

[MP – CHIMIE & THERMODYNAMIQUE]

Sommaire

[MP – CHIMIE & THERMODYNAMIQUE].....	1
DIVERS.....	2
THERMOCHIMIE.....	3
1 – FONCTIONS THERMODYNAMIQUES.....	3
2 – DESCRIPTION D'UNE REACTION CHIMIQUE.....	3
3 – EQUILIBRES CHIMIQUES	5
4 – DEPLACEMENT D'UN EQUILIBRE	6
5 – EXEMPLES.....	6
6 – EQUILIBRES ENTRE PHASES LIQUIDE-VAPEUR.....	7
DIFFUSION THERMIQUE	9
1 – DIFFUSION THERMIQUE	9
2 – RAYONNEMENT THERMIQUE	11
3 – BILANS THERMODYNAMIQUES POUR UN ECOULEMENT PERMANENT	12
4 – STATISTIQUE DE BOLTZMANN	12
5 – MACHINES THERMIQUES	13
REACTIONS REDOX.....	14
1 – DIAGRAMMES D'ELLINGHAM.....	14
2 – REACTIONS REDOX EN SOLUTION ACQUEUSE.....	16
3 – DIAGRAMMES POTENTIEL-PH.....	17
4 – ASPECTS CINETIQUES DES REACTIONS REDOX EN SOLUTION.....	18
5 – CORROSION HUMIDE	19
6 – PROTECTION CONTRE LA CORROSION.....	19

Divers

Divers

Tableau d'avancement de la réaction. Pour les réactions $A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(s)}$ et $A_{(s)} \rightleftharpoons C_{(s)} + D_{(g)}$,

$A_{(g)}$	$B_{(g)}$	$C_{(s)}$	$D_{(g)}$	n_{gaz}
n_1	n_2	0	0	$n_1 + n_2$
$-\xi_1$	$-\xi_1$	ξ_1	0	$-2\xi_1$
$-\xi_2$	0	ξ_2	ξ_2	ξ_2
$n_1 - \xi_1 - \xi_2$	$n_2 - \xi_1$	$\xi_1 + \xi_2$	ξ_2	$n_1 + n_2 - 2\xi_1 + \xi_2$

$$\frac{P_A}{n_1 - \xi_1 - \xi_2} = \frac{P_B}{n_2 - \xi_1} = \frac{P_D}{\xi_2} = \frac{P}{n_1 + n_2 - 2\xi_1 + \xi_2} = \frac{RT}{V}$$

Particules grecques

$\alpha = \text{He}^{2+}$ (2 protons et 2 neutrons) $\beta^- = e^-$ $\beta^+ = e^+$ $\gamma = \text{photon}$

Notes de TP

• Verrerie :

- * Qualitative : Bécher, éprouvette à pied, ballon à fond plat, pipette à un trait
 - * Quantitative : Erlenmeyer, burette (1/20 mL erreur), fiole jaugée, pipette à 2 traits (0,5% erreur)
- Ménisque : pour un liquide transparent, utiliser le bas du ménisque. Lorsqu'il est trop opaque, le haut.
Des résultats sont dits cohérents s'ils ne diffèrent entre eux que de 0,05 mL.

• Dosage volumétrique : quelques indicateurs colorés

Héliantine	Rouge 4 Jaune
BBT	Jaune 7 Bleu
Phénolphaléine	Incolore 9 Rose

• Dosage pH métrique

L'électrode de verre permet de mesurer une différence de potentiel qui donne le pH.
La paroi de verre est fine (0,1 mm) et l'électrode contient une solution de pH nul.
Le potentiel de cet électrode est $E = a + b(\text{pH} - \text{pH}_{\text{intérieur}})$. A l'aide d'une autre électrode, on peut mesurer la tension (pile rédox) et en déduire le pH.
Méthode de Gran : on trace $[\text{H}_3\text{O}^+](V + V_0)$ en fonction de V . La droite coupe Ox pour $V = V_e$.
En général, il vaut mieux commencer par calibrer avec la solution pH = 7 (ΔpH) puis l'autre (pH/mV).

• Dosage spectrophotométrique

☒ Connaître la loi de Beer Lambert (Centrale 1999). $\boxed{\text{Absorbance} = \ell \sum \epsilon_i(\lambda) C_i} = -\log T_{\text{transmittance}}$.
(A absorbance, ℓ longueur de la cuve (1 cm), C concentration, $\epsilon_i(\lambda)$ extinction molaire)
Pour mesurer le pK_A avec précision : point isobestique

• Dosage potentiométrique (voltmètre branché sur 2 électrodes ; réactions rédox ; 2 demi piles ou le contraire)

Electrode au calomel saturé : $E = 0,25 \text{ V}$.
S'il faut éviter le contact Ag^+/Cl^- , on peut utiliser un doigt contenant NH_4^+ , NO_3^- avec un bouchon poreux.

• Dosage conductimétrique : utilisation d'un ohmmètre. Courant alternatif pour qu'il n'y ait pas d'électrolyse.

$$1/R = G = k \sigma = k \sum c_i |z_i| \Lambda_i.$$

• Dosage calorimétrique : $\Delta H = 0$. On utilise des thermomètres. On peut modéliser les pertes par la loi de Newton.

Valeur en eau : masse μ d'eau qui aurait la même capacité thermique.

• Autres dosages : par iodométrie (utilisation des propriétés rédox de I_2), argentimétrie (précipitation d'AgCl)

• Si on ne sait pas répondre à une question, se demander s'il pourrait y avoir des problèmes de cinétique.

Diverses énergies de réaction

Energie de liaison	$\Delta_r H^0$ de	$\text{AB}_{(g)} \rightarrow \text{A}_{(g)} + \text{B}_{(g)}$
Energie de formation	$\Delta_r H^0$ de	$\text{A}_{\text{standard réf}} + \text{B}_{\text{standard réf}} \rightarrow \text{AB}_{(\text{autre})}$
Energie de première ionisation	$\Delta_r H^0$ de	$\text{X}_{(g)} \rightarrow \text{X}^+_{(g)} + e^-$.
Affinité électronique	$\Delta_r H^0$ de	$\text{X}^-_{(g)} \rightarrow \text{X}_{(g)} + e^-$.

THERMOCHIMIE

1 – Fonctions thermodynamiques

I Systèmes, X_{mol}

En chimie, un système est un ensemble de produits et de réactifs.
Pour un système homogène, les grandeurs intensives sont uniformes.
Phase = partie homogène d'un système.

Titre molaire (grandeur intensive) : le titre molaire du constituant i dans la phase j est $x_{i,j} = \frac{n_{i,j}}{\sum_k n_{k,j}}$.

(P_j, T_j, (x_{i,j})) constitue un jeu complet de variables intensives pour décrire la phase j.
Grandeurs molaires partielles :

De manière générale, en notant X une grandeur extensive, on note $X_{\text{mol } i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, (n_j)_{j \neq i}}$

De plus, on a : $X(T, P, (n_i)_{i \in i}) = \sum_i n_i X_{\text{mol } i}$. [demo avec λ ; ex : $V_{\text{total}} = \sum n V_{\text{mol}}$]

Souvent, $X_{\text{mol}} = \frac{X_{\text{total}}}{n}$

Pour un corps pur, $V_{\text{mol}} = V/n$ est noté V^*_{mol} .

II Fonctions thermodynamiques

• Energie interne U. $dU = T dS - P dV = C_v dT + \Xi dV$

• Enthalpie H. $dH = T dS + V dP = C_p dT + \Xi dP$

• Entropie S. Interprétation qualitative :

3^e principe de la thermodynamique (ou principe de Nernst) : Pour tout les corps, $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$. S devient ainsi définie de façon absolue. A un état macroscopique donné, il existe une multitude d'états microscopiques correspondants. Leur nombre s'appelle le nombre de complexions, noté W. On a : $S = k \ln W$.

Un système réel évolue vers la situation la plus probable, donc $S \nearrow$. S mesure donc le "désordre" d'un système.

$S \propto$ quantité d'information nécessaire pour décrire le système microscopique.

• Energie libre F. $F = U - TS$

Pour une évolution monotherme, $W \geq \Delta F$.

Si l'évolution est monotherme et isochore, $F \searrow$, et l'équilibre est atteint pour un minimum de F.

• Enthalpie libre G. $G = H - TS = F + PV = U - TS + PV$.

$$\boxed{dG = -S dT + V dP} \text{ (lorsqu'il n'y a pas réaction chimique)}$$

Pour une évolution monotherme et monobare, $W_{\text{autres}} \geq \Delta G$.

Si $W_{\text{autres}} = 0$, $G \searrow$, et l'équilibre est atteint en un minimum de G.

2 – Description d'une réaction chimique

I Notations

Soit la réaction $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$ ou encore : $0 \rightleftharpoons \sum v_i A_i$.

Le degré d'avancement ξ est défini par $\Delta n_{A_i} = \frac{\Delta n_{A_i}}{v_i}$.

II Grandeurs de réaction : $\Delta_r X$

De manière générale, si X est une grandeur extensive, on définit : $\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \sum v_i X_{\text{mol } i}$.

