme

Le diagramme présente des zones où le liquide est miscible et d'autres où il ne l'est pas.



pas T_HZ /
mais }

on mélange A et B partiellement, partie miscible fera nouveau b.p. de L_1
 L_2

L_1 est phase b.p. de riche en A (ou αL)
 L_2 " " " riche en B et pau A (ou βL)

\therefore à gauche que αL , milieu c les 2 (A et B) et à droite βL
les L_1-L_2

devant j'ay on dit qu'on peut avoir diag. par analyse thermique
car c comme ça ils le program

Mais en réalité on peut pas, c que pour solide-b.p.

Chapitre 6

Diagrammes Binaires : Solide-Liquide

Nous restreindrons l'étude aux **diagrammes isobares**.

Soit un mélange de deux constituants A et B dont on étudie l'équilibre solide-liquide. Dans un diagramme binaire isobare solide-liquide, on représente sur le même graphique deux courbes correspondant à deux abscisses différentes :

— Le **solidus** est la courbe qui donne la température à l'équilibre solide-liquide en fonction de la fraction molaire du constituant B en phase solide : $T_{sol-liq} = f(x_B^s)$.

— Le **liquidus** est la courbe qui donne la température à l'équilibre solide-liquide en fonction de la fraction molaire du constituant B en phase liquide : $T_{sol-liq} = f(x_B^l)$. *→ pas de notation x-y comme en équilibre liq-vapeur*

Pareillement au chapitre précédent, l'allure d'un diagramme binaire dépend beaucoup de la nature du mélange, en particulier des interactions entre les constituants et de leur miscibilité.

6.1 Notion de Variance

La variance, notée v , est le nombre de paramètres intensifs que peut et doit fixer l'opérateur afin que tous les paramètres intensifs du système soient déterminés à l'équilibre :

$$v = c + 2 - \phi \text{ avec :}$$

- c : nb de constituants indépendants. $c = n - r - r'$
tq n = nb espèce \neq en présence, r = react° chimique indep, r' = contraintes particulières
 - 2 : P et T
 - ϕ : nb de phases
- si $v=0$ → syst est fixé*

Dans le cadre spécifique des binaires **isobares**, on peut introduire la variance réduite $v' = c + 1 - \phi$ puisque la pression P est déjà fixée.

De façon générale, pour l'étude des mélanges binaires isobares $v' = 3 - \phi$ ($c = 2$ car il n'y a ni réactions chimiques, ni conditions particulières). L'exception est lorsqu'on étudie un binaire sur un azéotrope par exemple. *cas que transf. physique (chgt phase)*

Lorsque le système est **monovariant**, $v = 1$ (ou $v' = 0$ à P fixée), alors le changement d'état se fait à une **température fixe**. *il est 1 contrainte = 3 - 1 - cp*

NB : Dans le cas du corps pur (c'est à dire à $x = 0$ ou $x = 1$), il n'y a évidemment qu'un seul constituant donc $v' = 2 - \phi$.

pour liq-vap (en réalité hors programme) on prend plusieurs échantillons et on chauffe et par apparition d'une bulle et on s'analyse

Mais on dit pas se devant de j'ing on dit que ça marche

car on est pas sûr d'avoir une goutte condensée sur le thermocouple elle peut se condenser sur paroi

chauffier solide par bec bunsen et devier le poid puis on l'et thermocouple et laisser refroidir et par formation d'un cristal on aura rupture de pente puis autre rupture qd autre devier d'un cristal

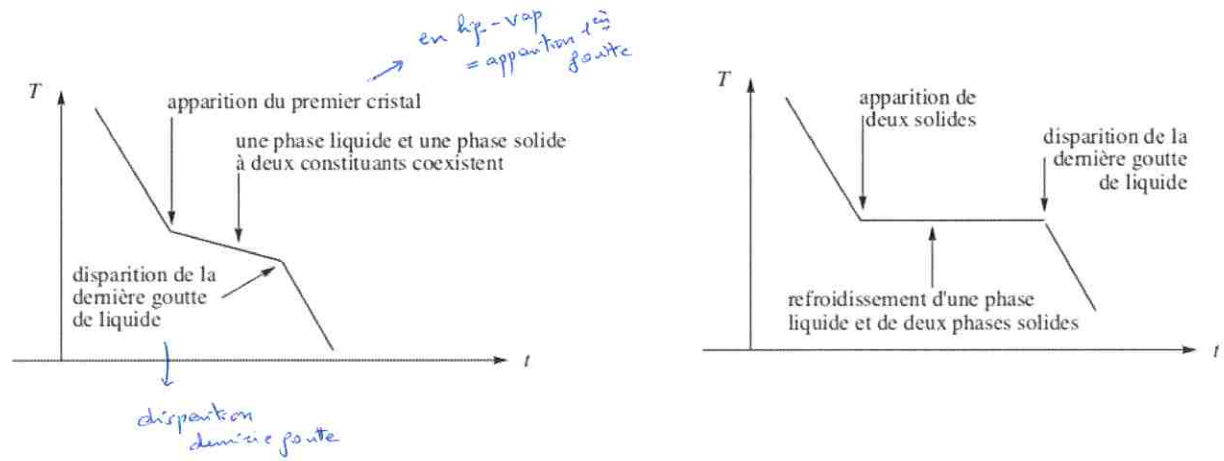
NICOLAS LÉVY

6.2 Obtention expérimentale : courbes d'analyse thermique

Analyse thermique : suivi expérimental de l'évolution de la température en fonction du temps d'un mélange, de composition connue, initialement dans une phase

