j'intègre

Sous la direction de
Bruno Fosset
Jean-Bernard Baudin
Frédéric Lahitète
Valéry Prévost

Chimie

TOUT-EN-UN · PSI-PSI*

Algeria-Educ.com

Cours et exercices corrigés

DUNOD

Chimie

TOUT-EN-UN • PSI-PSI*

Cours et exercices corrigés

Consultez nos parutions sur dunod.com

Chimie

TOUT-EN-UN • PSI-PSI*

Cours et exercices corrigés

Sous la direction de

Bruno Fosset

Jean-Bernard Baudin
Sous-directeur du département de Chimie de l'École Normale Supérieure de la rue d'Ulm à Paris

Bruno Fosset
Professeur en MP au lycée Henri IV à Paris

Frédéric Lahitète
Professeur en PC au lycée Louis Barthou à Pau

Valéry Prévost
Professeur en BCPST au lycée Hoch à Versailles

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.
Le Code de la propriété intellectuelle du 1er juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.
Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

© Dunod, Paris, 2008
ISBN 978-2-10-053789-1

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

1 Premier et second principes appliqués à la thermodynamique des systèmes chimiques 1

1 Les principes 1
- 1.1 Système et Univers 1
- 1.2 Variables d'état et fonctions d'état 2
- 1.3 Extensivité et intensivité 3
- 1.4 Premier principe de la thermodynamique 4
- 1.5 Second principe de la thermodynamique 6

2 Les fonctions d'état utilisées 10
- 2.1 Énergie interne et entropie 10
- 2.2 Autres fonctions rencontrées 10
- 2.3 Notion de potentiels thermodynamiques 11
- 2.4 Caractère extensif des fonctions U, S, H, V, F et G 13

2 Le potentiel chimique du corps pur 15

1 Description thermodynamique d'un corps pur 15
- 1.1 Quantité de matière 15
- 1.2 Grandeurs molaires 16
- 1.3 Variables d'état 16
- 1.4 Variables canoniques associées à une fonction d'état 17

2 Cas d'un système ouvert 18
- 2.1 Introduction au potentiel chimique du corps pur 18
- 2.2 Premières conséquences 19
- 2.3 Potentiel chimique et grandeurs molaires 20
- 2.4 Dérivées premières du potentiel chimique 21
- 2.5 Dérivées secondes du potentiel chimique 22
- 2.6 Relation de GIBBS-HELMHOLTZ 25

3 Entropie molaire absolue 26

3.1 Troisième principe de la thermodynamique ou principe de NERNST . . . 26
3.2 Détermination de l'entropie molaire absolue . . . 26
3.3 Capacités thermiques molaires . . . 28
4 Étude de l'entropie molaire absolue de quelques substances . . . 36
4.1 Les gaz . . . 36
4.2 Les liquides . . . 37
4.3 Les solides . . . 37
5 Propriétés du potentiel chimique d'un corps pur . . . 38
5.1 Cas des gaz parfaits . . . 38
5.2 Cas des gaz réels . . . 39
5.3 Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée . . . 43
Exercices . . . 48

3 Équilibres diphasés du corps pur 51
1 Notion de phase . . . 51
1.1 Introduction . . . 51
1.2 Phase et ordre . . . 52
1.3 Diversité des phases . . . 52
2 Condition d'équilibre de phase . . . 54
2.1 Système étudié ; modélisation . . . 54
2.2 Critères d'évolution d'un système . . . 54
2.3 Système évoluant à température et pression fixées . . . 55
2.4 Système évoluant à température et volume fixés . . . 56
2.5 Conséquence de l'existence de la condition d'équilibre . . . 57
3 Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON . . . 58
3.1 Démonstration . . . 58
3.2 Chaleur latente de changement d'état . . . 59
3.3 Volumes molaires . . . 60
3.4 Interprétation de la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON . . . 61
4 Représentation graphique des équilibres . . . 62
4.1 Diagramme (T,p) . . . 62
4.2 Diagramme (V_m,p) (isothermes d'ANDREWS) . . . 64
Exercices . . . 66
Problèmes . . . 68

4 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange 71
1 Grandeurs molaires partielles associées à un constituant d'un mélange 71
1.1 Compléments sur les fonctions de plusieurs variables . . . 71
1.2 Variables de GIBBS . . . 72

1.3 Définition d'une grandeur molaire partielle 73
1.4 Relation de GIBBS-DUHEM 73
1.5 Exemple du volume molaire partiel 74
1.6 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange 76
1.7 Relations entre grandeurs molaires partielles 78
1.8 Équilibre de phase 80
2 Potentiel chimique d'un gaz dans un mélange gazeux 82
2.1 Les gaz parfaits 82
2.2 Cas d'un mélange de gaz réels 84
3 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange en phase condensée 85
3.1 Étude expérimentale 85
3.2 Expression du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange idéal 88
3.3 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange réel . . . 89
3.4 Interprétation physique des coefficients d'activité 90
4 Solutions 93
4.1 Applications de la relation de GIBBS-DUHEM 93
4.2 Comportement asymptotique du potentiel chimique 94
4.3 Lien avec la loi de HENRY 96
5 Différentes expressions du potentiel chimique 97
Exercices 100
Problèmes 103

5 Équilibres chimiques 107
1 Avancement d'une réaction 107
1.1 Stœchiométrie d'une réaction 107
1.2 Variable de DE DONDER 108
1.3 Utilisation de la variable de DE DONDER 109
1.4 Généralisation aux systèmes sièges de plusieurs réactions chimiques 111
2 Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique . . 112
2.1 Position du problème 112
2.2 Introduction du second principe 112
2.3 Relation entre affinité chimique et fonctions d'état usuelles . 113
2.4 Évolution d'un système et signe de l'affinité 115
2.5 Lien entre affinité chimique et potentiel chimique 115
3 Constante d'équilibre 115
3.1 Expression des potentiels chimiques 115
3.2 Expression de l'affinité chimique 118
3.3 Constante d'équilibre standard 118

3.4 Influence de la température sur la constante d'équilibre . . . 119
3.5 Relations entre grandeurs standard de réaction 121
3.6 Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique 128
4 Utilisation de données thermodynamiques 130
4.1 Calcul de l'entropie standard de réaction à $T = 298$ K 130
4.2 Calcul de l'enthalpie standard de réaction 132
4.3 Énergie de liaison 134
4.4 Calcul des enthalpies standard de réaction à des températures différentes de 298 K 137
Exercices 141
Problèmes 148

6 Déplacements d'équilibres 157
1 Variance 157
1.1 Règle de GIBBS 158
1.2 Influence des conditions initiales 158
1.3 Conséquences sur l'évolution d'un système chimique 160
2 Déplacements d'équilibre 162
2.1 Position du problème 162
2.2 Expression de l'affinité chimique 162
2.3 Influence de la température 163
2.4 Influence de la pression pour des réactions gaz/solide . . . 165
2.5 Influence de la dilution des réactions faisant intervenir un solvant, des solutés et des solides purs 165
2.6 Introduction de constituants chimiques 166
Exercices 172
Problèmes 176

7 Diagrammes d'ELLINGHAM 183
1 Écriture des réactions d'oxydation 183
1.1 Choix d'une convention d'écriture 183
1.2 Grandeurs standard de réaction 184
1.3 Calcul de la variance 186
2 Construction et signification du diagramme d'ELLINGHAM 186
2.1 Une première démarche 186
2.2 Une réinterprétation du diagramme 188
2.3 Partition du plan pour un élément et ses oxydes 190
2.4 Structure générale des diagrammes d'ELLINGHAM 197

3 Utilisation du diagramme pour la prévision des conditions de réduction d'un oxyde . . . 199
3.1 Cas de réaction entre solides . . . 199
3.2 L'exemple de la réduction des oxydes de fer . . . 201
Exercices . . . 208
Problèmes . . . 212

8 Oxydoréduction – Diagrammes potentiel-pH 227
1 Thermochimie appliquée aux réactions d'oxydoréduction . . . 228
1.1 Potentiel de GALVANI et potentiel électrochimique . . . 228
1.2 Force électromotrice d'une pile et potentiel d'oxydoréduction. Affinité chimique . . . 232
1.3 Enthalpie libre standard de réaction associée à une demi-équation d'oxydoréduction . . . 238
1.4 Applications . . . 239
2 Tracé du diagramme *E*–pH de l'eau, principales conventions . . . 244
2.1 Conventions de tracé et de frontière . . . 245
2.2 Diagramme *E*–pH de l'eau . . . 245
3 Diagramme *E*–pH du fer . . . 248
3.1 Conventions, diagramme de situation . . . 248
3.2 Équations des frontières . . . 251
3.3 Utilisation du diagramme . . . 255
4 Diagramme *E*–pH du zinc . . . 255
4.1 Conventions, diagramme de situation . . . 255
4.2 Équations des frontières . . . 257
4.3 Utilisation du diagramme . . . 258
4.4 Mise en œuvre industrielle . . . 260
5 Diagramme *E*–pH du cuivre . . . 260
5.1 Conventions, diagramme de situation . . . 260
5.2 Équations des frontières . . . 261
6 Généralisation : diagrammes *E*–p*L* . . . 266
6.1 Exemple simple, diagramme *E*–pSCN . . . 266
6.2 Présentation du diagramme complet . . . 268
Exercices . . . 272
Problèmes . . . 275

9 Courbes intensité-potentiel. Phénomènes de corrosion 281
1 Étude thermodynamique . . . 282
1.1 Domaine de stabilité d'une espèce . . . 282
1.2 Choix du pH . . . 283

1.3 Influence de la présence d'autres espèces en solution 284
2 Description des phénomènes cinétiques se déroulant à une électrode 285
2.1 L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction 285
2.2 Montage à trois électrodes 286
2.3 Facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques 289
2.4 Utilisation des courbes intensité-potentiel 293
2.5 Dégagement du dihydrogène à la surface des métaux 296
3 Application à la corrosion des métaux en présence d'eau 297
3.1 Protection d'un métal par protection d'une couche d'oxyde . 297
3.2 Autres moyens de protection apparentés 298
3.3 Protection par potentiel imposé 298
3.4 Protection par anode sacrificielle 299
4 Application à la préparation du zinc par électrolyse 300
4.1 Anode en plomb 300
4.2 Cathode en zinc 302
4.3 Différence de potentiel à imposer 303
4.4 Nécessité de purifier la solution de sulfate de zinc(II) 304
4.5 Mise en œuvre industrielle 305
Exercices 310
Problèmes 314

10 Stéréochimie **321**
1 Représentations des molécules organiques 321
1.1 Formule brute 321
1.2 Formule développée 321
1.3 Formule semi-développée 322
1.4 Représentation topologique 322
1.5 Représentations planes des molécules tridimensionnelles . . 323
2 Stéréochimie de conformation 324
2.1 Étude de la molécule d'éthane 324
2.2 Étude de la molécule de butane 328
3 Stéréochimie de configuration : énantiomérie 331
3.1 Configuration d'une molécule ; chiralité 332
3.2 Énantiomérie 332
3.3 Atome de carbone asymétrique 333
3.4 Descripteurs stéréochimiques de CAHN, INGOLD et PRELOG 334
3.5 Comparaison des propriétés physiques usuelles 339
3.6 Activité optique 340
4 Stéréochimie de configuration : diastéréomérie 343

4.1 Définition . . . 343
4.2 Molécules avec deux atomes de carbone asymétriques . . . 343
4.3 Deux atomes de carbone asymétriques : cas dégénéré . . . 344
4.4 Cas de *n* atomes de carbone asymétriques . . . 345
4.5 Diastéréomérie *cis-trans* due à une double liaison C=C . . . 345
4.6 Comparaison des propriétés physiques et chimiques des diastéréomères . . . 346
Exercices . . . 347
Problèmes . . . 348

11 Réactivité de la double liaison carbone-carbone 351
1 Présentation . . . 351
1.1 Composés éthyléniques naturels et d'intérêt industriel . . . 351
1.2 Nomenclature . . . 352
1.3 Paramètres géométriques et énergétiques de la double liaison 352
2 Réactions d'additions électrophiles . . . 353
2.1 Présentation . . . 353
2.2 Addition électrophile d'halogénure d'hydrogène . . . 355
2.3 Addition électrophile d'eau : hydratation . . . 364
2.4 Addition électrophile de dihalogène : halogénation . . . 366
3 Hydrobromation radicalaire en chaîne . . . 370
3.1 Observations expérimentales . . . 370
3.2 Mécanisme radicalaire en chaîne . . . 370
3.3 Stéréosélectivité de la réaction . . . 372
4 Quelques notions de base sur les polymères . . . 372
4.1 Connectivité . . . 372
4.2 Géométrie . . . 373
5 Synthèse de polymères . . . 374
5.1 Mécanisme de la polymérisation anionique en chaîne . . . 374
5.2 Aspects cinétique et stéréochimique des polymérisations anioniques . . . 376
5.3 Aspect thermodynamique de la polymérisation en chaîne . . . 378
Exercices . . . 379

Corrigés des exercices et des problèmes **383**

Corrigé des exercices du chapitre 2 383
Corrigé des exercices du chapitre 3 390
Corrigé des problèmes du chapitre 3 393
Corrigé des exercices du chapitre 4 396
Corrigé des problèmes du chapitre 4 402
Corrigé des exercices du chapitre 5 405
Corrigé des problèmes du chapitre 5 416
Corrigé des exercices du chapitre 6 438
Corrigé des problèmes du chapitre 6 447
Corrigé des exercices du chapitre 7 459
Corrigé des problèmes du chapitre 7 467
Corrigé des exercices du chapitre 8 487
Corrigé des problèmes du chapitre 8 495
Corrigé des exercices du chapitre 9 502
Corrigé des problèmes du chapitre 9 505
Corrigé des exercices du chapitre 10 508
Corrigé des problèmes du chapitre 10 511
Corrigé des exercices du chapitre 11 514

Index **519**

Chapitre 1

Premier et second principes appliqués à la thermodynamique des systèmes chimiques

L'objectif de ce chapitre est de faire le lien entre les connaissances acquises en thermodynamique physique et le cours de chimie. C'est donc l'occasion de revoir quelques concepts fondamentaux : premier et second principes, variables usuelles, fonctions d'état utiles pour le chimiste, notion de pression, extensivité et intensivité, critères d'évolution spontanée d'un système.