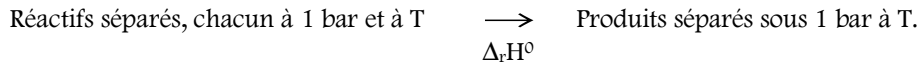
$\Delta_r X$ dépend de ξ , P, T. Par exemple, $\Delta_r G(\xi_{\text{éq}}) = 0$ et $\Delta_r G(\xi_{\text{pas éq}}) \neq 0$.

En général, $\Delta_r S > 0$ si $\Delta_r n_{\text{gaz}} > 0$.

III Etat standard, $\Delta_r X^0$

Par convention, l'état standard d'un corps pur donné est le corps pur (seul) sous une pression $P^0 = 1$ bar.

Si X est une grandeur extensive, on définit $\Delta_r X^0 = \left(\frac{\partial X^0}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum v_i X_{\text{mol } i}^0$ (lorsque les constituants sont dans leur état standard).



$\Delta_r X^0$ ne dépend que de T (indépendant de ξ et de P).

L'expérience ou quelques approximations montrent que $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$. (indépendant de ξ)

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^0$ est indépendant de la température. [vrai si $\Delta T \leq 1000$ K]

Donc lors d'une réaction, on peut considérer que H est affine de ξ .

Lorsque $\Delta_r X$ est indépendant de ξ , $\Delta X = \Delta_r X \Delta \xi$.

Etat standard de référence d'un élément = forme physique la plus stable pour P^0 à la température T.

Ex à 298 K : C_{graphite}, O_{2 gazeux}.

IV Tables thermochimiques, $\Delta_f X^0$

• Enthalpie de formation d'un composé = $\Delta_r H^0$ de la réaction (fictive) de formation du corps considéré à partir des éléments pris dans l'état standard de référence.

Loi de Hess : Pour une réaction, $\Delta_r H^0 = \sum v_i \Delta_f H^0_{A_i}$. [chemin]

Pour connaître $\Delta_f H^0$ à une température donnée, il faut faire des chemins.

Attention : $\forall T, \Delta_f H^0(\text{O}_{2(g)}) = 0$
 $H_{\text{mol}}^0(\text{O}_{2(g)})$ dépend de T

Par convention, $\Delta_f H^0(\text{H}^+)$, $\Delta_f G^0(\text{H}^+)$, $S^0(\text{H}^+)$ et $C_p^0(\text{H}^+)$ sont nuls (pas ceux des autres ions).

Souvent, $\Delta_f H^0 < 0$ (composé plus stable que les composés séparés)

• Entropie : Loi de Hess $\Delta_r S^0 = \sum v_i S^0_{A_i}$.

Pour connaître S^0 à une température donnée, il faut faire des chemins (ou utiliser Kirchhoff)

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r S^0$ est indépendant de la température. On a toujours $S^0 \geq 0$.

Attention : $\forall T, S^0(\text{O}_{2(g)}) = 0$
 $S_{\text{mol}}^0(\text{O}_{2(g)})$ dépend de T.

• Energie interne : $\Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - P^0 \Delta_r V^0$. Si c'est un liquide ou un solide, $\Delta_r V^0 \approx 0$; si c'est un gaz parfait, $PV = nRT$.

• Enthalpie libre : $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$. Ellingham $\Rightarrow G$ affine de T.

Attention, $\Delta_r G^0 \neq \Delta_r H^0 - T S^0$.

Application : température théorique de combustion ou température de flamme.

Hypothèse : la combustion est adiabatique (mais pas isentropique). Chemins... $\Delta H = 0$. Chalumeau...

• Loi de Kirchhoff : $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p \frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p d\Delta_r G^0}{T} = -\Delta_r S^0$

• Relation de Gibbs–Helmholtz : $\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$. [demo chemin]

Donc si on connaît $\Delta_r G^0(T)$, alors on peut connaître $\Delta_r H^0(T)$.

3 – Equilibres chimiques

I Sens d'évolution

Soit une réaction. Hypothèses : il y a équilibre thermique (T uniforme), mécanique (P uniforme) et $P = P_{\text{ext}}$. Par contre, il y a un déséquilibre chimique.

Un système sans évolution chimique est divariant. Paramètres : (P, T), (P, V), (S, T)...

Un système avec une réaction chimique a 3 degrés de liberté. Ex : (P, T, ξ)

Un système ouvert comprenant n constituants a n+2 degrés de liberté. Ex : (P, T, n_1, \dots, n_n).

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

Avec μ_i : potentiel chimique du constituant i

$$\text{On a : } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, (n_j)_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, (n_j)_{j \neq i}} = G_{\text{mol } i} \quad (\text{enthalpie libre molaire partielle du constituant } i).$$

$$\text{On a : } G = \sum n_i \mu_i \text{ et } \Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i.$$

Lors d'une réaction, les identités thermodynamiques s'écrivent :

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i. \quad dH = T dS + V dP + \sum \mu_i dn_i.$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum \mu_i dn_i. \quad d\mu_i = -S_{\text{mol } i} dT + V_{\text{mol } i} dP.$$

2^e principe \Rightarrow Le sens d'évolution est donné par $\sum \mu_i dn_i < 0 \Leftrightarrow \Delta_r G d\xi < 0$. [id_T]

II Affinité

Pour un système avec une réaction, on définit $\mathcal{A} = -\sum \nu_i \mu_i = -\Delta_r G$: affinité de la réaction.

Sens d'évolution donné par : $\mathcal{A} d\xi > 0$. Il y a équilibre $\Leftrightarrow \mathcal{A} = 0 \Leftrightarrow \sum \nu_i \mu_i = 0$.

III Expressions du potentiel chimique

On a toujours : $\mu = \mu^0 + RT \ln a$ avec a : activité

Gaz réel	$a_i = \gamma \frac{P_i}{P^0}$	Gaz parfait	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$	[demo]
Solide ou liquide pur	$a_i = \gamma$	Cas usuel	$a_i = 1$	[demo]
Solution diluée	$a_i = \gamma \frac{c_i}{c^0}$	Solution très diluée	$a_i = \frac{c_i}{c^0}$	[exp]

IV Quotient réactionnel

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln \left(\prod a_i^{\nu_i} \right) = \mathcal{A}^0 - RT \ln Q, \text{ avec } Q = \prod a_i^{\nu_i}. \text{ On a : } d\mathcal{A} = -RT \frac{dQ}{Q}.$$

On définit $K^0 = \exp\left(\frac{\mathcal{A}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$. On a donc $\mathcal{A} = RT \ln\left(\frac{K^0}{Q}\right)$. (\mathcal{A} est la "faim chimique").

⊗ Ne pas dire "K >> 1 donc la réaction a lieu" (X2000)

$$\text{Loi de Van't Hoff : } \frac{d \ln K^0}{dT} = +\frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Il y a équilibre pour $Q = K^0$ (loi d'action de masses, ou loi de Guldberg et Waage), et si $Q < K^0$, $\mathcal{A} > 0$ donc $\xi \nearrow$.

La température d'inversion T d'une réaction est telle que $K^0(T) = 1$.

Les réactions faisant intervenir des solides peuvent ne pas aboutir à un équilibre.

Ex : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Calculs ...

Ex : Equilibre de Boudouard : $\text{C}_{\text{sol}} + \text{CO}_2_{\text{gaz}} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$.

V Réactions simultanées

Soient deux réactions linéairement indépendantes, d'avancements ξ_1 et ξ_2 et d'affinités \mathcal{A}_1 et \mathcal{A}_2 .

On considère les réactions dans l'ordre où elles se produisent, en effectuant des bilans de matière.

Ex : synthèse de H_2 ... calculs

Ex : H_2 réagit avec Fe_3O_4 . Les deux équilibres ne peuvent pas être simultanés.

4 – Déplacement d'un équilibre

I Variance d'un phénomène physicochimique

Il y a équilibre entre phases + équilibres chimiques.

Facteur d'équilibre = paramètre intensif dont la valeur influe sur l'équilibre.

Variance = nombre de degrés de liberté = nombre de facteurs d'équilibres que l'on peut faire varier de façon indépendante = nombre de paramètres – nombre de relations

Règle de Gibbs : soit un système qui comporte c constituants répartis en ϕ phases. Soit r le nombre d'équilibres chimiques linéairement indépendants.

$$\text{Alors : } \boxed{v = c + 2 - r - \phi} \quad [\sim \text{demo}]$$

⊗ Ne pas oublier qu'elle ne s'applique qu'à des paramètres intensifs. (X2000)

Rems :

- * Il faut remplacer 2 par 1 si la pression n'est pas un facteur d'équilibre.
- * Puisque les solides ne se mélangent pas au niveau microscopique, solide correspond une phase distincte.
- * Ne pas compter les équilibres physiques, du genre $A_{(l)} \rightleftharpoons A_{(v)}$.
- * $A_{(l)}$ et $A_{(v)}$ constituent un même constituant.
- * $v = 0$ signifie que si l'équilibre a lieu, tous les paramètres intensifs sont fixés.

II Déplacement de l'équilibre lié à une variation de pression.

On part d'un état initial d'équilibre. On modifie P en gardant T et ξ constants.