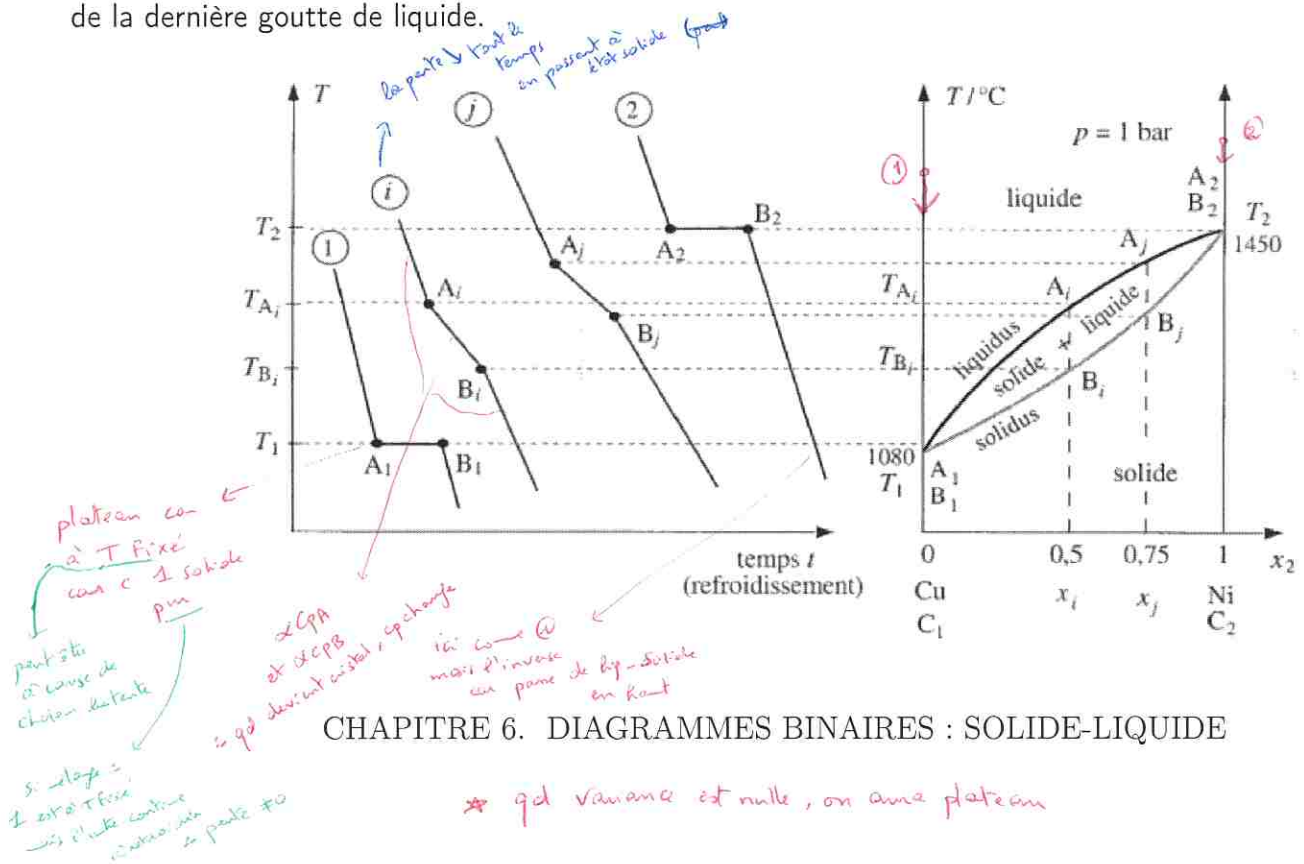
6.2.1 Allure des courbes de refroidissement

Deux grandes catégories de courbes sont rencontrées : elles sont représentées ci-dessous. Il est possible d'observer pour une même expérience lors du refroidissement, en premier une rupture de pente qui traduit la cristallisation d'un premier solide, puis un palier horizontal avec la cristallisation d'une deuxième phase solide.



6.2.2 Tracé du diagramme

On réalise le diagramme en reportant pour **chaque** valeur de composition du mélange x_B les valeurs des **deux températures** correspondant. C'est à dire à l'apparition du premier grain de solide et à la disparition de la dernière goutte de liquide.