1 Les principes

1.1 Système et Univers

La thermodynamique a pour objectif l'étude de l'échange d'énergie et de matière entre certaines parties de l'Univers.

L'**Univers** est l'ensemble de l'espace et de la matière accessible à notre connaissance. Nous privilégions parfois l'étude d'une partie de l'Univers, que nous appellerons **système**. Le reste de l'Univers est l'**extérieur du système**.

Un système peut *a priori* échanger matière et énergie avec le reste de l'Univers. Un **système isolé** n'échange ni matière, ni énergie. Un **système fermé** n'échange pas de matière mais peut échanger de l'énergie.

Il existe plusieurs façons d'échanger de l'énergie :

- par **transfert thermique** (flamme, résistance chauffante) ;
- par travail des forces de pression, que l'on conseille désormais d'appeler **transfert mécanique** (le système est, par exemple, un gaz contenu dans un récipient de volume variable et un opérateur extérieur exerce une force qui se traduit par une diminution de volume) ;

- par travail des forces électriques appelé **transfert électrique** (charge d'un condensateur qui stocke sous forme d'énergie électrostatique l'énergie délivrée par un générateur) ;
- par **transfert électromagnétique** (tout ou partie d'un rayonnement électromagnétique incident est transféré à la matière).

Un **système ouvert** peut échanger matière et énergie avec l'extérieur.

1.2 Variables d'état et fonctions d'état

a) Variables (ou paramètres) d'état

La thermodynamique est une branche de la physique qui reconnaît que le comportement collectif d'un très grand nombre de particules (dont l'ordre de grandeur est celui de la constante d'AVOGADRO soit 10^{23} mol^{-1}) est en partie décrit par un très faible nombre de variables (quelques unités). Ces variables n'ont pas toutes la même origine ou le même statut. Il est très utile de les classer et de connaître même de façon approchée leur signification physique. Nous réserverons de façon assez arbitraire le nom de variable d'état à des grandeurs physiques assez facilement mesurables par des appareils de mesure. Voici ci-dessous les principales, tout en reconnaissant d'emblée que leur introduction est plus délicate que cela peut apparaître à première vue.

- Le **volume** : cette notion est géométrique ; c'est la mesure de l'espace euclidien occupé par le système étudié ;
- la **quantité de matière** : c'est une mesure du nombre de particules contenues dans le système. Le chimiste utilise la mole comme unité (1 mol contient $6{,}02.10^{-23}$ particules) ; si le système est constitué de plusieurs espèces chimiques, il faut préciser la quantité de matière de chaque espèce ;
- la **pression** : cette grandeur est nécessaire pour caractériser les échanges d'énergie possibles entre sous-systèmes ; ceux-ci étant d'une part la surface d'un solide et d'autre part un fluide (liquide ou gaz) ;
- la **température** : nous nous contenterons pour l'instant d'une approche relativement intuitive qui admet l'existence d'une valeur commune d'équilibre à deux sous-systèmes qui sont en contact et en équilibre.

Description microscopique de la pression

La description microscopique de l'existence de la grandeur pression s'explique par le fait que les particules de fluide n'occupent pas de position fixe dans l'espace. Ceci se traduit par une action mécanique de ces particules sur les parois. Les particules de fluide qui rebondissent sur la paroi subissent donc une force et selon le principe de l'action et de la réaction, exercent une force sur celle-ci.

Dans le référentiel lié à la paroi, si le fluide n'a pas de mouvement macroscopique par rapport à la paroi, la contrainte exercée est normale à la paroi et, en l'absence de viscosité, la pression s'identifie à la force par unité de surface exercée sur la paroi

(voir figure 1.1). La pression est une grandeur assez facilement mesurable au moyen d'un manomètre.

La pression est une grandeur profondément thermodynamique, c'est-à-dire liée au fait que le système est constitué d'un très grand nombre de particules et que la grandeur pression résulte d'une moyenne statistique des **échanges de quantité de mouvement** pour de très nombreux chocs. Cette description microscopique justifie le mot pression cinétique parfois rencontré pour décrire ce phénomène.

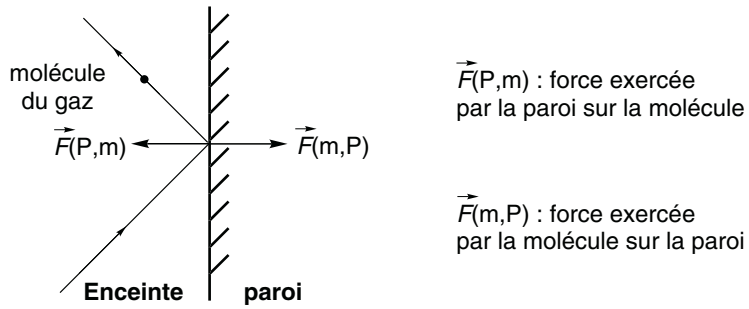


Figure 1.1 – Pression : échange de quantité de mouvement entre une molécule de gaz et la paroi

Principe zéro

Pour la température, la mise en contact de deux corps formant un système globalement isolé se traduit par l'existence au bout d'un temps suffisant d'une grandeur commune aux deux sous-systèmes, mesurables par des dispositifs expérimentaux appelés **thermomètres**, et qui utilisent les variations de certaines propriétés des corps purs ou des mélanges (masse volumique, résistance électrique, etc).

Cette constatation est connue sous le nom de **principe zéro** de la thermodynamique. Il est bien sûr insuffisant de définir une grandeur par l'instrument de mesure associé. Ce point sera repris ultérieurement après avoir introduit l'entropie. Cette introduction reconnaît simplement le caractère facilement repérable de la température.

b) Fonctions d'état

L'étude thermodynamique des systèmes nécessite d'introduire des fonctions qui dépendent des paramètres d'état. Ces fonctions sont appelées **fonctions d'état**. Les variations de ces fonctions dépendent de la variation des paramètres d'état.

1.3 Extensivité et intensivité

Il est utile, en thermodynamique, de classer les grandeurs caractéristiques d'un système en deux catégories : les grandeurs extensives et les grandeurs intensives. Une grandeur intensive est indépendante de la quantité de matière du système. Citons par exemple : la température et la pression.

Définition

Une grandeur extensive est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système.
Soit un système S obtenu par la réunion de deux sous-systèmes S_A et S_B de même nature. La grandeur X est dite extensive si et seulement si :

$$X(S) = X(S_A \cup S_B) = X(S_A) + X(S_B)$$

⚠ Dans la définition précédente, union ne signifie pas mélange. En effet, les deux sous-systèmes doivent être de nature identique (même composition, même température, même pression). La notion de mélange s'applique à deux parties de l'Univers qui initialement ne sont pas identiques (par exemple le mélange d'eau pure avec de l'éthanol pur). Dans ce cas, l'additivité des grandeurs extensives n'est pas du tout assurée (le volume après mélange n'est pas égal à la somme des volumes avant mélange).

L'extensivité d'une grandeur n'est pas une évidence et l'attribution de cette propriété résulte souvent d'une approximation, en général très bien vérifiée.

1.4 Premier principe de la thermodynamique

Ce principe traduit le principe de conservation de l'énergie.

a) Énoncé

Définition

Le premier principe de la thermodynamique postule l'existence, pour tout système, d'une variable extensive E appelée énergie, qui est conservée lorsque le système est isolé.

Il est utile de distinguer trois contributions à l'énergie :

$$E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} + U$$

- E_{cin} désigne l'**énergie cinétique macroscopique** du système : elle est donc liée au choix du référentiel d'étude ;
- E_{pot} désigne l'**énergie potentielle macroscopique** du système. C'est, par exemple, l'énergie potentielle de gravitation ;
- la grandeur U désigne les **énergies cinétique et potentielle microscopiques** dues aux particules constitutives de la matière : le découplage entre une contribution collective, macroscopique, liée au choix du référentiel d'étude et une contribution

individuelle microscopique, n'est pas si simple à mettre en œuvre. Chaque particule est en mouvement et possède donc une énergie cinétique ; les différentes particules sont soumises éventuellement à des forces de la part des autres particules (dans un solide, dans un gaz réel). L'énergie potentielle dont dérivent ces forces d'interaction contribue à la grandeur U. Celle-ci est appelée **énergie interne**.

b) Expression différentielle

Lorsque le système n'est pas isolé, le transfert d'énergie au système se traduit par une variation de l'énergie E. Ce transfert peut se traduire par la modification de la vitesse du centre de masse du système (contribution du terme E_{cin}), par la modification de l'énergie potentielle (par exemple de l'altitude du centre de masse dans un champ de pesanteur) ou par variation de l'énergie interne U.
Nous nous placerons désormais dans le cas où l'apport d'énergie se traduit par la seule variation de U. Il existe différentes formes d'énergie s'échangeant entre le système et le milieu extérieur :

1. **Transfert mécanique** (travail des forces pressantes du milieu extérieur)
   Soit δW le travail élémentaire des forces pressantes lié à une variation dV du volume du système :
   $$\delta W \;=\; -\,p_{\text{ext}}.\mathrm{d}V$$
   On remarquera que cette contribution se traduit par la variation d'un autre paramètre extensif (ici le volume).
2. **Transfert thermique** (chaleur)
   Il existe aussi (au moins) une autre possibilité de modifier l'énergie interne du système, sans modifier le volume. Ceci est obtenu par un transfert thermique et peut correspondre à une augmentation de température.
3. **Autres formes d'énergie**
   Des systèmes thermodynamiques peuvent échanger d'autres formes d'énergie avec l'extérieur. Nous noterons $\delta W'$ ces contributions élémentaires à la variation de l'énergie interne. Si le système étudié est une pile connectée à un générateur de force électromotrice E_{gen}, le travail élémentaire fourni par le générateur au système lorsque la charge traversée est dq est :
   $$\delta W' \;=\; E_{\text{gen}}.\mathrm{d}q.$$

De façon générale ces contributions élémentaires s'écrivent :

$$\delta W' \;=\; A_i.\mathrm{d}x_i$$

où A_i est une **force généralisée** et dx_i la variation infinitésimale d'une grandeur extensive, grandeur dite conjuguée de la force généralisée A_i. Malgré son nom, une

force généralisée n'est pas nécessairement homogène à une force (grandeur intensive). L'expression différentielle du premier principe s'écrit donc :

$$\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q + \delta W'$$

✎ Les différentes notations doivent être utilisées à bon escient :

- la notation d est réservée à la différentielle d'une fonction d'état. dX représente la variation infinitésimale d'une grandeur X qui est une fonction d'état ;
- la notation δ représente la variation infinitésimale d'une grandeur qui n'est pas une fonction d'état (transfert mécanique, transfert thermique) ;
- la notation Δ représente la variation non infinitésimale d'une fonction d'état (entre un état initial et un état final) ;
- la notation $\dfrac{\partial}{\partial x}$ est réservée à la dérivée partielle de la fonction d'état par rapport à la variable x (il faut préciser la ou les variables bloquées lors de cette opération). Ce n'est pas un infiniment petit.

1.5 Second principe de la thermodynamique

C'est un **principe d'évolution** qui rend compte de l'évolution des systèmes thermodynamiques (sous des contraintes extérieures fixées) vers des états particuliers appelés états d'équilibre.

a) Énoncé

Définition

Pour tout système isolé, il existe une fonction d'état extensive qui ne peut que croître. Cette grandeur, notée usuellement S, est appelée entropie.