Alors : pour $P \nearrow$ et $\Delta_r V > 0$, $\xi \searrow$. [$d\Delta_r G = \Delta_r V dP$ à partir de Id_G]

(loi de modération de Le Chatelier)

En pratique : une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse. En effet, $\Delta_r V \approx \Delta_r n_{\text{gaz}} RT/P$.

III Influence d'une variation de la température

On part d'un état initial d'équilibre. On modifie T en gardant P et ξ constants.

Alors : pour $T \nearrow$ et $\Delta_r H > 0$, $\xi \nearrow$. [Van't Hoff] (loi de modération)

A partir d'un état d'équilibre, si on augmente T , alors l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction endothermique.

Ex : $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ (étude des problèmes de cinétique)

IV Déplacement de l'équilibre par adjonction d'un constituant

- Solide ou liquide : pas d'influence.
- Gaz ajouté à volume constant : Pour $P_i \nearrow$ et $v_i > 0$, $\xi \searrow$. [Expression de Q] (loi de modération)
- Gaz ajouté à pression constante : on ne peut rien dire a priori. Les 2 sens sont possibles.

V Ajout d'un gaz inerte

• Ajout à volume constant, et modélisation par gaz parfaits : Q est indépendant de P ($P_i = n_i RT/V$)

L'équilibre n'est pas modifié.

• Ajout à pression constante. [2 raisonnements] Ajouter un gaz inerte à pression constante \Leftrightarrow Diminuer la pression.

Si la quantité de gaz inerte \nearrow à P et T constants, il y a déplacement dans le sens de production de gaz.

(modération de $P_{\text{constituants actif}}$)

⊗ Il faut absolument connaître ces résultats et savoir les redémontrer (X2000).

5 – Exemples

- Dissociation du calcaire : $CaCO_3 \rightleftharpoons CO_2 + CaO$
- Métallurgie du Fer : domaines d'existence de Fe_3O_4 , FeO , Fe
- Combustion du carbone : domaines de prédominance.

6 – Equilibres entre phases liquide-vapeur

I Corps pur : constituant unique

On considère : $A_{(l)} \rightleftharpoons A_{(v)}$. $v = 1 + 2 - 2 - 0 = 1$.

☒ Un corps pur sous deux phases est donc un système monovariant. (Centrale2000)

Si T est fixée, alors $P_{eq} = P_{sat}(T)$: pression de vapeur saturante.

Si P est fixée, alors $T_{eq} = T_{eb}(P)$: température d'ébullition.

• **1^e méthode** : approximation gaz parfaits. A l'équilibre, $K^0 = P_{sat}/P^0$.

Van't Hoff $\Rightarrow \frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{T V_{mol\ gaz}} = \frac{L_v}{T V_{mol\ gaz}}$ (on pose $L_v = \Delta_r H^0$: chaleur latente de vaporisation)

Ex : pour l'eau, on définit le taux d'humidité de l'air : $P_{H_2O}/P_{sat}(T)$. Explication de la buée.

Pour bien faire évaporer, il faut ventiler. Distinction évaporation/ébullition :

	Evaporation	Ebullition
Pression	$P_{H_2O} < P_{sat}(T) < P_{atm}$	$P_{atm} = P_{sat}(T)$
Partie de l'eau qui subit la transformation	Partie superficielle	Tout le volume
Rapidité	Faible	Grande

• **2^e méthode** : pas d'approximation. Raisonnements dans un diagramme P, T donnent la relation de Clapeyron :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{L_v}{T (V_{mol\ gaz} - V_{mol\ liq})}$$

En effet, le long d'une courbe $P_{sat}(T)$, $\mu_{liq} = \mu_{vap}$.

Ex : pour l'eau, approximation de Dupré : $P_{sat} = (\theta/100)^4 \text{ atm}$. Calcul de $L_{v\ mol}$.

Rem : $P_{sat}(T) \nearrow$ et $T_{eb}(P) \nearrow$.

II Equilibre liquide-vapeur d'un système binaire avec des liquides totalement miscibles

• Paramètres : P, T, x_{2v} , x_{2l} . Variance : 2.

Ebullition d'un corps pur : sur un diagramme T(t), on a [pente a, pente 0, pente > a].

Ebullition d'un mélange eau + éthanol (P fixée) : [pente a, pente $\in]0, a[$, pente > a].

(Déf) **Solution idéale** : $a_{1l} = x_{1l}$. [cohérent pour $x = 1$]

Rem : alors que le modèle du gaz parfait s'applique à beaucoup de gaz, la solution idéale est rare en pratique.

Rem : si $1 - x_{1l} \ll 1$, alors $a_{1l} \approx x_{1l}$ pour une solution non idéale (loi empirique).

Solution non idéale : $\sum n_i dX_{mol\ i} = \frac{\partial X}{\partial P} \Big|_{T, (n_i)} dP + \frac{\partial X}{\partial T} \Big|_{P, (n_i)} dT$ [$dX = \dots = d(\sum n_i X_i)$]

Ex : si X est le volume, ce sont les coefficients thermoélastiques.

Relation de Gibbs-Duhem : $\sum n_i d\mu_i = 0$, pour une transformation isobare et isotherme.

Pour P et T constantes, on a donc $n_1 dV_{mol\ 1} + n_2 dV_{mol\ 2} = 0$. [cohérent avec la solution idéale ; X = V]

Pour P et T constantes, on a donc $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$. [cohérent avec la solution idéale ; X = G]

Cela donne une relation sur les activités : $n_1 \frac{da_1}{a_1} + n_2 \frac{da_2}{a_2} = 0$ pour une solution non idéale.

• **Loi de Raoult** : Si le système est idéal, $P_2 = x_{2l} \cdot P_2^*(T)$. * renvoie à l'équilibre des corps pur. $P_2^*(T) = P_{2\ sat}(T)$.

☒ Cette relation n'est pas explicitement au programme. Si on l'utilise, il faut savoir la redémontrer. (Centrale1999)

• Diagrammes isobares et isotropes :

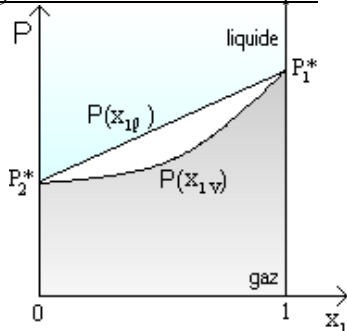


Diagramme isotherme d'une solution idéale
Le gaz est considéré comme parfait

On a : $x_{1l} = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*}$ et $x_{1v} = \frac{P_1^*(P - P_2^*)}{P(P_1^* - P_2^*)}$.

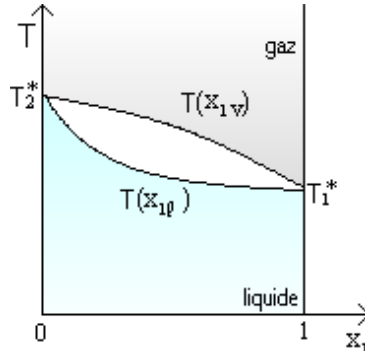


Diagramme isobare pour un mélange idéal ou réel

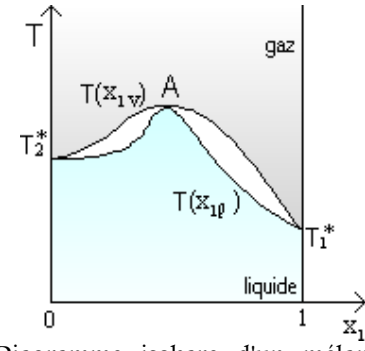


Diagramme isobare d'un mélange réel qui présente un azéotrope.

⊗ Ne pas confondre diagramme isotherme et diagramme isobare. (X2000)
Constituant le plus volatil : P_1^* est maximum, T_1^* minimum.

Le tracé $T(x_{1v})$ est appelé courbe de rosée et x_{1l} est appelé courbe d'ébullition.

Le titre global x_1 est tel que $x_1 \in [x_{1v}, x_{1l}]$. ⚠ Attention, $x_{1l} + x_{1v} \neq 1$ (dans le cas général). Par contre, $x_{1l} + x_{2l} = 1$.
Quelques tracés T en fonction du temps si on chauffe un mélange...

Azéotrope = extrémum (min ou max) simultanée des 2 courbes qui est aussi un point de contact.

Rem : en fait, extrémum \Leftrightarrow contact.

Si le mélange a la composition de l'azéotrope, il se comporte comme un corps pur. Un mélange avec azéotrope se comporte non pas comme mélange 1 – 2 mais comme un mélange 1 – azéotrope ou 2 – azéotrope.

• Séparation par distillation : on exploite le fait que les premières gouttes qui s'évaporent sont très riches en alcool.
Distillation fractionnée : on récupère le liquide distillé pour le distiller. Comme une suite définie par une relation de récurrence qui se balade dans le diagramme, on purifie un alcool. On n'obtiendra jamais un liquide pur
Colonne de distillation (ou colonne à plateaux).

Dans le cas d'un mélange avec azéotrope, la limite de distillation est l'azéotrope.