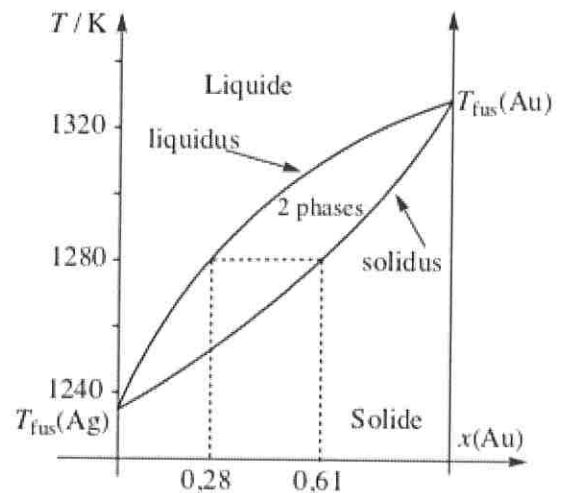
6.3 Mélange idéal : Allure du diagramme

Les deux constituants A et B forment un mélange idéal en phase solide : ils sont donc totalement miscibles en phase solide.

Le diagramme présente une allure typique dite en **fuseau simple**.

On lit :

- la composition de la phase solide x_B^s sur le **solidus**
- la composition de la phase liquide x_B^l sur le **liquidus**



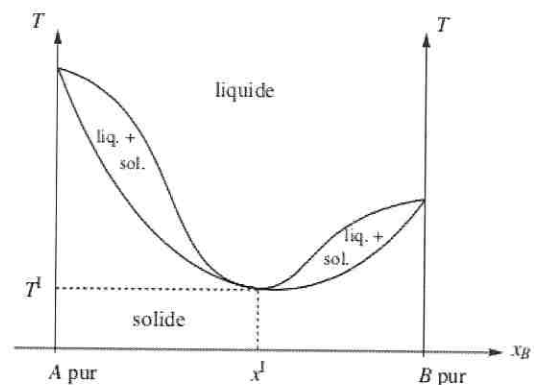
solide miscible comme alliage or (Au + Cu)

6.4 Mélange réel avec miscibilité totale : Allure du diagramme

On observe essentiellement deux types d'allure pour les mélanges non-idéaux :

- le diagramme à **fuseau déformé**
- le diagramme à **point indifférent** pour lequel le solidus et le liquidus passent par le même extremum