Les états d'équilibres des systèmes isolés sont ceux correspondant à l'entropie maximale. On admettra que l'ensemble de l'Univers est isolé et qu'il suffit, pour étudier un système non isolé d'appliquer le principe précédent à l'ensemble :

$$\{ \text{ système} \cup \text{extérieur } \} = \text{Univers.}$$

b) Expression différentielle

Soit un système fermé en contact avec l'extérieur. La variation infinitésimale d'entropie du système s'écrit comme la contribution de deux termes :

$$\mathrm{d}S \;=\; \delta_{\mathrm{e}}S \;+\; \delta_{\mathrm{i}}S$$

$\delta_{\mathrm{e}}S$ est l'entropie d'échange, due à l'existence de transferts thermiques :

$$\delta_{\mathrm{e}}S \;=\; \frac{\delta Q}{T_{\mathrm{ext}}}$$

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** $\delta_{\mathrm{i}}S$ est positif ou nul (l'égalité correspond aux transformations réversibles) :

$$\delta_{\mathrm{i}}S \geqslant 0$$

c'est sous cette forme que nous écrirons souvent le second principe. Le terme d'entropie d'échange est de signe quelconque.

c) Transformations quasi-statiques, transformations réversibles

La thermodynamique que nous étudions ici est essentiellement une théorie des états d'équilibre et des transformations qui font passer le système d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final après modification de contraintes extérieures où d'un état initial hors-équilibre vers un état final d'équilibre.
Parmi toutes les transformations possibles, certaines sont particulièrement importantes : il s'agit des transformations quasi-statiques et des transformations réversibles :

- **transformations quasi-statiques** : une transformation quasi-statique est une transformation au cours de laquelle le système passe par une suite d'états d'équilibre infiniment proches avec le milieu extérieur ;
- **transformations réversibles** : un système subit une transformation réversible s'il revient à son état initial quand on décrit une transformation quasi-statique suivie de la transformation quasi-statique décrite dans le sens opposé.

Ces deux définitions sont illustrées et éclairées par les exemples suivants.

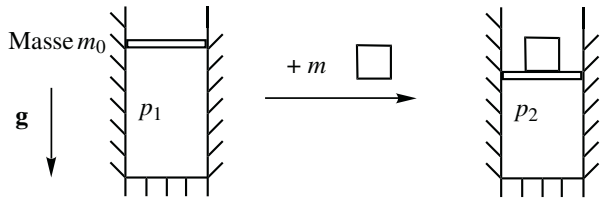
Transformations mécaniquement irréversibles
Soit un cylindre placé dans un champ de pesanteur, d'axe vertical et fermé par un piston mobile de masse m_0, se déplaçant sans frottement (voir figure 1.2). Le cylindre contient un gaz parfait. Les parois du cylindre et le piston sont supposés athermanes (pas de transfert thermique).
Soit p_0 la pression extérieure. La pression initiale dans le cylindre est donc :

$$p_1 \;=\; p_0 \;+\; \frac{m_0 g}{S}.$$

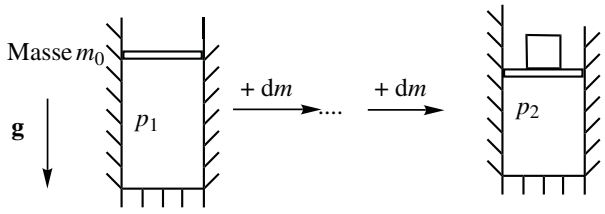
On pose en une fois une masse m sur le piston. À l'évidence, la transformation n'est pas quasi-statique car au début de la transformation, la pression intérieure est p_1 tandis que la pression extérieure est p_2 avec :

$$p_2 = p_1 + \frac{mg}{S}.$$

La différence entre les deux pressions se traduit par l'existence d'une force non infinitésimale qui se traduit par une accélération du piston.



a) transformation irréversible



b) transformation réversible

Figure 1.2 – Exemple de transformation (a) irréversible par modification brutale d'une contrainte extérieure et (b) réversible par modification quasi-statique d'une contrainte extérieure

Transformations thermiquement irréversibles

Un bloc métallique porté à une température uniforme T_1 est plongé dans de l'eau de température uniforme T_0 avec $(T_1 - T_0)/T_0$ non négligeable devant 1. Le système évolue vers la température uniforme T_2. Cette évolution est non-quasi-statique (donc non réversible) car il y a une différence non infinitésimale de température à la frontière système/extérieur.

Pour effectuer une transformation réversible, la condition nécessaire qui doit être remplie est le caractère quasi-statique de la transformation. Dans le cas de la masse posée sur le piston, effectuer la transformation de façon quasi-statique, c'est ajouter des incréments de masse dm tels que $\mathrm{d}m/m_0 \ll 1$ avec $\Sigma\, \mathrm{d}m = m$. Dans le cas du bloc métallique porté à la température finale T_2, il est possible d'imaginer une façon d'agir qui serait réversible : considérons un très grand nombre de thermostats de

températures infiniment proches, le premier étant à la température T_1 et le dernier à la température T_2. La transformation qui porte le bloc métallique de T_1 à T_2 s'effectue par la plongée dans les thermostats successifs. Cette fois-ci la différence de température entre le système et l'extérieur est un infiniment petit ($\mathrm{d}T/T \ll 1$). Il suffit d'inverser le sens de parcours des thermostats pour revenir à l'état initial.

⚠ Dans les propositions précédentes, les modèles de transformations réversibles proposés apparaissent clairement comme des situations limites où l'écart des paramètres (entre la valeur du paramètre du système et le paramètre correspondant de l'extérieur) est infiniment petit (dm tend vers 0, dT tend vers zéro). Ces modèles sont donc des situations idéales qui ne sont jamais rigoureusement atteintes dans les situations réelles. Il n'en demeure pas moins que ces transformations permettent de calculer des variations de fonctions d'état, variations qui ne dépendent pas du chemin suivi.

Il est important de se convaincre qu'une transformation quasi-statique n'est pas forcément réversible. Prenons pour illustrer cette affirmation le cas d'un ressort dont une extrémité est fixe et l'autre soumise à l'action d'un opérateur qui exerce une force de module f.
Envisageons une transformation quasi-statique qui porte le module de la force de f_1 à f_2. Tant que le ressort reste dans son domaine d'élasticité, le retour à la contrainte extérieure f_1 se traduit par un retour à l'état initial. En revanche, si au cours de la transformation, on sort du domaine d'élasticité, le retour à f_1 ne rend pas le système à son état initial, même si la transformation est réalisée de manière quasi-statique.

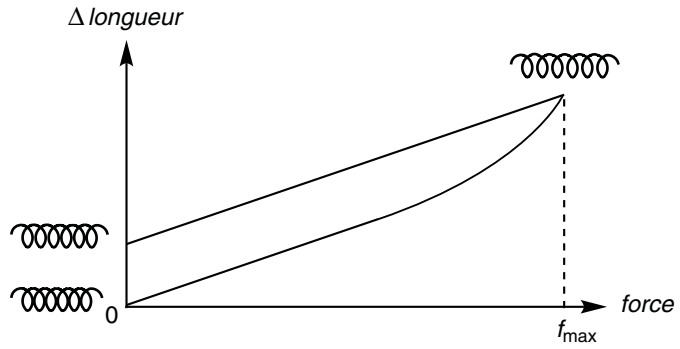


Figure 1.3 – Exemple de phénomène d'hystérésis : utilisation d'un ressort en dehors de son domaine d'élasticité

De façon générale, les phénomènes dissipatifs (frottements visqueux, frottements solides, effet JOULE, etc) et d'hystérésis sont source d'irréversibilité. Une transformation irréversible se traduit par l'existence d'une contribution $\delta_{\mathrm{i}}S$ à la variation d'entropie : la variation de l'entropie du système ne se limite pas au seul terme d'échange. Nous verrons par la suite que la réaction chimique est aussi source d'irréversibilité.

En résumé la création d'entropie est liée soit à une évolution non quasi-statique d'un paramètre, soit à l'existence de phénomènes dissipatifs ou d'hystérésis.

2 Les fonctions d'état utilisées

2.1 Énergie interne et entropie

Il existe, dans la plupart des situations, au moins deux formes de transfert d'énergie qui sont :

- le transfert mécanique dû aux forces de pression :

$$\delta W \;=\; -\,p_{\text{ext}}.\mathrm{d}V$$

  pour une transformation infinitésimale ;
- le transfert thermique, noté δQ pour une variation infinitésimale.

Le premier principe s'écrit alors :

$$\mathrm{d}U \;=\; \delta Q \;-\; p_{\text{ext}}.\mathrm{d}V$$

Dans le cas d'un générateur ou d'une pile électrique nous ajouterons le travail électrique :

$$\delta W' \;=\; E_{\text{gen}}.\mathrm{d}q$$

où E_{gen} est la force électromotrice du générateur (ou de la pile). Dans ce cas le premier principe s'écrit :

$$\mathrm{d}U \;=\; \delta Q \;-\; p_{\text{ext}}.\mathrm{d}V \;+\; E_{\text{gen}}.\mathrm{d}q$$

L'application du second principe permet d'écrire :

$$\mathrm{d}S \;=\; \delta Q/T_{\text{ext}} \;+\; \delta_{\text{i}}S$$

⚠ Il est important de noter que les grandeurs énergie interne et entropie sont supposées définies même en dehors de l'équilibre.

2.2 Autres fonctions rencontrées

Pour des raisons qui apparaîtront clairement lors de l'étude de l'évolution des systèmes sous contraintes extérieures, il est utile d'introduire les fonctions suivantes :

- H : enthalpie $\qquad H \;=\; U \;+\; pV$;
- F : énergie libre ou énergie de HELMHOLTZ $\quad F \;=\; U \;-\; TS$;
- G : enthalpie libre ou énergie de GIBBS $\quad G \;=\; H \;-\; TS$.

2.3 Notion de potentiels thermodynamiques

a) Énergie potentielle

La notion d'énergie potentielle a été introduite en mécanique. Lorsque le travail des actions mécaniques résultant d'une transformation (modification de la position géométrique du système) est indépendant du chemin suivi (cas des actions conservatives), il est possible d'exprimer le travail des actions mécaniques $\delta W_{\text{méca}}$ comme l'opposée de la variation d'une fonction scalaire de l'espace appelée **énergie potentielle**, notée E_{p} selon :

$$\delta W_{\text{méca}} = -\,\mathrm{d}E_{\text{p}}$$

Les positions d'équilibre mécanique correspondent alors aux paramètres géométriques autorisant les extrema d'énergie potentielle compatibles avec les contraintes imposées. Par exemple, pour un point matériel se déplaçant sans frottement sur une trajectoire dans le champ de pesanteur $-g\overrightarrow{e_z}$, les positions d'équilibre correspondent aux extrema (relatifs ou absolus) de la variable de position z. Les positions d'équilibre stables correspondent aux minima. Cette notion se généralise en thermodynamique.
On appelera **potentiel thermodynamique** une fonction d'état qui, pour certaines contraintes imposées par l'opérateur extérieur, tend vers une valeur minimale lorsque le système atteint l'équilibre thermodynamique. Il est nécessaire de classer les variables définissant le système en deux catégories :

- les variables qui peuvent être fixées de l'extérieur, comme la température, la pression, le volume, et éventuellement, au moins de façon théorique l'entropie ;
- les variables internes au système qui peuvent évoluer. Le cas qui sera couramment rencontré est l'avancement d'une réaction chimique se déroulant dans le système.