• Règle des moments : Dans le diagramme isobare, pour une température donnée T , $x_v = \frac{BC}{AC}$ et $x_l = \frac{AB}{BC}$ en plaçant A B C de gauche à droite. ⊗ Il faut savoir le redémontrer (X1999).

demo : $n_{1l} = x_{1l} n_l$ et $n_{1v} = x_{1v} n_v \Rightarrow n_1 = x_{1l} n_l + x_{1v} n_v \Rightarrow x_1 = x_{1l} x_l + x_{1v} (1 - x_l) \Rightarrow x_l =$ formule cherchée.

III Mélange binaire de 2 liquides non miscibles

• Variance 1. Donc si la pression est fixée, il y a un seul point d'équilibre. Soit $T_1^* = T_{éb 1}(P)$ et $T_2^* = T_{éb 2}(P)$

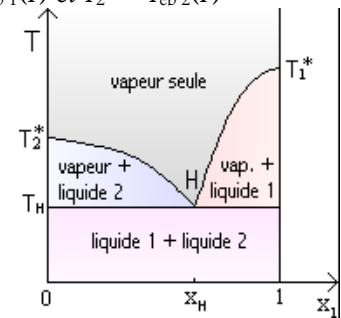
Ce point d'équilibre (liquide 1 + liquide 2 + vapeur) est appelé hétéroazéotrope H.

En ce point, $P_1 = x_H P = P_1^*(T_H)$ et $P_2 = (1 - x_H) P = P_2^*(T_H)$.

On a donc $P = P_1^*(T_H) + P_2^*(T_H)$ et $\frac{x_H}{1 - x_H} = \frac{P_1^*(T_H)}{P_2^*(T_H)}$.

De plus, $T_H = T_{éb 1}(x_H P) = T_{éb 2}((1 - x_H)P) \leq \text{Min}(T_1^*, T_2^*)$ car $T_{éb}(P) \nearrow$.

Description d'un trajet dans ce diagramme... Tracé de T en fonction du temps.



• Hydrodistillation ou "entraînement à la vapeur" = procédé permettant de distiller un liquide A non miscible avec l'eau dans une solution où il est beaucoup plus volatil que tous les autres. On a juste besoin d'atteindre T_H ; le gaz qui s'échappe est pratiquement dans les conditions H. Intérêt : T est plus faible que pour une distillation (si A fragile).

Si H est près de $x_{à extraire} = 1$, c'est donc mieux.

• Attention, ne pas confondre titre massique w et titre molaire x .

$w = \frac{x}{x \left(1 - \frac{M_{H_2O}}{M_A} \right) + \frac{M_{H_2O}}{M_A}}$ [d]

• Loi de Raoult pour l'ébulliométrie (HP) : méthode de mesure de masse molaire. Dans une solution, on suppose que A et B sont miscibles (à vérifier), avec A majoritaire (solvant) et B minoritaire (soluté). Soit x le titre molaire en B ($x \ll 1$). On suppose B très peu volatil (donc $P_B \ll P_A$). On note $T_{éb}$ la température d'ébullition du mélange à $P = P_A = 1$ bar. Alors $T_{éb} = T_A^* + \frac{R T_A^{*2}}{L_{VA}} x$. [$\mu_{Al} = \mu_{Av}$ à $T_{éb}$] [$x \ll 1 \Rightarrow T_{éb} \approx T_A$ donc linéarise GH]

On mesure $T_{éb}$, on calcule x , on mesure la masse de B puis on calcule M_B .

DIFFUSION THERMIQUE

1 – Diffusion thermique

I Mécanismes de transferts thermiques

- Conduction = transfert d'énergie thermique de proche en proche sans transfert de matière.
Ex : métal chauffé
- Convection = transfert d'énergie thermique associée à un transfert de matière (très important pour les fluides peu visqueux, comme l'air ou l'eau). Ex : convecteur
- Rayonnement = transfert d'énergie thermique associée à des ondes électromagnétiques.
Ex : braises ou radiateur

II Flux thermique

Flux Φ = puissance (pour les thermodynamiciens).

Pour la conduction, on définit un vecteur densité de courant thermique, \vec{j}_Q ou \vec{j}_{th} , ou flux surfacique ($W m^{-2}$).

$$\text{On a par définition, } \boxed{\Phi_{\Sigma} = \iint_{\Sigma} \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}}. \quad (\text{analogue à } \vec{j}_{\text{électrique}})$$

II Modèle linéaire de conduction thermique : loi de Fourier

Conduction \leftrightarrow Inhomogénéité de la température.

Loi de Fourier : $\boxed{\vec{j}_{th} = -K \text{ grad } T}$. (analogue à la loi d'Ohm)

Analogies électricité \leftrightarrow diffusion thermique :

	Électricité	Diffusion thermique	
Densité de courant	\vec{j}	\vec{j}_{th}	Densité de courant thermique
Conductivité	σ	K	Conductivité thermique
Potentiel	V	T	Température
Intensité	I	Φ	Flux
Résistance	R	R_{th}	Résistance thermique

En pratique, K est de 1 pour les matériaux ordinaires, 100 pour les métaux et 10^{-3} pour les isolants.

III Equations de la diffusion thermique (équation de la chaleur)

Bilan de puissance \rightarrow équation de conservation d'énergie :

$$\text{Eq. de conservation de l'énergie : } \boxed{\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_{th} - \sigma = 0} \quad \text{avec hypothèses } \{ \text{matière fixe ; } \rho c \text{ constant } \}.$$

où ρ : masse volumique
 c : capacité thermique massique
 σ : puissance volumique des sources internes

$$\text{Equation de la chaleur : sans sources, } \boxed{D \Delta T = \frac{\partial T}{\partial t}} \text{ avec } \boxed{D = \frac{K}{\rho c}} : \text{coefficient de diffusion, ou diffusibilité.}$$

(comparaison avec l'équation de D'Alembert, histoire de sens de la flèche temps, réversibilité)
 (autre démo pas propre de l'équation, à une dimension)
 (D est en $m^2 s^{-1}$)

IV Solution permanente de l'équation de diffusion

- On suppose K , σ , ρc constants. La solution permanente T_{∞} vérifie : $K \Delta T_{\infty} + \sigma = 0$ et des conditions limites.
Ex : Système à une dimension, sans source. T_{∞} est affine. Le flux thermique $\Phi(x)$ est uniforme.

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \frac{KS}{\ell} (T_1 - T_2) = G_{th} (T_1 - T_2) \text{ avec } G_{th} : \text{conductance thermique. On définit } R_{th} = 1/G_{th}.$$

Analogies avec l'électronique. Les lois électriques marchent aussi (résistances en parallèle, en série...)

Ex : boule de rayon R où $T(R) = T_1$ imposé. Alors $T_{\infty} = T_1$.

[considérations : en régime permanent, $\Phi(r)$ est indépendant de r (sinon, accumulation d'énergie) ; $\Phi(0)$]

Ex : boule de rayon R avec T(R) imposé et σ uniforme. $\left[\text{bilan thermique} \Rightarrow T(r) - T(R) = \frac{\sigma}{6K} (R^2 - r^2) \right]$.

- Conditions limites imposées par des échanges convecto-diffusifs à la surface.

Loi de Newton : Approximation convenable, $\left[j_{th A \rightarrow B} = h (T_A - T_B) \right]$.

h : coefficient d'échange convecto-diffusif, ou coefficient d'échange surfacique.
 $h \approx 1 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ pour l'air au repos, $h \approx 10 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ pour l'air bien ventilé

V Régime transitoire

On prend le cas $\sigma = 0$. Petit exemple.

Théorème : dans une équation différentielle où tous les coefficients sont égaux à un, toutes les grandeurs caractéristiques sont 1. D'où :

$$\boxed{t \propto \frac{a^2}{D}} \quad \text{avec } a : \text{grandeur caractéristique} \quad (\text{ou analyse dimensionnelle ; AN : } 3h)$$

* Calcul exact dans le cas sinusoïdal...

* Calcul exact dans le cas d'une gaussienne...

* Utilisation de la fonction d'erreur : $\text{erf}(X) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^X e^{-u^2} du$. Soit $\theta(x, t) = \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$.

$\theta(x, t)$ est solution de l'équation de la chaleur. Ca correspond à un échelon qui est adouci. Applications :

- Milieu semi-infini chauffé.
- Roti au four. Raisonement correct que pour $a^2 \gg 4Dt$.

* Utilisation des séries de Fourier. Même exemple (roti).

Rem : si une solution vérifie l'équation de la chaleur, les conditions initiales et les conditions limites, c'est la bonne.
 (principe d'unicité de la solution simple)

VI Ondes de température

Soit un milieu semi infini. On impose $T(0, t) = T_0 + \theta_0 \cos(\omega t)$. Comment se propage la température ?

Relation de dispersion : $D k^2 = -i \omega$.

Il y a propagation et atténuation. La vitesse de phase est $v_\phi = \frac{\omega}{\text{Re}(k)} = \sqrt{2 D \omega}$. On pose $\delta = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} = \sqrt{\frac{2K}{\rho c \omega}}$.

Si $T(0, t)$ ressemble à une gaussienne de durée τ , sa transformée de Fourier $f(\omega)$ ressemblera aussi à une gaussienne de durée $1/\tau$... $f(\omega, x) \searrow$ avec x sauf pour $\omega = 0$.