et pas azeotrope

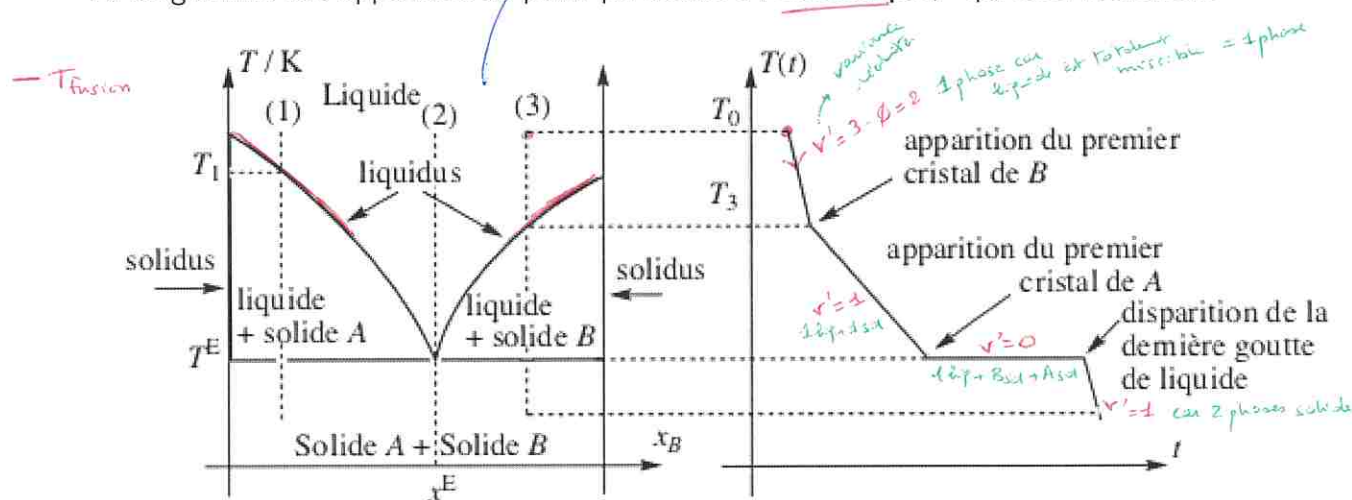


6.5 Mélange à miscibilité nulle ou partielle

6.5.1 Mélange réel avec miscibilité nulle

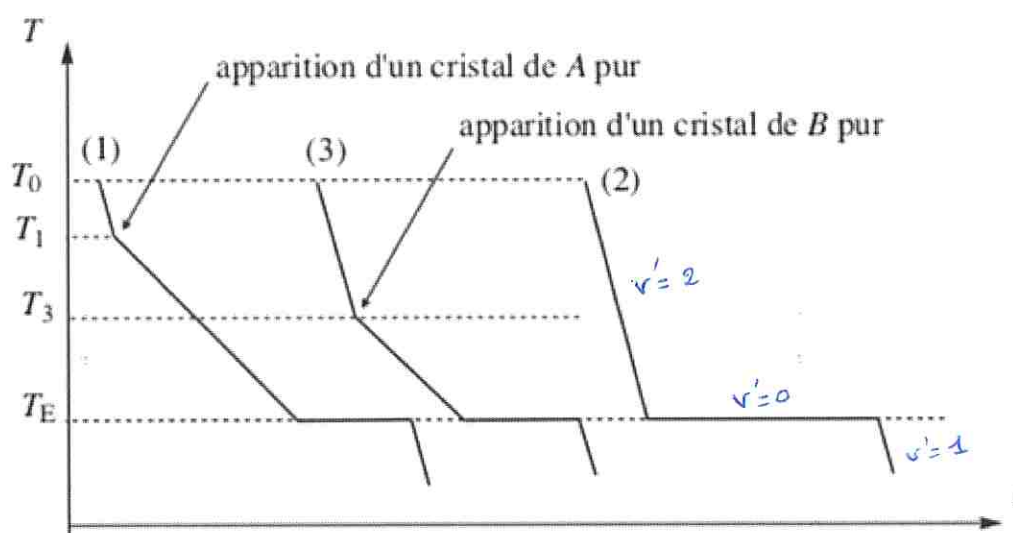
Allure du diagramme

Le diagramme fait apparaître un point particulier : l'eutectique, "qui fond facilement"



Courbes de refroidissement (1), (2) et (3)

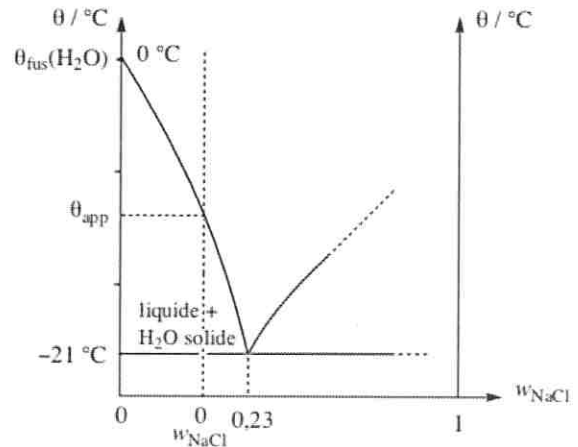
On représente l'allure des courbes refroidissement de trois mélanges liquides homogènes repérés sur le diagramme binaire par (1), (2) et (3) en précisant la variance pour chaque rupture de pentes :



6.5.2 Applications : Salage des routes

Le salage des routes en hiver, à l'aide de chlorure de sodium (NaCl), permet d'abaisser la température de fusion du liquide et ainsi d'éviter la formation de glace lorsque la température devient inférieure à 0°C .

La justification se comprend à l'aide du diagramme binaire ci-contre.

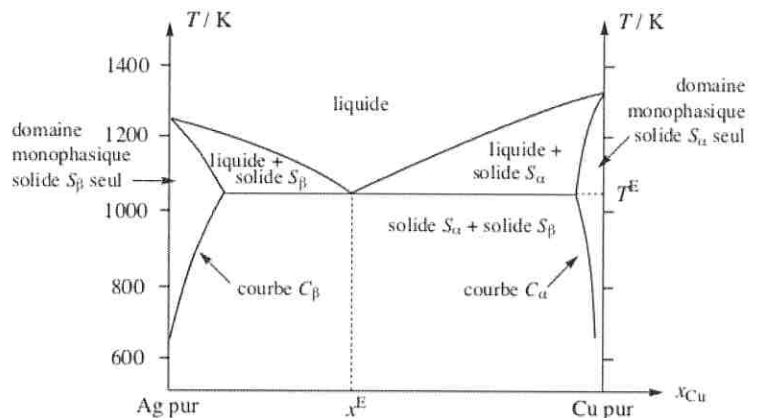


glace + sel baisse T_{fus} = eau devient liquide

6.5.3 Mélange à miscibilité partielle : Allure du diagramme

Le diagramme présente des zones où le solide est miscible et d'autres où il ne l'est pas.

Il existe éventuellement deux phases solides qui coexistent, notées S_β riche ici en argent, et S_α , riche ici en cuivre. La composition de chaque phase est donnée par les courbes C_β et C_α .