Le choix du potentiel thermodynamique correspondant aux variables extérieures imposées permet donc de prédire l'évolution du système lors de la variation spontanée de la (ou des) variable(s) interne(s).

b) Cas d'un système évoluant à entropie et volume constants

L'écriture différentielle des deux principes conduit à :

$$\delta Q \;=\; T_{\text{ext}}.(\mathrm{d}S \;-\; \delta_{\text{i}}S) \quad \text{et donc :} \quad \mathrm{d}U \;=\; T_{\text{ext}}.\mathrm{d}S \;-\; p_{\text{ext}}.\mathrm{d}V \;-\; T_{\text{ext}}.\delta_{\text{i}}S.$$

Pour un système évoluant à S et V fixés, $\mathrm{d}S = 0$ et $\mathrm{d}V = 0$. Ce qui donne :

$$\mathrm{d}U \;=\; -\,T_{\text{ext}}.\delta_{\text{i}}S$$

Le second principe impose :

$$\delta_{\text{i}}S \;\geqslant\; 0$$

et donc lors de l'évolution du système U décroît. L'évolution est terminée, c'est-à-dire l'équilibre est atteint lorsque U est minimale.

c) Cas d'un système évoluant à entropie et pression constantes

Il est souhaitable ici d'utiliser le caractère constant de la pression à la place de la valeur constante du volume. Afin de trouver la fonction qui joue désormais le rôle équivalent de l'énergie interne dans le cas d'une évolution à entropie et volume fixés (partie II.3.1.), il est logique d'introduire l'**enthalpie** dont la différentielle s'écrit :

$$\mathrm{d}H \;=\; \mathrm{d}(U \,+\, pV) \;=\; \mathrm{d}U \,+\, V.\mathrm{d}p \,+\, p.\mathrm{d}V.$$

Dans le cas d'un système évoluant à pression extérieure fixée :

$$p \;=\; p_{\mathrm{ext}} \;=\; \text{constante.}$$

Nous en déduisons :

$$\mathrm{d}H \;=\; T_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}S \,-\, p_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}V \,-\, T_{\mathrm{ext}}.\delta_{\mathrm{i}}S \,+\, V.\mathrm{d}p \,+\, p.\mathrm{d}V$$

soit :

$$\mathrm{d}H \;=\; T_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}S \,-\, p_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}V \,-\, T_{\mathrm{ext}}.\delta_{\mathrm{i}}S \,+\, V.\mathrm{d}p \,+\, p_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}H \;=\; T_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}S \,-\, T_{\mathrm{ext}}.\delta_{\mathrm{i}}S \,+\, V.\mathrm{d}p.$$

Pour un système évoluant à entropie constante et à pression constante, $\mathrm{d}S \;=\; 0$ et $\mathrm{d}p \;=\; 0$. Nous en déduisons la différentielle de l'enthalpie :

$$\mathrm{d}H \;=\; -\,T_{\mathrm{ext}}.\delta_{\mathrm{i}}S.$$

Le caractère positif ou nul du terme de création d'entropie impose donc que l'évolution du système dont la pression et l'entropie sont constantes s'effectue à enthalpie décroissante ($\mathrm{d}H \;\leq\; 0$).
L'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie est minimale. L'évolution à pression extérieure constante, avec égalité de la pression extérieure avec la pression intérieure implique que la transformation est une succession d'équilibres mécaniques.

d) Cas d'un système évoluant à volume et température constants

Introduisons l'**énergie libre** du système et sa différentielle :

$$\mathrm{d}F \;=\; \mathrm{d}(U \,-\, TS) \;=\; \mathrm{d}U \,-\, T.\mathrm{d}S \,-\, S.\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}F = T_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}S - p_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}V - T_{\mathrm{ext}}.\delta_i S - T.\mathrm{d}S - S.\mathrm{d}T.$$

Comme par hypothèse le système évolue à température constante égale à celle de l'extérieur ($T \;=\; T_{\mathrm{ext}}$ et $\mathrm{d}T \;=\; 0$), il vient :

$$\mathrm{d}F \;=\; -\,p_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}V \,-\, T_{\mathrm{ext}}.\delta_i S$$

Comme le système évolue à volume constant ($\mathrm{d}V \;=\; 0$) :

$$\mathrm{d}F = -T_{\mathrm{ext}}.\delta_{\mathrm{i}}S.$$

L'énergie libre F est donc minimale lorsque le système atteint l'état d'équilibre pour un système évoluant à volume et température constants.

e) Cas d'un système évoluant à température et pression fixées

Introduisons l'**enthalpie libre** G définie par :

$$G = U + pV - TS$$

et dont la différentielle s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G &= \mathrm{d}(U + pV - TS)\\ &= T_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}S - p_{\mathrm{ext}}.\mathrm{d}V - T_{\mathrm{ext}}.\delta_{\mathrm{i}}S + p.\mathrm{d}V + V.\mathrm{d}p - T.\mathrm{d}S - S.\mathrm{d}T.\end{aligned}$$

En tenant compte de l'évolution à température constante égale à celle de l'extérieur ($T = T_{\mathrm{ext}}$, $\mathrm{d}T = 0$) et à pression constante égale à celle de l'extérieur ($p = p_{\mathrm{ext}}$, $\mathrm{d}p = 0$), l'expression de l'enthalpie libre s'écrit :

$$\mathrm{d}G = -T_{\mathrm{ext}}.\delta_{\mathrm{i}}S.$$

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. L'évolution à température extérieure constante, avec égalité de la température extérieure avec la température intérieure implique que la transformation est une succession d'équilibres thermiques.

f) Cas d'un système isolé

Ce cas, qui correspond en général à des contraintes extérieures rarement rencontrées pour des systèmes chimiques en évolution, se traite de façon très simple. En l'absence de transfert thermique, la variation d'entropie se limite au terme de création :

$$\mathrm{d}S = \delta_{\mathrm{i}}S.$$

Le second principe montre que dans ces conditions l'entropie croît et la fonction $-S$ est donc minimale à l'équilibre.

2.4 Caractère extensif des fonctions *U*, *S*, *H*, *V*, *F* et *G*

Les fonctions énergie interne et entropie sont extensives. Le volume d'un système est aussi une fonction extensive. Le produit d'une fonction extensive par une fonction intensive (par exemple la température, la pression) est aussi une fonction extensive. Donc les fonctions enthalpie, énergie libre et enthalpie libre sont aussi des fonctions d'état extensives.

Chapitre 2

Le potentiel chimique du corps pur

Les systèmes sièges d'une réaction chimique sont à l'évidence des mélanges (au moins le réactif et le produit). Mais le préalable indispensable à l'étude des propriétés des mélanges est une connaissance approfondie des propriétés thermodynamiques du corps pur.
Ce chapitre est consacré à l'étude d'un corps pur soumis à une ou plusieurs contraintes uniformes et à ses propriétés d'équilibre. Il est l'occasion d'introduire deux notions essentielles en thermodynamique : le potentiel chimique et l'entropie molaire absolue.

1 Description thermodynamique d'un corps pur

1.1 Quantité de matière

Une propriété importante d'un système est la quantité de matière qu'il contient. L'unité de quantité de matière du système international est la **mole** (symbole : mol) et fait partie des sept grandeurs fondamentales.

Définition

La **constante d'AVOGADRO**, notée N_A, est égale au nombre d'atomes de carbone contenus dans 12 g de carbone ${}^{12}_{6}C$. Une mole d'une espèce chimique donnée est constituée de N_A constituants élémentaires (atomes, molécules, ions ou association d'ions).

1.2 Grandeurs molaires

Soit Y une grandeur extensive quelconque (par exemple U, S, V, F, G, H). Cette grandeur Y est proportionnelle à la quantité de matière du système lorsque celui-ci ne comporte qu'un seul constituant.
Soit n la quantité de matière du système. Il est possible de construire pour une grandeur extensive Y quelconque, une grandeur intensive Y_{m} associée (grandeur molaire) définie par :

$$Y_{\mathrm{m}} = Y/n.$$

Exemple : Un gaz parfait, dont l'équation d'état est $pV = nRT$, est de volume molaire $V_{\mathrm{m}} = \dfrac{V}{n} = \dfrac{RT}{p}$, soit à $T = 298$ K et sous la pression $p = 1$ bar :

$$V_{\mathrm{m}} = \frac{8,314 \times 298}{10^5} = 24,8.10^{-3}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} = 24,8\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}.$$

L'eau liquide a, en revanche, un volume molaire de 18.10^{-3} $\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$, soit un milieu environ mille fois plus dense.

1.3 Variables d'état

Une fois précisée la quantité de matière présente dans le système à un seul constituant, de quelle information est-il nécessaire de disposer pour connaître le comportement thermodynamique du système ? Cela revient à connaître les **variables d'état** définissant le système. Il n'existe pas de réponse universelle à la question. Cela dépend de la nature physique du système et du degré de précision souhaité.
Deux variables intensives sont en général suffisantes pour décrire les propriétés thermodynamiques de la plupart des corps purs usuels, en tout cas ceux utilisés dans la plupart des réactions chimiques. Ces deux variables peuvent être, par exemple, la **température** et la **pression**. Ces deux paramètres intensifs correspondent aux deux formes d'énergie qu'échangent la plupart des systèmes avec l'extérieur : transfert thermique et transfert mécanique.
Notons que, pour un liquide ou pour un solide, la pression a peu d'influence sur les propriétés thermodynamiques. Si la pression varie assez peu et si on se contente d'une description approchée du système, une grandeur intensive associée à un corps pur solide ou liquide ne dépend que de la température.
Ce choix de deux paramètres intensifs est une approximation. Considérons de l'eau liquide. Cette matière interagit faiblement avec les champs électrique et magnétique. Comme les échanges d'énergie observés lors d'une variation du champ électrique ou du champ magnétique sont très faibles devant ceux mis en jeu pour élever la température de 1 K, l'action de $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{B}$ est en général négligée.

1.4 Variables canoniques associées à une fonction d'état

Soit dU la variation infinitésimale de l'énergie interne entre deux états d'équilibre infiniment proches. En l'absence d'hystérésis et de phénomènes dissipatifs, cette variation infinitésimale s'écrit :

$$\mathrm{d}U \;=\; \delta Q \,+\, \delta W \;=\; \delta Q_{\mathrm{rev}} \,+\, \delta W_{\mathrm{rev}} \;=\; T.\mathrm{d}S \,-\, p.\mathrm{d}V.$$

Si l'état initial et l'état final sont deux états d'équilibre obtenus par variations infinitésimales de paramètres d'état extérieurs, le chemin qui passe de l'un à l'autre ne peut être que parcouru de façon réversible pour le système s'il n'existe pas de phénomène d'hystérésis. Afin de s'affranchir du caractère extensif des variables U, S et V, divisons par n, la quantité de matière du système :

$$\frac{\mathrm{d}U}{n} \;=\; T.\frac{\mathrm{d}S}{n} \,-\, p.\frac{\mathrm{d}V}{n}$$

soit :

$$\mathrm{d}U_{\mathrm{m}} \;= T.\mathrm{d}S_{\mathrm{m}} \,-\, p.\mathrm{d}V_{\mathrm{m}}.$$

L'**énergie interne molaire** U_{m} dépend *a priori* de deux variables intensives que nous noterons α et β. Remarquons alors que, parmi les cinq grandeurs U_{m}, S_{m}, V_{m}, T et p, deux servent de paramètres d'état et nous disposons de la relation différentielle issue du premier principe qui relie dU_{m}, dS_{m} et dV_{m}, qui est la relation établie précédemment. Pour connaître les autres variables, il est donc nécessaire de compléter la description par la donnée *a priori* de deux autres équations. Celles-ci peuvent être :

- $p(V_{\mathrm{m}},T)$ équation d'état ;
- $U_{\mathrm{m}}(T,V_{\mathrm{m}})$ équation de l'énergie.

Néanmoins, un choix judicieux permet de diminuer le nombre d'équations nécessaires. En effet, si on connaît l'énergie interne molaire $U_{\mathrm{m}}(S_{\mathrm{m}},V_{\mathrm{m}})$ en fonction des variables S_{m} et V_{m}, la relation liant dU_{m}, dS_{m} et dV_{m} montre :

$$T \;=\; \left(\frac{\partial U_{\mathrm{m}}}{\partial S_{\mathrm{m}}}\right)_{V_{\mathrm{m}}} \qquad \text{et} \qquad p \;=\; -\left(\frac{\partial U_{\mathrm{m}}}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right)_{S_{\mathrm{m}}}.$$

Les variables S_{m} et V_{m} sont pour cela appelées **variables canoniques** (ou **variables naturelles**) associées à la grandeur énergie interne molaire U_{m}. La donnée de $U_{\mathrm{m}}(S_{\mathrm{m}},V_{\mathrm{m}})$ contient l'ensemble de l'information thermodynamique relative au corps pur étudié.

Pour établir les variables canoniques associées à une fonction d'état, il suffit d'écrire la différentielle de cette fonction : les éléments différentiels apparaissent alors clairement comme les variables naturelles associées à la fonction d'état.

Pour l'énergie libre :

$$F \;=\; U \,-\, TS$$

ce qui donne pour les grandeurs molaires associées :

$$F_{\mathrm{m}} = U_{\mathrm{m}} - T.S_{\mathrm{m}} \qquad \text{et donc :} \qquad \mathrm{d}F_{\mathrm{m}} = \mathrm{d}U_{\mathrm{m}} - T.\mathrm{d}S_{\mathrm{m}} - S_{\mathrm{m}}.\mathrm{d}T$$

ce qui donne après simplification :

$$\mathrm{d}F_{\mathrm{m}} = -p.\mathrm{d}V_{\mathrm{m}} - S_{\mathrm{m}}.\mathrm{d}T.$$

L'énergie libre molaire a donc les variables canoniques V_{m} et T.

Pour l'enthalpie :

$$H = U + pV \qquad \text{et} \qquad H_{\mathrm{m}} = U_{\mathrm{m}} + pV_{\mathrm{m}}$$

$$\mathrm{d}H_{\mathrm{m}} = T.\mathrm{d}S_{\mathrm{m}} - p.\mathrm{d}V_{\mathrm{m}} + p.\mathrm{d}V_{\mathrm{m}} + V_{\mathrm{m}}.\mathrm{d}p = T.\mathrm{d}S_{\mathrm{m}} + V_{\mathrm{m}}.\mathrm{d}p.$$

L'enthalpie molaire a donc les variables canoniques S_{m} et p.