2 – Rayonnement thermique

I Définitions

- Flux surfacique $\varphi = d\Phi/dS$.
- Flux surfacique spectral φ_ν : tel que pour un intervalle de fréquences $d\nu$, $d\varphi = \varphi_\nu d\nu$.

On a $\varphi = \int_{\mathbb{R}^+} \varphi_\nu(\nu) d\nu$. De même pour φ_λ . Ils sont liés par la formule $\varphi_\lambda(\lambda) = \varphi_\nu\left(\frac{c}{\lambda}\right) \frac{v^2}{c}$.

- Interaction par la matière : $\Phi_{\text{incident}} = \Phi_{\text{absorbé}} + \Phi_{\text{réfléchi}} + \Phi_{\text{transmis}}$. [comme dans PoV]

Le corps peut émettre un rayonnement : $\Phi_{\text{émis}}$. Un corps est dit opaque si $\Phi_{\text{transmis}} = 0$.

Flux radiatif = flux total sortant du corps. On a $\Phi_{\text{radiatif}} = -\Phi_{\text{incident}} + \Phi_{\text{transmis}} + \Phi_{\text{réfléchi}} + \Phi_{\text{émis}} = \Phi_{\text{émis}} - \Phi_{\text{absorbé}}$.

II Rayonnement thermique d'équilibre (RTE)

Soit une enceinte fermée dont les parois sont à la température T fixée.

Si l'enceinte est remplie d'un gaz, on connaît ses caractéristiques...

Si on considère les photons qu'elle contient, les propriétés du "gaz de photons" sont déterminées par la température.

Soit U l'énergie totale, u l'énergie volumique et u_ν la densité volumique spectrale d'énergie.

Relation de Planck : $u_\nu(\nu) = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h \nu}{k T}\right) - 1}$, avec $h \approx 6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s. constante de Planck

Le rayonnement thermique est isotrope.

Expressions du flux spectral hémisphérique traversant δS : le flux arrivant sur δS dans un angle solide $d\Omega$ est

proportionnel à $d\Omega$. On a : $d\varphi_\nu = \frac{d\Omega}{4\pi} u_\nu(\nu)_{\text{total}} \cos \theta$, et $\varphi_\nu(\nu) = \frac{2 \pi h \nu^3}{c^2 \left(\exp\left(\frac{h \nu}{k T}\right) - 1\right)}$. On peut avoir ces résultats avec λ .

$\varphi_\lambda(\lambda)$ est maximal pour $\lambda = \lambda_m$ avec $\lambda_m T = c^{te} \approx 3 \cdot 10^3 \mu\text{m K}$ Loi de Wien, ou loi de déplacement de Wien
(pour s'en souvenir : sur le soleil, 6000 K et 0,5 μ)

Flux surfacique hémisphérique total (sommé en fréquence) : $\varphi = \sigma T^4$. Loi de Stephan

Avec $\sigma \approx 6 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$.

⚡ Ce n'est pas le même σ que pour la diffusion.

III Modèle du corps noir

- Un corps noir est un corps parfaitement absorbant ($\Phi_{\text{réfléchi}} = \Phi_{\text{transmis}} = 0$) et tel que le rayonnement émis par un élément de surface en équilibre thermique local est identique au rayonnement thermique d'équilibre.

Equilibre thermique local : il peut y avoir déséquilibre globalement.

Emitance = flux émis par unité de surface : $M = \sigma T^4 = \text{flux hémisphérique d'un RTE}$.

Emitance spectrale : M_ν , tel que $dM = M_\nu d\nu$. Elle est donnée par la loi de Planck.

- Réalisation d'un corps noir presque rigoureux : four chauffé à T avec un orifice de section s faible. L'orifice rayonne comme un corps noir de surface s. Réalisation approchée : un objet chauffé à l'équilibre thermique.

⚡ Rem : Le rayonnement émis par un corps noir n'est pas un RTE.

- le rayonnement n'est pas isotrope (si on est très loin, il n'est que suivant \vec{e}_r)

- φ n'est pas uniforme, il diminue quand on s'éloigne du corps noir.

Mais la répartition spectrale du RTE est conservée.

Rem : 98% du flux est rayonné dans l'intervalle spectral $[0,5 \lambda_m ; 8 \lambda_m]$. Ex : lampe à incandescence (3500K)

- Flux total rayonné par un corps noir convexe de surface S : $\Phi_e = S \sigma T^4$.

Rayonnement à grande distance par un corps noir sphérique de surface S : $\varphi(r) = \frac{\sigma T^4 S}{4 \pi r^2}$ (conservation de Φ)

⚡ Ca ne s'applique qu'à une section normale. AN pour le Soleil et la Terre : $\varphi = 1,3 \text{ kW m}^{-2}$.

- Bilan thermique pour un corps noir convexe soumis à un RTE : $\Phi_{\text{radiatif}} = S \sigma (T^4 - T_0^4) = C \frac{dT}{t}$.

- Corps noir à la température T dans une cavité isotherme (qui est un corps noir aussi) à la température T_0 .

- Le rayonnement émis par la paroi ne dépend que de T_0 (car corps noir)

- Si par exemple $T = T_0$, la cavité est en équilibre thermique à la température T_0 , et il y a un RTE à T_0 .

⇒ Même si $T \neq T_0$, le rayonnement reçu par le corps noir central est un RTE à T_0 .

- Comparaison convection / rayonnement : Si $\Delta T \gg T_0$, rayonnement \gg convection ; sinon ils sont équivalents.

- Principe des serres... Gelées blanches...

3 – Bilans thermodynamiques pour un écoulement permanent

I Définition

Soit un fluide qui s'écoule dans un tuyau. On considère l'écoulement unidimensionnel : $\vec{v}_{\text{écoulement}} = v(x) \vec{e}_x$.

Permanent $\Rightarrow \vec{v}$ (un point fixe dans le référentiel de la canalisation) = \vec{c}^{te} .

et non \vec{v} (une particule de fluide) = \vec{c}^{te} .

Débit de masse = masse de fluide qui traverse une section par unité de temps.

Écoulement permanent $\Rightarrow D_m$ constant et uniforme. [demo accum]

En fait, $D_m = \rho S v$.

Système fermé = ensemble matériel invariable. Il a une masse constante.

Système ouvert = volume fixe par rapport à l'observateur.

II Bilan d'enthalpie pour un écoulement permanent

• On considère un système fermé constitué de fluide. Alors $D_m \left(\Delta h + \frac{1}{2} \Delta(v^2) + g \Delta z \right) = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{\text{th}}$

Ou encore : $\Delta h + \frac{1}{2} \Delta(v^2) + g \Delta z = w_u + q$.

w_u : travail cédé à l'unité de masse de fluide
 q : chaleur cédée à l'unité de masse de fluide

Sauf pour les tuyères et assimilés, on pourra négliger la variation d'énergie cinétique.

Sauf pour les pompes élévatrices et assimilés, on pourra négliger la variation d'énergie potentielle.

On peut établir des relations analogues lorsqu'il y a plusieurs entrées ou sorties.

• Applications :

- échangeur thermique. Une résistance chauffe un fluide... Bilan sur le système global + bilan sur dx.
- tuyère. Détente adiabatique réversible (\rightarrow rapide mais pas trop).
- détente de Joule – Thompson. Isenthalpique.
- détente de Joule – Gay-Lussac. Isoénergétique.
- compresseur. Compression adiabatique et réversible localement. Le travail massique de transvasement est

le travail minimum à fournir au fluide pour le compresser (qui correspond à une compression réversible). $w_T = \int \frac{dP}{\rho}$.

$w_{T \text{ isotherme}} < w_{T \text{ isentropique}}$ mais la transformation isotherme doit être accompagnée d'un échange de chaleur.

4 – Statistique de Boltzmann

Loi de Boltzmann, valable à l'équilibre thermique :

- ensemble discontinu d'états : la probabilité d'un état i d'énergie ε est $\mathcal{P}_i = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$.
- ensemble continu d'états : la relation devient $d\mathcal{P} = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) dx dy dz dv_x dv_y dv_z$.

Dans les deux cas, A est une constante telle que $\sum \mathcal{P} = 1$.

5 – Machines thermiques

I Analyse théorique

Machine = système qui effectue des cycles.

Source = système de température constante.

Moteur : $W < 0$ Récepteur : $W > 0$.

- Machine monotherme : il ne peut pas s'agir d'un moteur. (2^e principe).

⚡ Rem : chauffer une barre de fer qui se dilate ; on peut récupérer de l'énergie, mais ce n'est pas un cycle.

- Machines dithermes : $\Delta S = 0 \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$. Inégalité de Clausius et $\Delta U = 0 = W + Q_1 + Q_2$.

* moteur : rendement $\rho = -\frac{W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$

* machine ditherme réversible : infiniment lente (moteur de Carnot ou frigo de Carnot)

Représentation en diagramme (P, V) → coussin ; ou (T, S) → carré.