6.5.4 Cas particulier : les composés définis

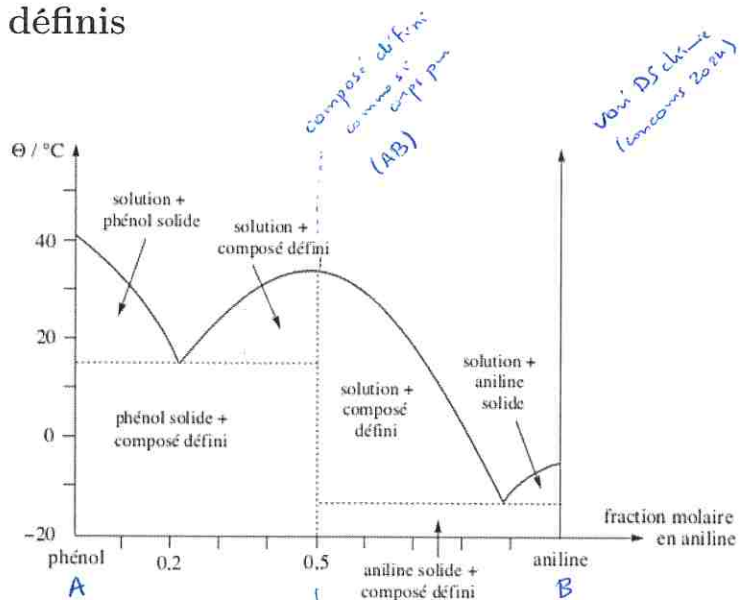
Allure du diagramme

Pour certains mélanges de constituants, des composés cristallins de stœchiométrie particulière se forment, qui se comportent comme des corps purs car leur changement de phase a lieu à température fixée (pour une pression fixée).

On les appelle des **composés définis**.

On distingue les composés définis à point de fusion **congruent** (cas de la figure ci-contre) et à point de fusion **non-congruent**.

voir TDS



*si la c'est 0,8 par ex. = le composé sera AB_2
car 80% B pour 20% A
= B est 4 fois A*

Chapitre 7

Cinétique de l'oxydoréduction : Courbe i-E

Ce document présente une synthèse des notions essentielles concernant les courbes intensité-potentiel (i-E) ; il vous aidera à préparer l'apprentissage du cours en vue de la résolution des problèmes au concours ainsi que la préparation de l'oral. Concernant le contenu détaillé du cours, je vous engage à vous référer aux ouvrages de CPGE disponibles à la bibliothèque : Dunod, Deboeck...

7.1 L'intensité, une mesure de la cinétique de réaction

Un courant correspond à un déplacement de charges pendant un temps donné :

$$i = \frac{dq}{dt}$$

Considérons une électrode où se déroule une réaction d'oxydoréduction : $Ox + n e^- = Red$. Si nous définissons la vitesse de réaction v par :

$$v = \frac{d\xi}{dt},$$

en notant q la charge traversant l'électrode (sans se préoccuper pour l'instant du signe), nous avons :

$$\frac{dq}{dt} = n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt}.$$

Soit : $i = n\mathcal{F}v$ où \mathcal{F} est la constante de FARADAY. i est donc une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction.

Ainsi, pour faire le lien entre thermodynamique et cinétique dans l'étude des réactions d'oxydoréduction, il est pertinent de tracer les courbes intensité-potentiel ou **courbes i-E**.

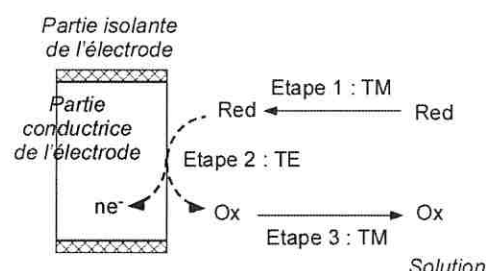
Expérimentalement, ces courbes sont obtenues via **un montage à 3 électrodes**, composé d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une contre-électrode reliée à un potentiostat. La lecture simultanée de l'intensité traversant l'électrode de travail et la contre-électrode et la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence permet de tracer la courbe intensité-potentiel relative à la réaction d'oxydoréduction se déroulant à la surface de l'électrode de travail.

7.2 Allure "générale" des courbes i-E

La réaction se déroulant à la surface d'une électrode :

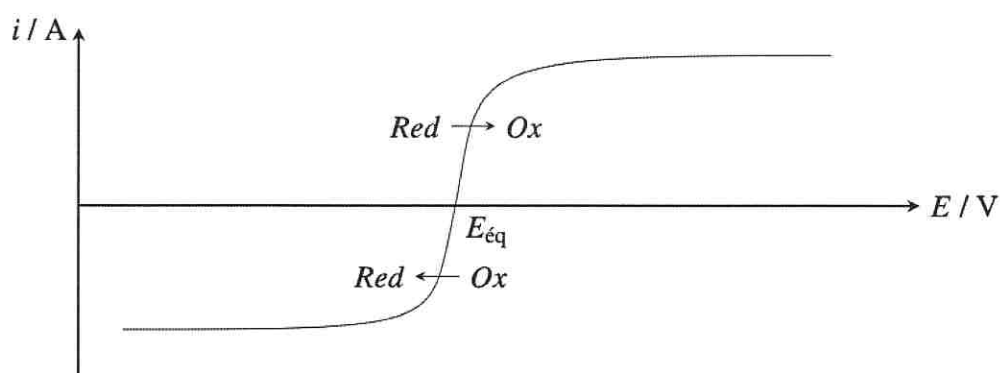
- s'accompagne d'un transfert d'électron à l'interface
- nécessite un échange de matière entre la solution et la surface de l'électrode

Si l'on considère un couple Ox/Red en solution et à titre d'exemple le sens de l'oxydation, le mécanisme ci-contre en 3 étapes peut être proposé.