Pour l'enthalpie libre :

$$G = U + pV - TS \qquad \text{et} \qquad G_{\mathrm{m}} = U_{\mathrm{m}} + pV_{\mathrm{m}} - TS_{\mathrm{m}}.$$

Ainsi la différentielle de l'enthalpie libre molaire s'écrit :

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m}} = \mathrm{d}U_{\mathrm{m}} + p.\mathrm{d}V_{\mathrm{m}} + V_{\mathrm{m}}.\mathrm{d}p - T.\mathrm{d}S_{\mathrm{m}} - S_{\mathrm{m}}.\mathrm{d}T = V_{\mathrm{m}}.\mathrm{d}p - S_{\mathrm{m}}.\mathrm{d}T.$$

Seule l'enthalpie libre a ses deux variables canoniques qui ne sont que des grandeurs intensives : la température et la pression.

2 Cas d'un système ouvert

2.1 Introduction au potentiel chimique du corps pur

Jusqu'à présent, seuls les systèmes fermés, sans réaction chimique, ont été étudiés.

Si le système est ouvert (sans réaction chimique), le fait d'étudier une grandeur extensive qui dépend obligatoirement de la quantité de matière du système invite à considérer celle-ci comme une nouvelle variable à laquelle il sera logique d'associer une variable intensive conjuguée.

Définition

Pour un système à un seul constituant (corps pur) pouvant échanger de la matière avec l'extérieur, le **potentiel chimique**, noté usuellement μ^* pour un corps pur, traduit le caractère extensif de la fonction d'état énergie interne. Il est défini de la façon suivante :

$$\mathrm{d}U \;=\; T.\mathrm{d}S \;-\; p.\mathrm{d}V \;+\; \mu^*.\mathrm{d}n$$

soit :

$$\mu^* \;=\; \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$$

où n est la quantité de matière contenue dans le système. Par définition, le potentiel chimique est une grandeur intensive.

2.2 Premières conséquences

Il est possible, en utilisant les relations existant entre les fonctions d'état U, H, F, G, S et les paramètres d'état T, p et V d'exprimer le potentiel chimique à partir des fonctions H, F et G.

Relation entre μ^* et H

À partir de la définition de l'enthalpie $H \;=\; U \;+\; pV$, la différentielle de l'enthalpie s'écrit :

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p.\mathrm{d}V + V.\mathrm{d}p = T.\mathrm{d}S \;-\; p.\mathrm{d}V \;+\; \mu^*.\mathrm{d}n \;+\; p.\mathrm{d}V \;+\; V.\mathrm{d}p$$

soit :

$$\mathrm{d}H \;=\; T.\mathrm{d}S \;+\; V.\mathrm{d}p \;+\; \mu^*.\mathrm{d}n$$

et la relation différentielle liant μ^* et H est donc :

$$\mu^* \;=\; \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p}.$$

Relation entre μ^* et F

À partir de la définition de l'énergie libre $F \;=\; U \;-\; TS$, la différentielle de l'énergie libre s'écrit :

$$\mathrm{d}F \;=\; \mathrm{d}U \;-\; T.\mathrm{d}S \;-\; S.\mathrm{d}T \;=\; T.dS \;-\; p.\mathrm{d}V \;+\; \mu^*.\mathrm{d}n \;-\; T.\mathrm{d}S \;-\; S.\mathrm{d}T$$

soit :

$$\mathrm{d}F \;=\; -\,S.\mathrm{d}T \;-\; p.\mathrm{d}V \;+\; \mu^*.\mathrm{d}n$$

et la relation différentielle liant μ^* et F est donc :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}.$$

Relation entre μ^* et G
À partir de la définition de l'enthalpie libre $G = U + pV - TS$, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}G &= \mathrm{d}U + p.\mathrm{d}V + V.\mathrm{d}p - S.\mathrm{d}T - T.\mathrm{d}S = \\ &\quad T.\mathrm{d}S - p.\mathrm{d}V + \mu^*.\mathrm{d}n + p.\mathrm{d}V + V.\mathrm{d}p - S.\mathrm{d}T - T.\mathrm{d}S \end{aligned}$$

soit :

$$\mathrm{d}G = -S.\mathrm{d}T + V.\mathrm{d}p + \mu^*.\mathrm{d}n$$

et la relation différentielle liant μ^* et G est donc :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}.$$

⚠ Il faut noter, dans les relations établies ci-dessus, l'importance cruciale de la nature des variables bloquées lors de l'opération de dérivation partielle.

2.3 Potentiel chimique et grandeurs molaires

Les fonctions d'état U, H, F et G sont extensives et dépendent donc de trois paramètres d'état (les deux pour les systèmes usuels à un seul constituant, plus un qui traduit le caractère extensif de ces fonctions d'état). Il est possible de choisir, outre la quantité de matière contenue dans le système pour traduire ce caractère extensif, les variables canoniques associées à chaque fonction d'état. Nous considérerons donc les quatre fonctions d'état suivantes associées à leurs variables naturelles :

$$U(S,V,n)\,; \quad H(S,p,n)\,; \quad F(T,V,n) \quad \text{et} \quad G(T,p,n).$$

En revanche, les grandeurs molaires étant intensives, elles ne dépendent que de paramètres intensifs : en particulier, elles ne dépendent plus de n. Il est donc cohérent d'associer les variables correspondantes aux grandeurs molaires construites à partir des fonctions d'état U, H, F et G :

- $U_\mathrm{m}(S_\mathrm{m}, V_\mathrm{m})$ pour l'énergie interne molaire ;
- $H_\mathrm{m}(S_\mathrm{m}, p)$ pour l'enthalpie molaire ;
- $F_\mathrm{m}(T, V_\mathrm{m})$ pour l'énergie libre molaire ;
- $G_\mathrm{m}(T, p)$ pour l'enthalpie libre molaire.

Il apparaît clairement, si on pense à écrire l'enthalpie libre du système ouvert sous la forme :

$$G(T,p,n) \;=\; n.G_{\mathrm{m}}(T,p)$$

que :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \;=\; G_{\mathrm{m}}(T,p)$$

et le potentiel chimique s'identifie à l'**enthalpie libre molaire**. Pour les autres fonctions d'état, la prise en compte rigoureuse des variables bloquées lors des opérations de dérivation partielle montre que la relation entre grandeur molaire et potentiel chimique est plus compliquée.
Pour l'énergie, nous avons :

$$U(S,V,n) \;=\; n.U_{\mathrm{m}}(S_{\mathrm{m}},V_{\mathrm{m}}) \;=\; n.U_{\mathrm{m}}(S/n,V/n)$$

et donc :

$$\mu^* \;=\; \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \;=\; U_{\mathrm{m}}(S/n,V/n) \;+\; n.\left(\frac{\partial}{\partial n}\Big(U_{\mathrm{m}}(S/n,V/n)\Big)\right)_{S,V}.$$

La dernière dérivée partielle n'a aucune raison d'être nulle. Ceci montre bien que le potentiel chimique ne s'identifie clairement qu'à l'enthalpie libre molaire.

2.4 Dérivées premières du potentiel chimique

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

$$\mathrm{d}G \;=\; -\,S.\mathrm{d}T \;+\; V.\mathrm{d}p \;+\; \mu^*.\mathrm{d}n.$$

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

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_{n,p} \;=\; -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_{n,T} \;=\; \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p}.$$

Comme S et V sont deux grandeurs extensives. Nous avons :

$$S \;=\; n.S_{\mathrm{m}} \qquad \text{et} \qquad V \;=\; n.V_{\mathrm{m}}$$

où S_m et V_m sont respectivement l'**entropie molaire** et le **volume molaire** dont les valeurs sont fixées dès que deux paramètres d'état intensifs (par exemple la température T et la pression p) sont fixés. Nous avons donc :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial}{\partial n}\left(n.S_m\right)\right)_{T,p} = S_m$$

et :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial}{\partial n}\left(n.V_m\right)\right)_{T,p} = V_m.$$

⚠ Le potentiel chimique étant une grandeur intensive, il ne dépend pas de la quantité de matière contenue dans le système. Il est donc superflu d'indiquer la quantité de matière n comme variable bloquée lors de l'opération de dérivation partielle.

Dans le cadre de notre travail, le potentiel chimique ne dépend que de deux paramètres intensifs : la température et la pression seront naturellement choisies. Nous avons donc :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p = -S_m\ ; \qquad \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_m.$$

La connaissance du volume molaire, de l'entropie molaire et de leurs dépendances vis-à-vis des variables T et p apporte donc de nombreux renseignements sur le potentiel chimique (et réciproquement bien sûr).

⚠ Si la notion de volume molaire (volume occupé par l'unité de quantité de matière de corps pur) ne pose pas de problème de compréhension, celle d'entropie molaire n'est pas aussi coutumière et familière. Il est donc nécessaire à la fois d'expliciter les processus suivis pour accéder aux valeurs expérimentales et de dégager quelques notions sur la signification physique de cette grandeur. Afin d'atteindre ce but, nous étudierons dans le paragraphe suivant les dérivées secondes du potentiel chimique.

2.5 Dérivées secondes du potentiel chimique

Les calculs développés dans ce paragraphe sont techniques et un peu fastidieux. Ils ne présentent aucune difficuté particulière mais pourront être survolés dans un premier temps.

Le potentiel chimique d'un corps pur dépendant de deux variables intensives, il existe trois dérivées secondes du potentiel chimique par rapport aux deux variables d'état :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2}\right)_p \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p^2}\right)_T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T \partial p}\right).$$

a) Calcul de $\left(\frac{\partial^2\mu^*}{\partial T^2}\right)_p$

En tenant compte de la dérivée première du potentiel chimique par rapport à la température, nous avons :

$$\left(\frac{\partial^2\mu^*}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\mu^*}{\partial T}\right)_p\right)_p = -\left(\frac{\partial S_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p.$$

L'expression différentielle du premier et du second principe en variables température et pression permet d'accéder à la dérivée partielle $\left(\frac{\partial S_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p$. En travaillant avec la grandeur enthalpie molaire H_m pour exprimer $C_{p,\mathrm{m}}$ la capacité thermique molaire à pression constante, il vient par définition :

$$C_{p,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p.$$

La différentielle de l'enthalpie molaire s'écrit :

$$\mathrm{d}H_\mathrm{m} = C_{p,\mathrm{m}}.\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T.\mathrm{d}p.$$

D'autre part :

$$\mathrm{d}H_\mathrm{m} = T\mathrm{d}S_\mathrm{m} + V_\mathrm{m}.\mathrm{d}p.$$

soit :

$$\mathrm{d}S_\mathrm{m} = \frac{\mathrm{d}H_\mathrm{m} - V_\mathrm{m}.\mathrm{d}p}{T}$$

Nous obtenons ainsi l'expression de l'entropie molaire en variables température et pression :

$$\mathrm{d}S_\mathrm{m} = \left(\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}\right).\mathrm{d}T + \left(\frac{\left(\left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T - V_\mathrm{m}\right)}{T}\right).\mathrm{d}p$$

$\mathrm{d}H_\mathrm{m}$ et $\mathrm{d}S_\mathrm{m}$ sont des différentielles totales. L'application du théorème de SCHWARZ conduit aux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial C_{p,\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}\right)\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\left(\left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T - V_\mathrm{m}\right)}{T}\right)\right)_p$$

Ce qui donne après développement et substitution :

$$\left(\frac{\partial H_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T - V_{\mathrm{m}} = -T.\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p.$$

L'expression de la différentielle de la fonction S_{m} s'écrit donc :

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{m}} = biggl(\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}\right).\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p.\mathrm{d}p.$$

Nous obtenons ainsi deux résultats essentiels :

$$\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p = \frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p.$$

Ces deux relations sont connues sous le nom de relations de CLAPEYRON. Dans le cadre de notre étude de l'influence des paramètres pression et température sur le potentiel chimique, il est essentiel de connaître le comportement de la grandeur entropie molaire en fonction de ces paramètres d'état. Le résultat recherché s'écrit :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}$$

b) Calcul de $\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T \partial p}\right)$

Étudions maintenant la dérivée seconde croisée du potentiel chimique vis-à-vis des paramètres d'état température et pression :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}(-S_{\mathrm{m}})\right)_T = -\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p.$$

Il est possible de faire apparaître le **coefficient thermoélastique α** (coefficient de dilatation isobare).

$$\alpha = \frac{1}{V}.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V_{\mathrm{m}}}.\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p.$$

Nous en déduisons :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p \partial T}\right) = \alpha V_{\mathrm{m}}$$

et :

$$-\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T = \alpha V_{\mathrm{m}}.$$

c) Calcul de $\left(\frac{\partial^2\mu^*}{\partial p^2}\right)_T$

Considérons maintenant la dérivée seconde du potentiel chimique par rapport à la pression :

$$\left(\frac{\partial^2\mu^*}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial\mu^*}{\partial p}\right)_T\right)_T = \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T.$$

Il est possible de faire apparaître le **coefficient de compressibilité isotherme χ_T** :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}.\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_\mathrm{m}}.\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T$$

et donc :

$$\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T = -\chi_T.V_\mathrm{m}$$

et pour la dérivée seconde du potentiel chimique par rapport à la pression :

$$\left(\frac{\partial^2\mu^*}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T = -\chi_T.V_\mathrm{m}.$$

En conclusion, nous avons établi que la dépendance du potentiel chimique avec les paramètres d'état température et pression est contenue dans les grandeurs $V_\mathrm{m}(T,\ p)$ et $S_\mathrm{m}(T,\ p)$. Cela revient donc à déterminer les grandeurs $C_{p,\mathrm{m}}(T,\ p)$, $\alpha(T,\ p)$ et $\chi_T(T,\ p)$ et explique l'importance de ces grandeurs.