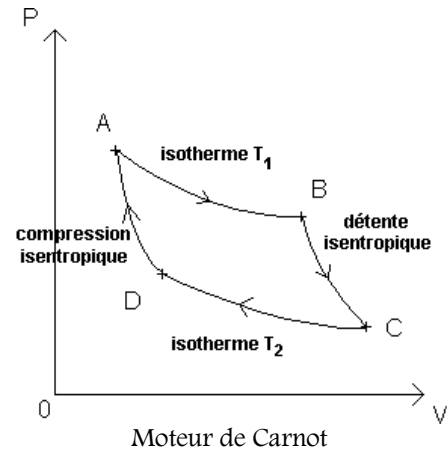
Dans les deux cas, $|W|$ = aire du cycle et

c'est un moteur ⇔ sens des aiguilles d'une montre.

* machines frigorifiques. Efficacité : $\eta = \frac{Q_2}{W} < \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}$.

(rem : caractère inaccessible de 0 K)

* pompe à chaleur. Efficacité : $\varepsilon = -\frac{Q_1}{W} < \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}}$



II Etude de cycles particuliers

- Cycles relatifs à un système fermé évoluant en bloc : le cycle de Beau de Rochas (moteur à essence). Bilans avec U. Description du moteur à 4 temps. On a $P_1 = P_{atm}$.

* Pour l'explosion, il y a une modification chimique et en particulier, n varie. Mais le constituant majoritaire étant N₂, inerte, on applique le modèle : remplacer la réaction chimique interne par un apport de chaleur Q_{BC} à un système chimiquement invariable.

Rendement : $\rho = \frac{|W|}{Q_{BC}}$.

On a : $W = W_{AB} + W_{BC} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} = -\Delta U_{BC} - \Delta U_{DA} = -Q_{BC} - \Delta U_{DA}$.

$\rho = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B} = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}}$ (équations d'isentropiques)

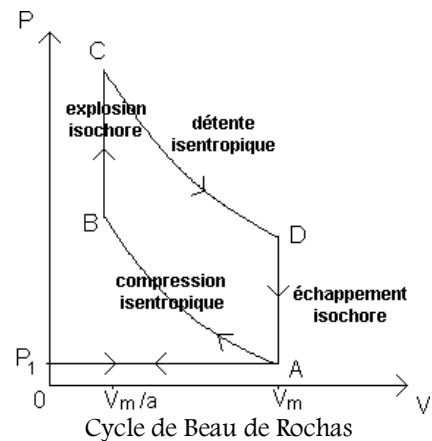
On peut imaginer que la transformation DA est un refroidissement isochore (pour le calcul de ρ).

Mais en pratique, T_B est limitée par la température d'ignition spontanée, et a ne dépasse jamais 9.

* Il y a irréversibilité car le gaz d'échappement est à $P > P_{atm}$ et à cause de la combustion. Cela peut se voir sur le rendement : $\rho < 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}$.

* Tracé du diagramme (T, S) : ressemble au symétrique du (P, V) par rapport à une verticale.

- Ecoulement permanent. Bilans avec H : climatiseur à air. Idem



REACTIONS REDOX

1 – Diagrammes d'Ellingham

I Réactions rédox

• Oxydation = augmentation du no = perte d'électron.

Réduction = diminution du no = gain d'électron.

(ambiguïté si la liaison est covalente)

Degré d'oxydation = Nombre d'oxydation, défini par :

• pour un ion, c'est la charge. Ex : $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$

• pour une molécule ou un ion polyatomique, on attribue le doublet d'électron à l'élément le plus

électronégatif. $\sum \text{no} = \text{charge}$.

Dans les cas usuels, $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$ et $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$. (sauf peroxydes et hydrures, Cf. cours de sup)

• Équilibrage d'une réaction :

• en solution aqueuse, on peut écrire les 2 demi-réactions.

• en phase gazeuse, on devine ou on raisonne sur les no. (⊗ ne pas utiliser d' H^+ (X1999))

Ex : $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{8}{3} \text{Al} \rightleftharpoons 3 \text{Fe} + \frac{4}{3} \text{Al}_2\text{O}_3$. Lors de cette réaction, $\text{no}(\text{Fe})$ passe de $\frac{\text{VIII}}{\text{III}}$ à 0.

II Construction d'un diagramme d'Ellingham

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T.

Diagramme d'Ellingham d'un composé X = diagramme $\Delta_r G^\circ(T)$ pour la réaction $\frac{m}{n} \text{X} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{n} \text{M}_m\text{O}_m$.

Rem : selon les sujets, on peut trouver d'autres conventions. Par exemple, sans le $\frac{1}{2}$ devant O_2 , ou \mathcal{A}° au lieu de $\Delta_r G^\circ$.

Il s'agit d'un segment : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

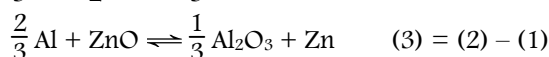
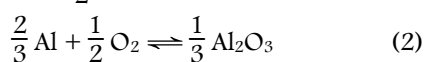
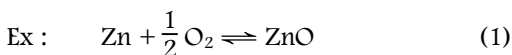
* Métal solide, oxyde solide. Alors $\Delta_r S^\circ < 0$; pente positive.

* Métal liquide, oxyde solide. A la température T_{fusion} , $\Delta_{\text{fusion}} G^\circ = 0 \Rightarrow G^\circ(\text{X}_{\text{solide}}) = G^\circ(\text{X}_{\text{liquide}}) \Rightarrow$ continuité.

$S^\circ_{\text{liq}} \gtrsim S^\circ_{\text{solide}} \Rightarrow$ segment plus incliné. AN : de 10%. Pas visible.

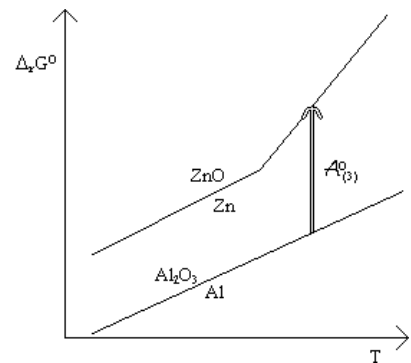
* Métal vapeur, oxyde solide. Continuité pour la même raison. Par contre, doublement de pente.

III Première utilisation : déterminer un $\Delta_r G^\circ$ ou un \mathcal{A}°



En superposant les diagrammes d'Ellingham relatifs à (1) et (2), la mesure algébrique du segment donne \mathcal{A}° de (3).

Ici, $Q_3 = 1$ donc $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ$. Donc ici, la réaction est toujours totale dans le sens de production de Zn.



IV Signification des domaines du plan

* $\frac{2}{3} \text{Al} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3$. On a : $\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ - \frac{RT}{2} \ln\left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}}\right)$ car Al et Al_2O_3 sont solides.

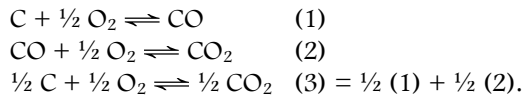
Si $\frac{RT}{2} \ln\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right) > \Delta_r G^\circ$, la réaction a lieu dans le sens de disparition de Zn.

Si $\frac{RT}{2} \ln\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right) < \Delta_r G^\circ$, la réaction a lieu dans le sens d'apparition de Zn.

S'il y a égalité, il y a équilibre. Ce sont des domaines d'existence.

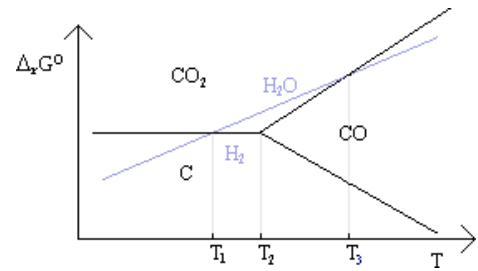
Ainsi, on voit sur le diagramme du III que (Al, ZnO) était instable.

* Cas de l'élément carbone :



Etude de la faisabilité de la réduction de H₂O par C :

Réduction par C après T₁.
 Réduction par CO entre T₂ et T₃.



V Température de corrosion de pression de corrosion

• On se fixe P_{O₂}. On trace sur le diagramme la droite passant par O de pente $\frac{R}{2} \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)$ [J ≠ kJ].

⊗ Quand on trace Δ_rG°, on superpose $\frac{R}{n} \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)$. [ENSI 2001]

La température de corrosion est la température en dessous de laquelle le métal est oxydé. C'est l'intersection de cette droite avec le diagramme d'Ellingham du métal.

Pour P_{O₂} = P_{O₂}atm = 0,2 bar, on ne peut l'atteindre que dans le cas du cuivre.

• On se fixe T₀.

La pression de corrosion est la pression en dioxygène d'équilibre métal-oxyde pour la température donnée.

Ex : Pour Zn, à 300K, P_{cor} = 10⁻¹⁰⁰ bar ! Pas de sens. C'est simplement impossible d'avoir l'équilibre.

VI Applications à la métallurgie

• Fabrication du cuivre...

• **Métallurgie du zinc par voie sèche**, ou voie thermique 20% (# électrométallurgie 80%)

* Extraction du minerai : blende ZnS (Cf. cours cristallo.) 20% en ZnS.