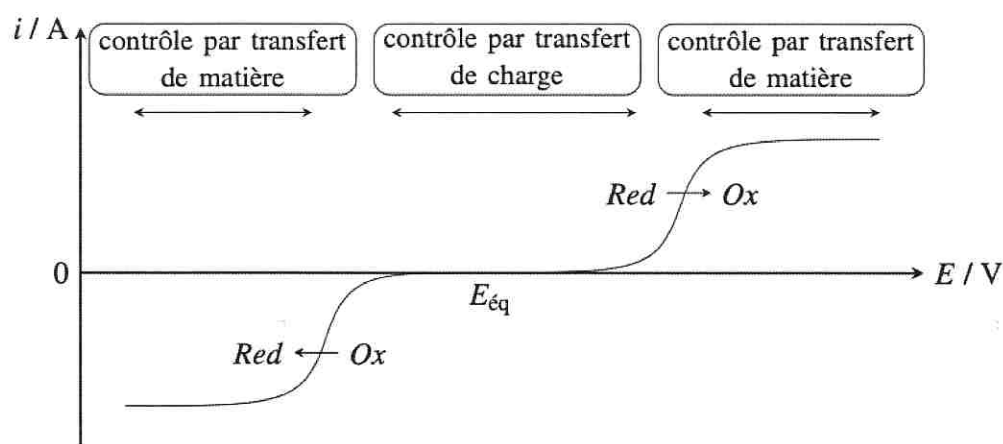
Selon le couple et la nature de l'électrode, deux allures de courbes i-E sont généralement rencontrées :

Système rapide



où $E_{eq} = E_{\text{NERNST}}$

Système lent



Ainsi, une surtension, notée η , est nécessaire pour voir apparaître un courant i et donc une réaction d'oxydoréduction. On note respectivement η_a et η_c , la surtension anodique et cathodique à appliquer depuis E_{eq} telle que $i \neq 0$.

7.3 Rapide ou Lent : quelle cinétique ?

7.3.1 Transfert électronique

Le transfert électronique dépend :

- du couple d'oxydant/réducteur mis en jeu ; certains sont lents d'autres rapides. En général, le système est lent lorsque la réaction d'oxydoréduction implique une profonde modification de structure entre la molécule d'oxydant et de réducteur.
- dépend de la nature de l'électrode. Selon le métal (Pt, C, Au ...), un même couple d'oxydant/réducteur peut être rapide ou lent.

7.3.2 Courant limite de diffusion

L'expérience montre qu'il existe, dans la plupart des cas, pour une électrode de travail donnée, des valeurs limites de courant d'oxydation et de courant de réduction. Ce phénomène est lié à la vitesse finie du **transport de matière** de la solution vers l'électrode et de l'électrode vers la solution.

Phénomène de Diffusion-Convection

Au voisinage de la surface de l'électrode, apparaît une couche de liquide immobile, d'épaisseur δ nommée couche de diffusion ou couche de NERNST. Son épaisseur est d'autant plus faible que le milieu est fortement agité.

Pour un profil de concentration supposé linéaire dans la couche de diffusion, le courant s'exprime en fonction de la diffusion vers l'électrode (loi de Fick) :

$$i = \frac{n\mathcal{F}AD_{Ox}([Ox]_{\text{élec}} - [Ox]_{\text{bulk}})}{\delta} = \frac{n\mathcal{F}AD_{Red}([Red]_{\text{bulk}} - [Red]_{\text{élec}})}{\delta}$$

où \mathcal{A} est la surface de l'électrode et D_{Ox} , D_{Red} sont respectivement le coefficient de diffusion de la molécule d'oxydant et de réducteur.

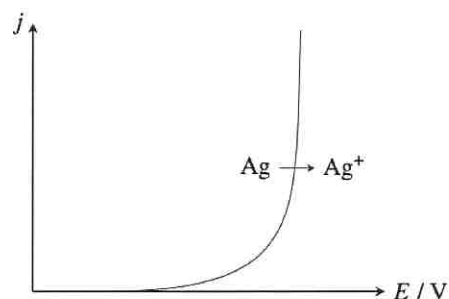
Il existe donc un courant limite, appelé **courant limite de diffusion**, quand $[]_{\text{élec}} = 0$; c'est à dire que l'espèce électroactive ne stagne pas au niveau de l'électrode :

- sur l'anode, $i_{\text{lim}_A} = \frac{n\mathcal{F}AD_{Red}}{\delta} [Red]_{\text{bulk}}$
- sur la cathode, $i_{\text{lim}_C} = -\frac{n\mathcal{F}AD_{Ox}}{\delta} [Ox]_{\text{bulk}}$