2.6 Relation de GIBBS-HELMHOLTZ

Cette relation importante relie **potentiel chimique** et **enthalpie molaire**. Ceci confirme, dans le cas particulier de l'enthalpie, que le potentiel chimique d'un corps pur contient toute l'**information thermodynamique** intensive relative à celui-ci. À partir de la relation $G = H - TS$, en divisant par la quantité de matière n du système, il vient :

$$\mu^* = H_\mathrm{m} - T.S_\mathrm{m}.$$

La différentielle du potentiel chimique en variables température et pression conduit aux relations :

$$\mathrm{d}\mu^* = -S_\mathrm{m}.\mathrm{d}T + V_\mathrm{m}.\mathrm{d}p \qquad \text{et} \qquad -S_\mathrm{m} = \left(\frac{\partial\mu^*}{\partial T}\right)_p$$

soit : $\mu^* = H_\mathrm{m} + T.\left(\frac{\partial\mu^*}{\partial T}\right)_p$. Isolons l'enthalpie dans un membre et divisons par T^2 :

$$\frac{H_\mathrm{m}}{T^2} = \frac{\mu^*}{T^2} - \frac{1}{T}.\left(\frac{\partial\mu^*}{\partial T}\right)_p.$$

On reconnaît, dans le membre de droite, la dérivée partielle par rapport à la température de $-\dfrac{\mu^*}{T}$. Nous obtenons donc la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$H_{\mathrm{m}} \;=\; -\,T^2.\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu^*}{T}\right)\right)_p.$$

3 Entropie molaire absolue

L'étude du paragraphe précédent montre l'importance des deux dérivées premières du potentiel chimique : le volume molaire V_{m} et l'entropie molaire S_{m}.
Si la première ne pose pas *a priori* de difficulté particulière pour la mesure et le sens physique, l'entropie molaire nécessite une convention supplémentaire pour pouvoir associer à un corps pur dans un état physique donné, une valeur numérique. En effet, les grandeurs physiques facilement mesurables associées à l'entropie sont la capacité thermique à pression constante et la dérivée partielle du volume molaire par rapport à la température à pression fixée.

3.1 Troisième principe de la thermodynamique ou principe de NERNST

Définition

Au zéro absolu de température, l'entropie molaire de tout solide parfaitement cristallisé est, par convention, nulle. Parfaitement cristallisé signifie absence complète de désordre. Ce critère se vérifie par la détermination de la structure du solide. Il est vérifié pour la plupart des solides courants.

Exemple de solide non parfaitement cristallisé

Le monoxyde de carbone solide est une exception. Les molécules possèdent un très faible moment dipolaire électrique et il existe dans le solide un certain désordre dans l'orientation relative de ces dipôles : ils ne sont pas tous parallèles entre eux, même au zéro absolu. En conséquence, le monoxyde de carbone solide n'est pas d'entropie nulle à $T \;=\; 0\,\mathrm{K}$.

3.2 Détermination de l'entropie molaire absolue

La différentielle de l'entropie molaire s'écrit :

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{m}} \;=\; \left(\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}\right).\mathrm{d}T \;-\; \left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p.\mathrm{d}p$$

À pression constante, par exemple à $p = p^\circ = 1$ bar, la connaissance de la capacité thermique à pression constante $C_{p,\mathrm{m}}(T,p)$, notée alors $C^\circ_{p,\mathrm{m}}(T)$ permet d'accéder, par intégration, à $S^\circ_{\mathrm{m}}(T)$:

$$S^\circ_{\mathrm{m}}(T) - S^\circ_{\mathrm{m}}(T = 0) = \int_{T=0}^{T} \frac{C^\circ_{p,\mathrm{m}}(T)}{T}.\mathrm{d}T$$

en utilisant le troisième principe, c'est-à-dire, en tenant compte de $S^\circ_{\mathrm{m}}(T = 0) = 0$:

$$S^\circ_{\mathrm{m}}(T) = \int_{T=0}^{T} \frac{C^\circ_{p,\mathrm{m}}(T)}{T}.\mathrm{d}T.$$

La relation établie ci-dessus est valable tant qu'il n'y a pas de changement d'état. Lors d'une **transition de phase** à laquelle est associée une **enthalpie de changement d'état**, l'existence de cette grandeur montre que l'entropie des deux phases diffère. En utilisant la relation :

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}$$

la variation d'entropie associée à la transformation d'une mole de corps pur sous la phase α en une mole de corps pur sous la phase β est égale à $L^\circ_{\alpha,\beta}/T_{\mathrm{ch}}$ où $L^\circ_{\alpha,\beta}$ est l'enthalpie de changement d'état sous la pression standard p°et T_{ch} est la température de changement d'état.
Nous en déduisons l'expression littérale de $S^\circ_{\mathrm{m}}(T)$ pour les liquides et les gaz :
pour les liquides :

$$S^\circ_{\mathrm{m}}(T) = \int_{T=0}^{T_{\mathrm{fus}}} \frac{C^\circ_{p,\mathrm{m,solide}}(T)}{T}.\mathrm{d}T + \frac{L_{\mathrm{fus}}}{T_{\mathrm{fus}}} + \int_{T_{\mathrm{fus}}}^{T} \frac{C^\circ_{p,\mathrm{m,liquide}}(T)}{T}.\mathrm{d}T$$

pour les gaz :

$$S^\circ_{\mathrm{m}}(T) = \int_{T=0}^{T_{\mathrm{fus}}} \frac{C^\circ_{p,\mathrm{m,solide}}(T)}{T}.\mathrm{d}T + \frac{L_{\mathrm{fus}}}{T_{\mathrm{fus}}} + \int_{T_{\mathrm{fus}}}^{T_{\mathrm{éb}}} \frac{C^\circ_{p,\mathrm{m,liquide}}(T)}{T}.\mathrm{d}T + \frac{L_{\mathrm{éb}}}{T_{\mathrm{éb}}} + \int_{T_{\mathrm{eb}}}^{T} \frac{C^\circ_{p,\mathrm{m,gaz}}(T)}{T}.\mathrm{d}T.$$

L'**entropie molaire standard** d'un corps pur est ainsi accessible à partir de la connaissance de la grandeur $C^\circ_{p,\mathrm{m}}(T)$, des enthalpies de changement d'état (dans le cas des liquides et des gaz) et de l'application du troisième principe. Cette grandeur numérique est appelée **entropie molaire absolue**. Le dernier adjectif qualificatif est

dû à l'application du troisième principe qui choisit le point fixe de l'intégration par rapport à la température.

Remarque : notons que les équations ci-dessus sont définies à pression constante.

Les tables numériques disponibles dans la littérature sont proposées pour la pression $p = p^\circ = 1$ bar (la pression p° est appelée pression standard). Il s'agit alors d'entropie molaire absolue standard (sous $p = p^\circ$) et cette grandeur est notée S°_{m}.

La courbe représentée dans la figure 2.1 donne les variations de l'entropie molaire absolue standard du phosphore blanc en fonction de la température. On note les **discontinuités** de la grandeur à chaque changement d'état.

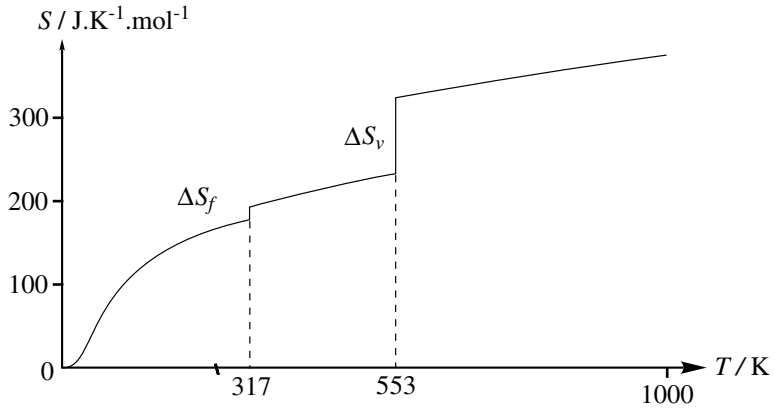


Figure 2.1 – Entropie molaire absolue standard du phosphore blanc en fonction de la température

Parmi les grandeurs apparaissant dans les liens entre capacités thermiques molaires à pression constante et entropie molaire absolue, seule la température d'ébullition dépend notablement de la pression. En conséquence, l'entropie molaire absolue des gaz varie beaucoup plus avec la pression que l'entropie des autres phases : une pression plus élevée se traduit (voir le chapitre sur les équilibres de phases du corps pur) par une température d'ébullition plus basse ; donc l'intégrale d'une fonction positive $(C^\circ_{p,\mathrm{m}}(T)/T)$ est calculée sur un domaine plus restreint et donc décroît avec l'augmentation de pression.

Ceci s'interprète au niveau microscopique par une contrainte plus grande pour les constituants : ils sont astreints à se déplacer dans une portion plus petite de l'espace, ce qui conduit à un désordre moins grand.

3.3 Capacités thermiques molaires

La capacité thermique molaire à volume constant $C_{V,\mathrm{m}}$ et la capacité thermique molaire à pression constante $C_{p,\mathrm{m}}$ jouent un rôle important en thermodynamique chimique

a) Relation entre $C_{p,\mathrm{m}}$ et $C_{V,\mathrm{m}}$

Rappelons les relations existant entre capacité thermique molaire et énergie interne molaire U_m ou enthalpie molaire H_m :

$$C_{V,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_V \qquad C_{p,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p.$$

Nous avons démontré au **2.5.** la relation :

$$\mathrm{d}S_\mathrm{m} = \left(\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}\right).\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p.\mathrm{d}p.$$

Il est possible de démontrer de façon comparable que :

$$\mathrm{d}S_\mathrm{m} = \left(\frac{C_{V,\mathrm{m}}}{T}\right).\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}}.\mathrm{d}V_\mathrm{m}.$$

Égalons les deux expressions et écrivons la différentielle de V_m en variables T et p.

$$\left(\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}\right).\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p.\mathrm{d}p =$$

$$\left(\frac{C_{V,\mathrm{m}}}{T}\right).\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}}.\left[\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p.\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T.\mathrm{d}p\right]$$

ce qui donne après réarrangement :

$$\left(C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} - T.\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}}.\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p\right).\mathrm{d}T =$$

$$T.\left(\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}}.\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p\right).\mathrm{d}p.$$

Cette relation est vérifiée en tout point. Comme les variables T et p sont indépendantes, cela signifie que les deux facteurs des éléments différentiels $\mathrm{d}T$ et $\mathrm{d}p$ sont nuls. Utilisons la relation cyclique pour les variables T, p et V_m :

$$\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p.\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V_\mathrm{m}}.\left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T = -1.$$

Nous en déduisons :

$$\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T.\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}}$$

Ceci montre bien que l'élément en facteur de $\mathrm{d}p$ est effectivement nul et que celui en facteur de $\mathrm{d}T$ impose la relation suivante (relation de MAYER) :

$$C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = T.\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}}.\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p$$

Introduisons les coefficients thermoélastiques α et β :

$$\alpha = \frac{1}{V_\mathrm{m}}.\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p \qquad \text{et} \qquad \beta = \frac{1}{p}.\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}}.$$

La différence des capacités thermiques à pression constante et à volume constant est donc liée aux coefficients thermoélastiques α et β :

$$C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = \alpha\beta p V_\mathrm{m} T \quad \text{(relation de MAYER généralisée).}$$

Cas des gaz parfaits
L'équation d'état est :

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m}} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}} = \frac{R}{V_\mathrm{m}}.$$

Le volume molaire du gaz V_m et sa dérivée partielle par rapport à la température à pression constante s'expriment selon :

$$V_\mathrm{m} = \frac{RT}{p} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}.$$

La relation entre capacités thermiques molaires s'écrit donc :

$$C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = T.\left(\frac{R}{V_\mathrm{m}}\right).\left(\frac{R}{p}\right) = R \qquad \text{(relation de MAYER)}$$

b) Relation avec la structure de la matière : cas des gaz

Nous nous plaçons dans cette partie dans le cas des gaz parfaits. Dans ce cas, le comportement des capacités thermiques n'est lié qu'à l'existence de structures internes aux molécules constituant le gaz et ne dépend pas de forces intermoléculaires à grandes distances qui sont à prendre en compte dans le cas de gaz réels.