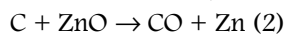
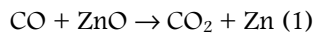
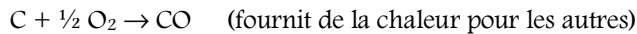
* Concentration : on le brise en billes ~ 1 mm ; on les met en contact avec des agents moussants.

ZnS flotte et de la gangue coule au fond → 60% en ZnS.

* Grillage : $\text{ZnS} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$, à 700 K. On récupère ZnO + gangue = calcine.

* Réduction par C et CO dans un haut-fourneau à 1000 K.

On met dedans un "fondant", liquide destiné à homogénéiser pour améliorer la cinétique, et du "coke" (charbon).



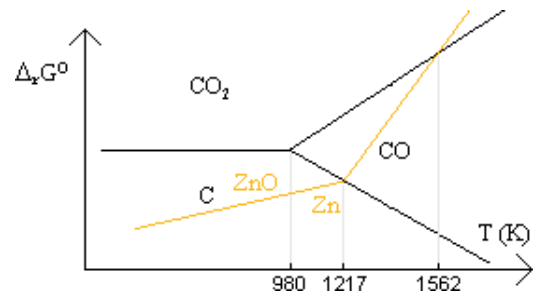
Mais la cinétique de (2) est bien plus mauvaise que (1) car les contacts des particules s'effectuent plus souvent lorsqu'elles sont gazeuses. Donc c'est la réaction (1) qui produit du zinc. (à vérifier)

Rem : ces réactions ont bien lieu à 1000 K : c'est pourquoi ici, il ne s'agit pas de domaines d'existence.

On récupère en haut le gaz (contient entre autres Zn) en bas le "laitier" (contient entre autres du plomb).

* Liquéfaction à l'aide de gouttelettes de plomb liquide. 98% du liquide obtenu est du Zn liquide.

* Raffinage : distillation.



2 – Réactions rédox en solution aqueuse

I Réaction par l'intermédiaire d'une pile

Conventions : Cathode → Réduction
Anode → Oxydation (ATTENTION nouvelles conventions, cela ne dépend plus de +/-)

En fonctionnement réversible ($I = 0$), $U = E_{\text{total}}$. Bilan à la pile $\Rightarrow E_{\text{total}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$,

$$\text{avec } E_{\text{électrode}} = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}} = \frac{A}{n\mathcal{F}} = \frac{\mu_{\text{ox}} - \mu_{\text{red}}}{n\mathcal{F}}. \quad (\text{c'est le } \Delta_r G \text{ de : } \text{ox} + n e^- \rightarrow \text{red})$$

$\Delta_r G$: enthalpie libre molaire de la réaction : $\text{ox} + n e^- \rightarrow \text{red}$ (en faisant abstraction des électrons)

Rem : μ_{ox} est une notation symbolique (en fait il faut sommer les μ relatifs à l'oxydant).

Pour une électrode, en notant $E^0 = \frac{\mu_{\text{ox}}^0 - \mu_{\text{red}}^0}{n\mathcal{F}}$, on a $E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}\right)$. (relation de Nernst).

E^0 est appelé potentiel standard (ou normal) d'électrode.

Par convention, $E^0 = 0$ pour l'ESH. (Cf. cours de sup)

II Réactions "directes" en solution aqueuse

La réaction qui se produit est celle pour laquelle le potentiel d'électrode correspondant à l'oxydant est le plus fort. Exemples...

III Constante d'équilibre et potentiel rédox

Soit la réaction $\text{ox}_1 + \text{red}_2 \rightleftharpoons \text{ox}_2 + \text{red}_1$.

$$\ln(K^0) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = \frac{n\mathcal{F}}{RT} (E_1^0 - E_2^0).$$

IV Somme de réactions

Il faut sommer les $\Delta_r G^0$ et remplacer avec E^0 .

V Potentiel normal apparent

$$\bullet \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} : E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right) = \left(E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{8RT}{5\mathcal{F}} \ln[\text{H}^+]\right) + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$$

Potentiel normal apparent pour une valeur donnée du pH

$$\bullet \text{Ag}^+ / \text{Ag} \text{ en présence de } \text{Cl}^- : E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right) = \left(E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_s\right) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln[\text{Ag}^+].$$

$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$

• "Potentiel normal à pH = 0" = potentiel normal de la réaction équilibrée avec des H^+ . (par défaut)

"Potentiel normal à pH = 14" = potentiel normal de la réaction équilibrée avec des OH^- .

VI Compétition entre plusieurs réactions rédox

Si on ne tient pas compte de la cinétique, pour une pile, $I \propto$ vitesse de réaction $\propto E$.

La réaction prépondérante est celle pour laquelle E est le plus grand.

Oxydant prépondérant : tel que E^0 soit le maximal.

Réducteur prépondérant : tel que E^0 soit minimal.

Ex : pile de Volta (H^+ , Cl^- , Cu , Zn). En fait le cuivre peut être remplacé par du platine. Pour des raisons cinétique, elle débite.

3 – Diagrammes potentiel-pH

I Domaines de prédominance en fonction du potentiel

• On considère le montage de droite. On a $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_0 + U$.

Pour ce couple, $E = 0,77 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$.

Donc on peut tracer des domaines de prédominance.

Pour $E = 0,83$, on a $[Fe^{3+}] = 10 [Fe^{2+}]$ déjà.

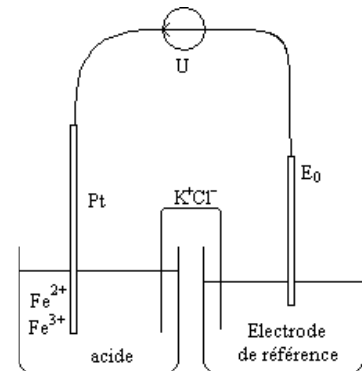
• Couples Cu^{2+}/Cu (0,16 V) et Cu^+/Cu (0,52 V) à pH faible.

Pour le 2^e couple : $E = 0,52 + 0,06 \log[Cu^+]$.

On suppose ici que la concentration maximale d'élément Cu est 0,1 mol/L.

Solide \Rightarrow l'équilibre peut être rompu \Rightarrow domaines d'existence qui dépendent d'une convention.

Domaines de Cu^+ disjoints $\rightarrow Cu^+$ instable ; équilibre direct Cu^{2+}/Cu .



II Réactions rédox où le pH intervient

• Etude du manganèse. On fixe la concentration de l'élément Mn dissout dans l'eau : 10^{-1} mol/L.

Couple MnO_4^-/MnO_2 : $E = 1,70 - 0,08 \text{ pH} + 0,02 \log[MnO_4^-]$

Couple MnO_2/Mn^{2+} : $E = 1,23 - 0,12 \text{ pH} + 0,03 \log[Mn^{2+}]$

On fait l'approximation que près d'une frontière n'existent que les 2 composés considérés. En fait, on n'effectue qu'un diagramme asymptotique.

Application : dosage de Fe^{2+} (c_1, v_1) par MnO_4^- titré à c_2 , de volume v_2 .

On suppose $c_2 \gg c_1$ (pas de dilution).

Réaction : $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O + 5 Fe^{3+}$.

On veut que la formation de MnO_2 n'arrive qu'après $\xi = 0,999 \xi_{\text{équivalence}}$.

La connaissance de $[Fe^{2+}]$ et de $[Fe^{3+}]$ à 0,999 $\xi_{\text{équivalence}}$ donne la valeur de E correspondante : 0,95 V.

Donc il faut que $\text{pH}_{\text{équivalence}} < \text{pH}_0 = 2,5$. On en déduit la quantité d'acide à mettre au début du dosage.

• Diagramme de l'eau : $O_2/H_2O/H_2$. Comme cours de sup.

• Diagramme du fer : comme cours de sup.

Rem₁ : certaines frontières dépendent des conventions $c_0...$ Elles séparent ici le plan en domaines de phases différentes (ions et solides) ; cela est souvent vrai mais est faux par exemple si l'on avait eu une frontière Fe^{2+}/Fe^{2+} .

Rem₂ : au niveau des points triples, le diagramme n'est pas exact.

Rem₃ : il existe plusieurs conventions possibles. Lire l'énoncé chaque fois.

Rem₄ : stabilité du fer dans l'eau (eau désaérée, eau contenant de l'air)...

Rem₅ : les domaines correspondant aux solides sont des domaines d'existence, les autres sont des domaines de prédominance.

Rem₆ : à partir d'un diagramme E-pH, on peut calculer des pKs, pK_D...

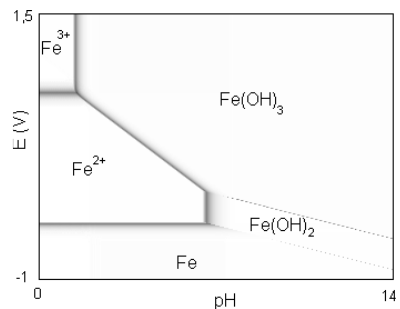
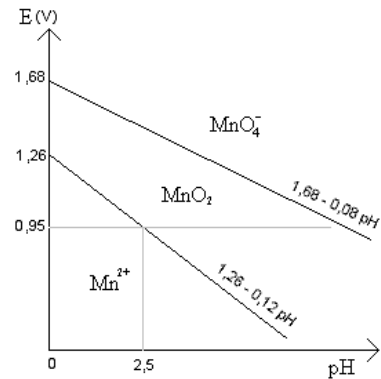


Diagramme E-pH du fer
(représentation de $n_{\text{total}} - n_{\text{majoritaire}}$)

4 – Aspects cinétiques des réactions rédox en solution

I Conventions

Pour chaque électrode, on oriente le courant vers la solution.