7.4 Quelques cas particuliers

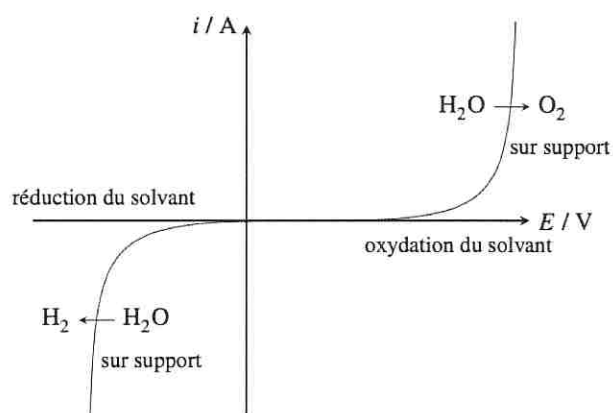
7.4.1 Si l'électrode participe au couple d'oxydoréduction

Il n'y a pas de limitation par la diffusion car l'espèce électroactive, ici Ag, est le réactif en oxydation.



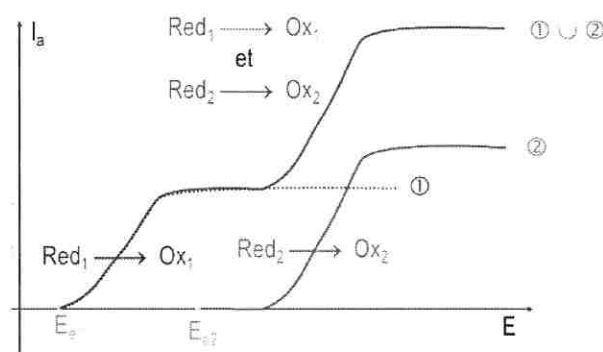
7.4.2 Si le solvant est l'espèce électroactive

Le solvant étant en quantité considérable à proximité de l'électrode, il n'y a pas de limitation par diffusion. On parle de **mur du solvant**.



7.4.3 Vagues successives

L'intensité résultante est la somme algébrique des intensités de chaque couple présent à l'électrode.



Chapitre 8

Corrosion

sèche (en présence de Fe^{3+})
humide (als H_2O) \Leftrightarrow ce qu'on fera l'est

La corrosion est l'ensemble des phénomènes par lesquels les métaux (ou alliages) retournent à l'état d'ions métalliques sous l'influence de leur environnement. On s'intéressera ici à la corrosion humide; c'est à dire lorsque le métal est placé en solution aqueuse.

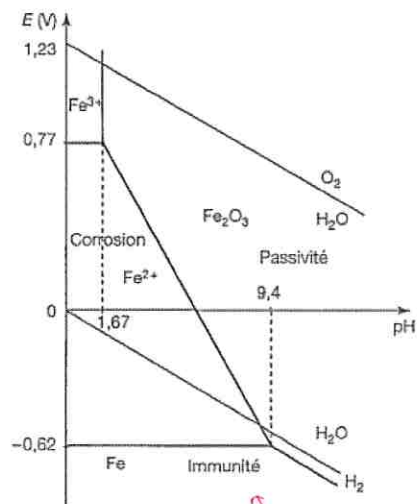
8.1 Oxydation du fer

8.1.1 Aspect thermodynamique

Le diagramme E-pH du fer et de l'eau fait apparaître 3 domaines :

- **corrosion** : le fer s'oxyde en ions Fe^{2+} et Fe^{3+}
- **immunité** : le fer métal est stable (ne subit pas d'attaque)
- **passivation** : formation d'une couche d'oxyde ferrique ou ferreux protectrice. MAIS, dans le cas du fer, cette couche de passivation ("la rouille") est poreuse et ne protège finalement pas de la corrosion.

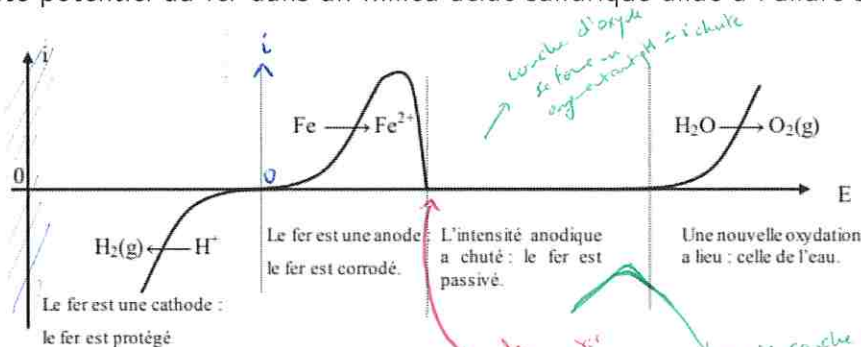
si non on se sent content car on protège le métal



en transition Fe est protégé

8.1.2 Aspect cinétique

La courbe intensité-potentiel du fer dans un milieu acide sulfurique dilué a l'allure suivante :



couche d'oxyde se forme en augmentant pH \rightarrow chute

E Fluide volume apparent de l'épave de métal dissout passif

mais couche d'oxyde est poreuse donc se corrodent pas (pour Fe)