Les différentes formes d'énergie moléculaire
La capacité thermique à volume constant traduit l'aptitude d'une structure à stocker (à volume constant), de l'énergie fournie. Au niveau microscopique, l'énergie peut être stockée sous différentes formes :

- **énergie cinétique de translation** : à chaque molécule ou atome est associée l'énergie cinétique de translation du centre de masse :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)$$

  Il y a trois degrés de liberté correspondant aux trois directions indépendantes de l'espace euclidien ;
- **énergie cinétique de rotation** : une molécule polyatomique possède au moins deux degrés de liberté de rotation (deux pour les molécules linéaires et trois pour les molécules non-linéaires).
  Dans le cas d'une molécule linéaire, cela correspond aux rotations autour de deux axes orthogonaux à l'axe de la molécule et orthogonaux entre eux. À un mouvement de rotation est associée l'énergie cinétique $E_{\text{cin}}^{\text{rot}}$:

$$E_{\text{cin}}^{\text{rot}} = \frac{1}{2}J_i\omega_i^2$$

  où J_i est le moment d'inertie par rapport à l'axe de rotation et ω_i est la vitesse angulaire de rotation autour de cet axe ;
- **énergie de vibration** : dans les structures polyatomiques (molécules ou ions), les atomes vibrent au voisinage de leur position d'équilibre.
  À chaque mouvement de vibration est associée une énergie cinétique (mouvement relatif par rapport au centre d'inertie de la structure) et une énergie potentielle (énergie potentielle de vibration).
  Dans une structure comportant n atomes, il faut $3n$ coordonnées pour préciser la position de chacun. Une possibilité est de préciser la position du centre d'inertie (3 coordonnées), la rotation de la molécule (2 ou 3 coordonnées selon la géométrie de la molécule). Il reste donc $3n-5$ (molécules linéaires) ou $3n-6$ (molécules non linéaires) coordonnées pour les mouvements de vibration.

Probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie

L'étude quantique des systèmes microscopiques montre que les niveaux d'énergie accessibles sont discrets. D'autre part, la description statistique des systèmes associe à chaque niveau d'énergie E une probabilité d'occupation qui, dans le cas de l'approximation de BOLTZMANN est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right)$ où k_{B} est la constante de BOLTZMANN et T est la température absolue du système.

Pour qu'un système puisse utiliser une forme d'énergie pour stocker l'énergie apportée au système, les différents niveaux d'énergie correspondants doivent avoir une probabilité d'occupation notable et l'ordre de grandeur des écarts d'énergie entre les niveaux doit être comparable ou inférieur à $k_{\text{B}}T$.

D'autre part, le théorème d'équipartition de l'énergie établit que, pour une énergie dépendant du carré d'une coordonnée généralisée (une coordonnée d'espace (position,

angle) ou une vitesse (linéaire, angulaire)) et dont les niveaux sont effectivement occupés, sa contribution à la capacité thermique à volume constant est $R/2$.

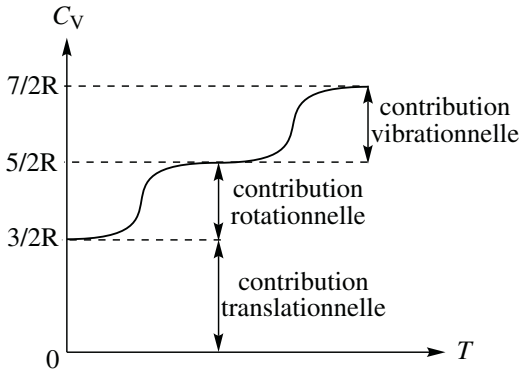


Figure 2.2 – Capacité thermique molaire à volume constant d'une molécule diatomique en fonction de la température

Interprétation des courbes $C_{V,\mathrm{m}}(T)$

L'allure de la courbe $C_{V,\mathrm{m}}(T)$ pour des gaz parfaits en fonction de la température est donnée figure 2.2. L'allure de la courbe s'interprète par l'intervention successive de différentes formes d'énergie.

À basse température, seule l'énergie cinétique de translation du centre d'inertie contribue à la capacité thermique molaire et celle-ci vaut $\frac{3}{2}R$. Ceci explique la valeur constante de la capacité thermique molaire des gaz parfaits monoatomiques.

Pour un gaz diatomique, la capacité thermique molaire croît ensuite avec la température vers la valeur constante $\frac{5}{2}R$ à partir d'une température T_{rot} qui dépend de la structure de la molécule (moment d'inertie pour la rotation autour d'un axe quelconque orthogonal à l'axe de la liaison internucléaire).

Dans le cas des molécules polyatomiques non linéaires, il apparaît deux ou trois températures caractéristiques liées à l'existence de deux ou trois moments d'inertie différents. Lorsque la température croît à nouveau, il est possible d'observer une nouvelle augmentation de la capacité thermique molaire à volume constant vers la valeur asymptotique $\frac{7}{2}R$ pour les molécules diatomiques. Il existe dans une molécule diatomique un mode de vibration correspondant à l'élongation le long de la direction interatomique. À ce mouvement de vibration correspondent deux formes d'énergie : l'énergie cinétique et l'énergie potentielle élastique due ici à l'interaction entre les atomes qui sera modélisée par un ressort de constante de force k.

Ces deux formes d'énergie dépendent de façon quadratique soit de la vitesse (énergie cinétique), soit de la position (énergie potentielle) et, par application du théorème

d'équipartition de l'énergie, chaque forme d'énergie contribue pour $R/2$ à la capacité thermique lorsque la température est suffisamment élevée et que les niveaux de vibration sont notablement peuplés. Il apparaît donc une température caractéristique, notée T_{vib}, liée à la structure de la molécule diatomique (moment d'inertie et constante de force de la liaison), qui repère la transition entre les domaines de température où seul le niveau de vibration fondamental est occupé et les domaines où de nombreux niveaux de vibration sont peuplés. La figure 2.3 schématise une molécule diatomique où il existe deux axes de rotation équivalents orthogonaux à la direction de liaison et où la liaison est modélisée par un ressort de constante de force k.

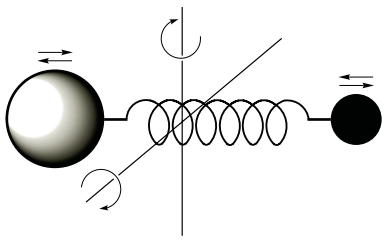


Figure 2.3 – Degrés de liberté internes d'une molécule diatomique : rotations autour de deux axes orthogonaux à l'axe interatomique passant par le centre d'inertie et vibration le long de l'axe interatomique

Pour des atomes massifs et pour des liaisons laches, la température T_{vib} est basse.

À titre indicatif, nous avons les valeurs numériques suivantes :

Molécule	I_2	Cl_2	N_2	H_2
T_{vib} / K	308	805	3374	6215

Pour des températures voisines de 300 K, seul le premier niveau de vibration est peuplé et la vibration ne contribue pas à la capacité thermique molaire à volume constant. Pour les molécules polyatomiques constituées de n atomes, il existe $3n - 5$ (molécule linéaire) ou $3n - 6$ (molécule non linéaire) modes propres de vibration. À chaque mode propre est associée une fréquence propre et donc une température T_{vib}. Ces températures sont en général supérieures à 400 K et les niveaux de vibration autres que le fondamental sont peu occupés. En conséquence les molécules ne stockent pas à température ambiante l'énergie sous forme d'énergie de vibration.

Conclusion

• pour un gaz parfait monoatomique : à toute température :

$$C_{V,\text{m}} = \frac{3}{2}.R \qquad \text{et} \qquad C_{p,\text{m}} = \frac{5}{2}.R$$

• pour un gaz parfait polyatomique : à des températures suffisamment élevées pour que les contributions de rotation soient totales :

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}.R \qquad \text{et} \qquad C_{p,\mathrm{m}} = \frac{7}{2}.R \qquad \text{pour les molécules linéaires}$$

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3R \qquad \text{et} \qquad C_{p,\mathrm{m}} = 4R \qquad \text{pour les molécules non linéaires}$$

Les gaz qui présentent des capacités thermiques molaires supérieures ont une contribution notable des modes de vibration. Ce phénomène prend de l'importance lorsque la température croît.

c) Relation avec la structure de la matière : cas des solides

En utilisant la relation liant capacité thermique molaire à volume constant et capacité thermique molaire à pression constante (relation de MAYER établie au **3.3.a**), la faible dépendance du volume molaire avec la température et la pression pour les solides rend négligeable dans la plupart des situations la différence entre la capacité thermique molaire à volume constant et la capacité thermique molaire à pression constante. Nous avons donc :

$$C_{p,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}}.$$

Pour un solide, l'allure de la courbe donnant la capacité thermique molaire à volume constant en fonction de la température est donnée à la figure 2.4.

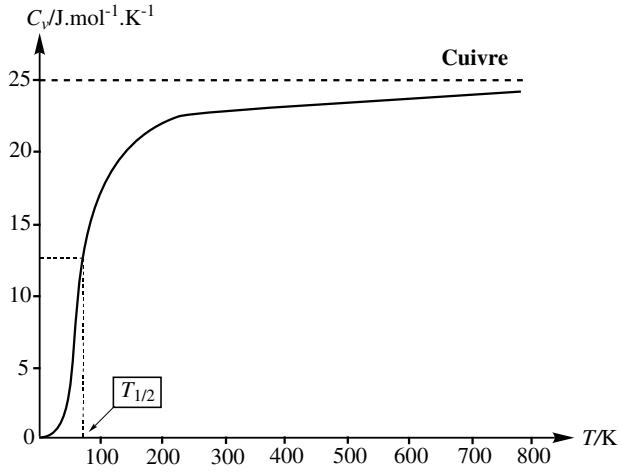


Figure 2.4 – Variation de la capacité thermique molaire à volume constant du cuivre

Les deux éléments importants de cette courbe sont l'asymptote et l'ordre de gran-

deur de la température où la moitié de la valeur asymptotique est atteinte. Soit $T_{1/2}$ la température pour laquelle la moitié de la valeur asymptotique à haute température de la capacité thermique à volume constant est atteinte. La **température de DEBYE** est la température T_D qui vérifie la relation : $T_D = 4.T_{1/2}$. D'autre part, la valeur asymptotique est liée à la structure du cristal : la capacité thermique molaire vaut $3R$ par unité de quantité de matière d'atomes ou ions constituant le cristal dans de très nombreuses situations. Ces constatations expérimentales s'expliquent assez simplement par le modèle suivant : dans un cristal, chaque atome ou ion occupe une position d'équilibre. Le potentiel auquel il est soumis est bien décrit en première approximation par un potentiel harmonique de la forme :

$$V(x,y,z) = \frac{1}{2}(k_x x^2 + k_y y^2 + k_z z^2).$$

où x, y et z repèrent la position d'un atome ou d'un ion par rapport à sa position d'équilibre dans le cristal. Il y a donc trois directions de l'espace qui sont indépendantes, avec deux formes d'énergie associées à chaque mouvement de vibration (énergie cinétique et énergie potentielle). L'application du théorème d'équipartition de l'énergie permet de comprendre facilement la valeur numérique de l'asymptote ($R/2$ par degré de liberté, donc R par direction et par unité de quantité de matière d'oscillateur). On comprend aussi pourquoi la capacité thermique molaire asymptotique d'un sel comme le chlorure de sodium est deux fois plus élevée que celle d'un métal comme le sodium.

La température de DEBYE est liée à la nature du potentiel subi par l'atome ou l'ion dans sa position d'équilibre au sein du cristal, c'est-à-dire à la possibilité d'occuper à une température donnée les niveaux de vibration. Plus un cristal est rigide (ce qui correspond à des valeurs élevées des constantes de force k_i), et les masses des atomes faibles, plus la température de DEBYE sera élevée. Pour un cristal ionique constitué d'ions polyatomiques, la valeur de la capacité thermique à haute température sera supérieure à celle attendue par le modèle précédent. En effet, l'existence de vibrations intraioniques dans les ions constituant le cristal permet de stocker l'énergie.

D'autre part, les métaux de transition ont une structure électronique assez complexe, avec en particulier des niveaux d'énergie électroniques non occupés à basse température, mais proches et qui peuvent être peuplés à des températures de quelques centaines de kelvin. Ceci explique que les capacités thermiques molaires de certains métaux de transition soient supérieures aux valeurs attendues par application du modèle précédent.

d) Relation avec la structure de la matière : cas des liquides

Ici, contrairement aux cas des gaz et solides, il n'y a pas de modèle simple qui permet d'interpréter les capacités thermiques molaires. Les grandeurs mesurées sur les

liquides sont supérieures à celles des solides correspondants.

4 Étude de l'entropie molaire absolue de quelques substances

4.1 Les gaz

Le tableau ci-dessous contient quelques données d'entropie molaire absolue standard S°_m sous $p = p^\circ = 1$ bar et à $T = 298$ K.