$I_{\text{anode}} > 0$: le courant arrive vers l'anode.

$I_{\text{cathode}} < 0$: le courant se « casse » de la cathode.

II Intensité et vitesse de réaction

* Dans le cas général, $I = \pm n \mathcal{F} v$ avec n : nombre d'électrons échangés dans la réaction bilan

* Capacité de la pile Daniell = charge totale qu'elle peut débiter.

A l'équilibre, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$. AN : $Q = 1,93 \text{ kC}$ (très grand).

* Energie totale débitée par la pile Daniell : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$. Soit $E^0 = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = E^0_{\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}} > 0$

Volume 0,1 L $[\text{Zn}^{2+}]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ $\Delta\xi = 0,01 \text{ mol}$.

• Mauvaise méthode : sommer $\delta W = (E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}) dq = \left(E^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{0,1 - 10\xi}{0,1 + 10\xi} \right) \right) 2 \mathcal{F} d\xi$.

On trouve $W_{\text{débité}} = 2 \Delta\xi \mathcal{F} E^0 - 2 \Delta\xi RT \ln 2$ [calculs]

Interprétation graphique : E_{total} garde longtemps sa valeur initiale.

• Bonne méthode : $\Delta G = \Delta_r G_{\text{Cl}} \Delta\xi + \Delta G_{\text{produits Cl} \rightarrow \text{CF}}$ (chemins)

$\Delta_r G_{\text{Cl}} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_{\text{Cl}} = \Delta_r G^0 = -2 \mathcal{F} E^0$ car $Q_{\text{Cl}} = 1$

$\Delta G_{\text{produits Cl} \rightarrow \text{CF}} = \Delta\mu_{\text{Cu}} + \Delta\mu_{\text{Zn}^{2+}} = 0 + 2 \Delta\xi RT \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{[\text{Zn}^{2+}]_i} \right) = 2 \Delta\xi RT \ln 2$

D'où $W_{\text{débité}} = -\Delta G = 2 \Delta\xi \mathcal{F} E^0 - 2 \Delta\xi RT \ln 2$. [même résultat]

III Courbes intensité potentiel

Pour un couple rédox et une électrode donnée, on trace la courbe intensité arrivant en fonction du potentiel E de l'électrode.

Pour $I > 0$, le courant arrive, les électrons partent : $\text{red} \rightarrow \text{ox} + n e^-$, oxydation, $V > V_{\text{équilibre}} = E_{\text{rédox}}$.

L'échelle en I dépend des concentrations et de la forme des électrodes.

Deux types de courbes :

* système rapide : pas de blocage cinétique. Pente non nulle à $I = 0$.

* système lent : blocage cinétique.

On appelle surtension la différence $\eta = V - E$. Aux fortes surtensions, l'intensité peut être limitée par la capacité des ions à migrer vers l'électrode. L'intensité sature à une valeur indépendante du potentiel.

Applications :

* pile (point par point, $I_a = -I_c$). Si $I = 0$, $U = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$.

Si $I \neq 0$, il y a irréversibilité, et $U \leq E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$.

Si on tient compte de la résistance électrique de la solution, il faut remplacer

U par $U + r I$.

+ cathode réduction $I_c < 0$

- anode oxydation $I_a > 0$

De manière générale, $U = (E_1 - E_2) - (\eta_a - \eta_c) - r I$.

$\underbrace{\hspace{2cm}}_{\text{thermodynamique}} \quad \underbrace{\hspace{2cm}}_{\text{cinétique}} \quad \underbrace{\hspace{2cm}}_{\text{loi d'ohm}}$

* électrolyse :

Les prévisions de la thermodynamique peuvent être fausses s'il y a une surtension sur les diagrammes des espèces en question.

- cathode réduction $I_c < 0$

+ anode oxydation $I_a > 0$

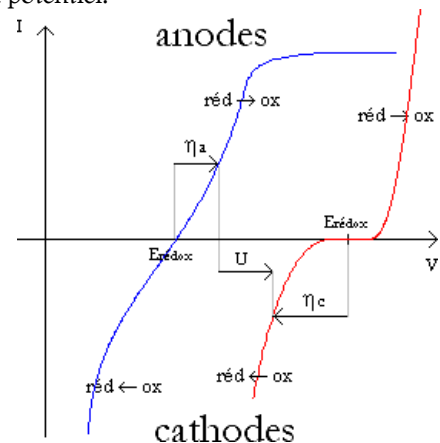
De manière générale, $U = (E_1 - E_2) + (\eta_a - \eta_c) + r I$.

* solution unique :

Exemple : attaque d'un métal par une solution acide. Le potentiel est unique et $I_c = -I_a$.

La présence d'impuretés favorise la cinétique des réactions rédox.

* électrode unique, solution unique : dans ce cas, le potentiel est unique, et on a toujours $I_c = -I_a$.



IV Electrometallurgie du zinc (80% de la production)

• Concentration et grillage

- Lixiviation acide : la calcine est attaquée par H_2SO_4 à 2 mol/L. $\text{ZnO} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$. Les oxydes métalliques sont dissouts. Par filtrage, on enlève la gangue et les métaux nobles (Au, Ag, ...)
 - Elimination des ions Fe^{3+} par lixiviation neutre : on oxyde Fe^{3+} en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à pH voisin de 2. Filtrage.
 - Cimentation : les cations des métaux plus électronégatifs que le zinc sont réduits selon la réaction

$$\text{Zn} + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{M}_{(s)}. \quad (\text{M} = \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Co})$$
- (Déf) Très électronégatif \Leftrightarrow adore les électrons \Leftrightarrow oxydant costaud \Leftrightarrow E grand.
- Electrolyse : il ne reste plus que Zn^{2+} , Mn^{2+} , H^+ , SO_4^{2-} .
 Anode en plomb. $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$.
 Cathode en zinc : $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$
 Tension finale entre 3,2V et 3,7V.

5 – Corrosion humide

Corrosion humide # corrosion sèche (Ellingham)

Il s'agit de concentrations faibles : $c_0 \approx 1 \mu\text{mol/L}$. Les diagrammes E-pH sont un peu différents.

Pour le fer : les hydroxydes sont remplacés par les oxydes. FeO est instable à $T < 500 \text{ K}$; seul Fe_2O_3 est stable.

Dans ces diagrammes, on distingue 3 zones :

- zone d'immunité, où le métal n'est pas attaqué (Fe, Zn)
- zone de passivité, où le métal est sous forme de solide protecteur (Fe_2O_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$)
- zone de corrosion, où il est sous forme ionique (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)

On superpose à ces diagrammes ceux de l'eau.

Rem : quand O_2 réagit, le pH augmente : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^-$.

Micropile, ou pile de corrosion = pile qui se forme accidentellement dans le matériau. Les 2 électrodes sont en court-circuit.

Corrosion uniforme : pas d'hétérogénéité.

Corrosion différentielle : hétérogénéités \Rightarrow localisation des réactions rédox.

- traces de Cu dans Zn (pile de Volta)
- différences de concentration en O_2 (goutte d'eau sur un métal ; centre : anode)
- hétérogénéité de concentration en $[\text{Pb}^{2+}]$, avec une électrode Pb. (~Loi de modération)
- trou dans un métal, qui a tendance à se creuser (pas de modération I)
- hétérogénéité mécanique : il se trouve que le travail d'un métal diminue η_a (clou dans l'eau)

Ces piles de corrosion sont favorisées par une bonne conductivité électrique de la solution : la corrosion est plus rapide en présence de chlorure de sodium (milieu marin).

6 – Protection contre la corrosion

- Alliages inoxydables : alliages à base de chrome (> 12%) qui résiste bien à la corrosion.

- Peinture, ou vernis, inefficaces en cas de trou.

- Nickelage, ou chromage : Cr et Ni sont plus électronégatifs que le fer passivés cinétiquement. Ils gardent leur aspect brillant. Mais s'il y a une rupture dans la couche de chrome, le fer se creuse.

- Dépôt d'une couche de zinc.

$E_{\text{Zn}} < E_{\text{Fe}}$. Zn est moins électronégatif. Zn est passivé, inattaquable.

La protection continue au niveau du trou, car c'est le zinc qui joue le rôle d'anode de la micropile.

- Anode sacrificielle : un bloc de zinc forme avec le fer une pile. L'anode de la pile est le zinc, qui est progressivement oxydé en Zn^{2+} et la cathode est le fer que l'on veut protéger.

- Protection électrochimique : on relie la pièce de fer à protéger à un générateur électrique de façon à imposer son potentiel. De l'autre côté du générateur, on branche une électrode de référence (style ECS).

Protection anodique : Le fer est l'anode, pôle + du générateur \rightarrow passivité.

Protection cathodique : Le fer est la cathode, pôle - du générateur \rightarrow immunité.