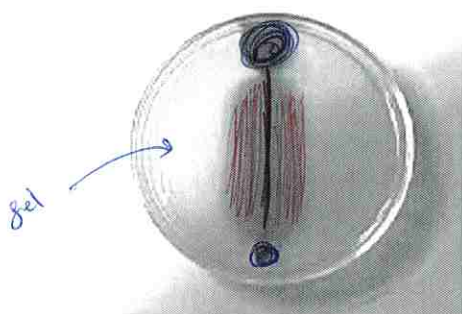
Cette courbe fait apparaître 3 domaines selon le potentiel :

- **immunité** : le fer, à bas potentiel, se comporte comme une cathode : il est protégé
- **corrosion** : le fer se comporte comme une anode : il se corrode
- **passivation** : à partir d'un potentiel (appelé potentiel de FLADE), le fer se recouvre d'une couche de passivation "protectrice"... malheureusement poreuse dans le cas du fer.

8.2 Corrosion différentielle

8.2.1 Expérience du clou

Lorsque le métal présente une hétérogénéité de surface, on assiste à une circulation des électrons au sein du métal entre les différentes zones du métal. Il se forme des **micropiles de corrosion**.

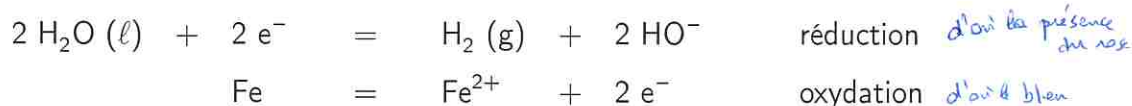


Une coloration bleue apparaît dans les régions où le métal a été travaillé (zones d'écroutissage : pointe, tête) et une coloration rose ailleurs. La coloration rose est due à la phénolphthaléine qui met en évidence la formation d'ions hydroxyde. La coloration bleue est due à la formation de bleu de Prusse par réaction des ions fer(II).

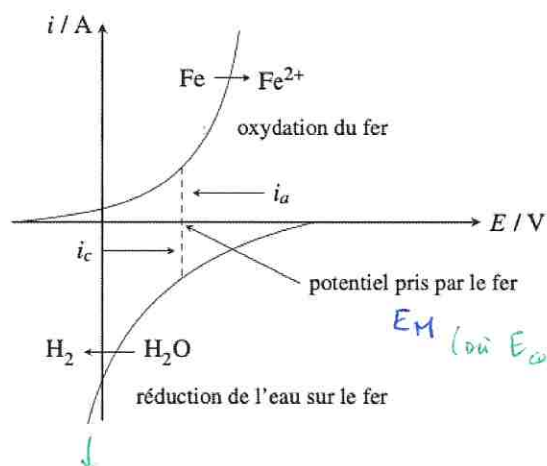
8.2.2 Interprétation

Les zones d'écroutissage se comportent comme une anode (pôle -) avec **oxydation** du fer en ions fer(II) ; les autres zones se comportent comme une cathode avec **réduction** de l'eau solvant.

Les deux réactions mises en jeu sont :



Les électrons émis lors de l'oxydation sont consommés par la réduction du solvant : ainsi le courant anodique i_a est égal en valeur absolue au courant cathodique i_c . On peut interpréter cette expérience par la courbe i - E suivante :



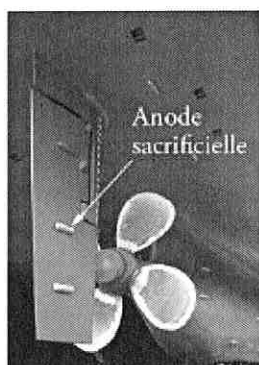
Le potentiel pris par l'électrode étant dû à deux couples d'oxydoréduction, il est appelé **potentiel mixte** et est noté E_M . L'intensité i_a est appelée **intensité de corrosion**.

Le potentiel est le potentiel qui va déterminer cette courbe de réduction. On trouve beaucoup d'exemples.

8.3 Protection de la corrosion

Plusieurs méthodes permettent de protéger un métal de la corrosion :

- **par revêtement** : empêcher le contact direct du métal avec l'environnement par l'application d'une couche protectrice (peinture, film polymère, **passivation**...)
- **par courant imposé** : on impose un courant au métal afin que le point de fonctionnement soit dans le domaine de l'immunité ou de passivité du métal.
- **par anode sacrificielle** : un autre métal s'oxyde à la place du métal qu'on souhaite protéger.



Les courbes i - E permettent d'interpréter le principe de la protection par **anode sacrificielle**. Nous prenons ici l'exemple de la protection du fer en utilisant le zinc comme anode sacrificielle. On estime à près de 40% la part de production industrielle française de zinc destinée à la lutte contre la corrosion.

Nous observons alors l'oxydation du zinc (anode) et la réduction de l'eau sur l'électrode en fer (cathode). Le fer joue le rôle de cathode : il n'est donc pas corrodé. La présence de zinc protège la pièce métallique..