Gaz	He	Ne	F_2	Cl_2	Br_2	H_2	O_2	N_2
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	126,2	146,3	202,8	223,1	245,5	130,7	205,2	191,6

Gaz	HF	HCl	HBr	NO	CO	CO_2	H_2O	NH_3
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	173,8	186,9	198,7	210,8	197,7	213,8	188,8	192,8

Remarquons que l'entropie molaire absolue des gaz monoatomiques (gaz nobles) est notablement plus faible que la plupart des autres gaz. L'évolution de cette grandeur avec la masse des atomes (l'entropie molaire absolue croît avec la masse des atomes) est bien décrite par la mécanique statistique.
Pour les gaz polyatomiques comportant peu d'atomes (2 à 5 environ) et à l'exception du dihydrogène, un ordre de grandeur raisonnable à retenir est 200 J·K^{-1}·mol^{-1} (sous $p = p^\circ = 1$ bar et à $T = 298$ K). L'évolution au sein d'une famille (les dihalogènes, les halogénures d'hydrogène) s'explique bien à partir de la connaissance des courbes donnant les capacités thermiques molaires à pression constante.

Évolution de l'entropie molaire absolue dans la famille des dihalogènes gazeux
Outre les grandeurs associées aux changements d'état, la comparaison des températures T_{rot} et T_{vib} (voir **3.3.b**) permet de rationnaliser l'évolution de l'entropie molaire absolue au sein de cette famille. En raison de la masse plus faible des atomes et des distances internucléaires plus courtes, le moment d'inertie croît dans la séquence F_2, Cl_2, Br_2, I_2. Donc la température T_{rot} décroît dans cette même séquence. Ainsi, pour les dihalogènes les plus lourds, la contribution de la rotation à la capacité thermique est plus précoce en température et l'entropie molaire absolue est donc plus élevée. D'autre part la liaison X_2 est de rigidité décroissante lorsque la masse de X augmente (ceci est mis en évidence par des propriétés spectroscopiques). Donc la température T_{vib} décroît avec l'augmentation de la masse et la contribution de la vibration à l'entropie molaire absolue à une température donnée est plus importante.

Influence du nombre d'oscillateurs
Lorsque le nombre d'atomes croît, il existe dans la structure plus de modes de vibration, donc la capacité thermique à pression constante, pour des structures voisines

(mêmes types d'atomes et de liaisons), croît. L'entropie molaire absolue augmente aussi. Ceci est bien illustré dans la série CH_4, C_2H_4, C_2H_6.

Gaz	CH_4	C_2H_4	C_2H_6
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	186,3	219,6	229,6

Notons aussi que l'augmentation des moments d'inertie a pour conséquence la diminution des températures de rotation T_{rot} et contribue à l'augmentation de l'entropie molaire.

4.2 Les liquides

Liquide	Br_2	H_2O	CH_3OH	H_2SO_4
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	152,2	70,0	126,8	156,9

Pour une même substance, l'entropie molaire absolue est plus élevée pour le gaz que pour le liquide à température et pression données. Ceci s'explique par le désordre de position qui est beaucoup plus élevé pour le gaz que pour le liquide. Si le liquide est constitué de molécules de moments d'inertie élevés et comportant plusieurs atomes, les valeurs d'entropies molaires absolues peuvent être relativement élevées et supérieures à celles de certains gaz (comparez les valeurs relatives aux gaz nobles et à l'acide sulfurique liquide).

4.3 Les solides

Le tableau indique les valeurs de l'entropie molaire absolue (en J·K^{-1}·mol^{-1}), de la capacité thermique molaire à pression constante (en J·K^{-1}·mol^{-1}) et du rapport de cette grandeur à $3R$. Les grandeurs sont mesurées à $T = 298$ K sous $p = p^\circ = 1$ bar.

Solide	Al	Ag	C gr	C di	AgCl	CaO	HgO	MgO	NaCl	$NaHCO_3$
S°_m	28,3	42,5	5,7	2,4	96,2	38,2	70,3	26,9	72,1	101,7
$C^\circ_{p,m}$	24,2	24,2	8,5	6,1	50,8	42,1	44,1	37,1	50,5	87,6
$C^\circ_{p,m}/(3R)$	0,97	0,97	0,34	0,24	2,04	1,69	1,77	1,49	2,02	3,51

La comparaison des valeurs mesurées pour l'entropie molaire absolue des différents solides s'effectue dans le cadre du modèle simple de l'oscillateur harmonique tridimensionnel élaboré pour interpréter les capacités thermiques molaires des solides. Comme l'entropie molaire absolue standard se déduit de la capacité thermique molaire à pression constante par intégration de $C^\circ_{p,m}/T$, une température de DEBYE basse et une valeur élevée de l'asymptote (liée aux nombres d'atomes ou d'ions constitutifs du cristal) expliquent des valeurs élevées de l'entropie molaire absolue.

- La faible valeur de l'entropie molaire absolue du diamant (noté C di) est due à un cristal très rigide, donc à haute température de DEBYE : en conséquence $C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}$ n'atteint pas sa valeur asymptotique à 298 K.
- Pour le cristal de chlorure d'argent (et autres cristaux de même stœchiométrie), on attend pour la capacité thermique molaire à pression constante la valeur asymptotique de $6R$.

  Le fait de dépasser cette valeur peut s'expliquer par les éléments suivants : le modèle de l'oscillateur harmonique ne s'applique pas rigoureusement à ces systèmes mais n'en propose qu'une description approchée, l'approximation qui assimile $C_{p,\mathrm{m}}$ et $C_{V,\mathrm{m}}$ est approchée et l'existence de défauts dans le cristal augmente l'entropie de celui-ci.
- Pour le cristal d'hydrogénocarbonate de sodium, la valeur notablement supérieure de la capacité thermique molaire à pression constante (et donc de l'entropie molaire absolue) est due à l'ion HCO_3^- qui possède de nombreux degrés de vibration interne.

5 Quelques expressions et propriétés du potentiel chimique d'un corps pur

5.1 Cas des gaz parfaits

Un gaz parfait suit l'équation d'état :

$$pV = nRT \qquad \text{ou} \qquad pV_{\mathrm{m}} = RT$$

où V_{m} est le volume molaire du gaz. Le lien entre le comportement macroscopique du système donné par son équation d'état et le comportement microscopique est interprété par la mécanique statistique (bien sûr hors-programme). Le comportement de gaz parfait est observé pour des populations de particules de **volume propre négligeable** devant le volume disponible et dont les interactions sont de portée très faible devant la distance moyenne entre les particules. Nous allons montrer dans ce qui suit que l'existence de l'équation d'état des gaz parfaits impose une forme à l'expression mathématique du potentiel chimique.

Pour établir cette relation, utilisons la dépendance du potentiel chimique avec la pression. Nous avons établi au 2.4. :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_{\mathrm{m}}.$$

Or pour un gaz parfait, le volume molaire s'écrit : $V_{\mathrm{m}} = \dfrac{RT}{p}$. Il reste donc à intégrer

l'équation aux dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p}.$$

À température fixée :

$$\mathrm{d}\mu^* = RT.\frac{\mathrm{d}p}{p}$$

s'intègre simplement en :

$$\mu^*(T,\ p) = \lambda(T) + RT.\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

où $\lambda(T)$ est une fonction ne dépendant que de la température. L'expression précédente s'écrit plutôt sous la forme :

$$\mu^*(T,\ p) = \mu^*(T,p^\circ) + RT.\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

p° est une pression particulière appelée pression de référence. La valeur choisie par les chimistes est p° = 1 bar et s'appelle pression standard.

Remarque. La donnée de l'équation d'état ne contient pas toute l'information thermodynamique : pour accéder à l'ensemble de celle-ci, il faudrait connaître la fonction $\mu^*(T,p^\circ)$, qui ne dépend que de la température. Cette grandeur, qui est le potentiel chimique du corps pur dans des conditions physiques particulières, c'est-à-dire à la pression standard $p = p^\circ$, est appelée potentiel chimique standard du corps pur et est notée $\mu^{*,\circ}(T)$. Ceci montre qu'il n'existe pas un seul gaz parfait et que la diversité est liée à la structure interne des particules qui le constituent. Cette structure interne a des conséquences importantes sur la fonction $C_{p,\mathrm{m}}(T)$.

5.2 Cas des gaz réels

a) Notion de fugacité et de coefficient de fugacité

Plusieurs données expérimentales montrent que de nombreux gaz, dans certaines conditions, en particulier aux pressions élevées et à basses températures, ne se comportent pas comme des gaz parfaits. Cela est dû à l'existence de **forces intermoléculaires** à longues portées (forces de VAN DER WAALS) et au **volume notable occupé** par les molécules devant le volume disponible.

Néanmoins, tous les gaz réels se comportent sous faible pression comme les gaz parfaits. Cette constatation expérimentale s'explique par l'augmentation de la distance moyenne entre particules constitutives du gaz lorsque la pression décroît et donc de

l'intensité des forces intermoléculaires qui décroissent avec la distance. Ceci explique pourquoi on pose *a priori* le potentiel chimique d'un gaz réel de la forme :

$$\mu^*(T,p) \;=\; \mu^{*,\circ}(T) \;+\; RT.\ln\left(\frac{f}{p^\circ}\right)$$

où $f(T,\ p)$ est une fonction de la température et de la pression, appelée **fugacité** et homogène à une pression. L'intérêt de ce choix est, en tenant compte des données expérimentales, de connaître le comportement asymptotique de la fonction f : à toute température, $f(T,\ p)$ est équivalente à p lorsque p tend vers zéro. Nous avons donc :

$$\lim_{p\to 0}\frac{f}{p} \;= 1$$

On introduit éventuellement le coefficient γ, sans dimension, appelé **coefficient de fugacité** ou **coefficient d'activité** défini par :

$$\gamma \;=\; \frac{f}{p} \qquad \text{et} \qquad \lim_{p\to 0}\gamma \;=\; 1.$$

Ce coefficient traduit l'écart au comportement de gaz parfait. À ce stade de notre travail, l'écriture proposée de $\mu^*(T,\ p)$ n'apporte aucun progrès : elle se borne à tenir compte de façon optimale du comportement asymptotique du système aux basses pressions.

b) Expression de la fugacité à partir du volume molaire

La connaissance du volume molaire à température fixée, pour différentes pressions permet de calculer la fugacité et le coefficient de fugacité.

$$\left(\frac{\partial\mu^*}{\partial p}\right)_T \;=\; V_{\mathrm{m}} \;=\; RT.\left(\frac{\partial\ln(f)}{\partial p}\right)_T$$

ce qui s'écrit :

$$\mathrm{d}\ln(f) \;=\; \frac{V_{\mathrm{m}}}{RT}.\mathrm{d}p \quad \text{à température fixée.}$$

Cette relation peut être intégrée entre deux valeurs de pression p_1 et p_2 :

$$\int_{f_1}^{f_2}\mathrm{d}\ln(f) \;=\; \int_{p_1}^{p_2}\frac{V_{\mathrm{m}}}{RT}.\mathrm{d}p$$

ce qui donne après intégration :

$$\ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) \;=\; \frac{1}{RT}\int_{p_1}^{p_2}V_{\mathrm{m}}(T,p).\mathrm{d}p$$

Cette formule permet donc le calcul du rapport de deux fugacités. Pour accéder à la fugacité et non à un simple rapport, il faut tenir compte du comportement asymptotique du gaz réel. Pour cela on soustrait membre à membre à l'égalité définissant $\mathrm{d}\ln(f)$, $\mathrm{d}\ln(p)$, de façon à faire apparaître le rapport f/p dont le comportement asymptotique est connu lorsque la pression tend vers 0. Il vient alors :

$$\mathrm{d}\ln(f) \,-\, \mathrm{d}\ln(p) \,=\, \frac{V_\mathrm{m}}{RT}.\mathrm{d}p \,-\, \mathrm{d}\ln(p)$$

soit :

$$\mathrm{d}\ln\left(\frac{f}{p}\right) \,=\, \left(\frac{V_\mathrm{m}}{RT} \,-\, \frac{1}{p}\right).\mathrm{d}p$$

ce qui donne après intégration :

$$\int_{p_1}^{p_2} \mathrm{d}\,\ln\left(\frac{f}{p}\right) \,=\, \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{V_\mathrm{m}}{RT} \,-\, \frac{1}{p}\right).\mathrm{d}p \,=\, \left[\ln\left(\frac{f}{p}\right)\right]_{p_1}^{p_2}.$$

En choisissant $p_1 = 0$ et p_2 en tenant compte du comportement asymptotique du rapport f/p, nous obtenons :

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) \,=\, \int_0^p \left(\frac{V_\mathrm{m}}{RT} \,-\, \frac{1}{p}\right).\mathrm{d}p$$

soit :

$$f(T,p) \,=\, p.\exp\left(\int_0^p \left(\frac{V_\mathrm{m}}{RT} - \frac{1}{p}\right).\mathrm{d}p\right).$$

Ainsi, la connaissance de $V_\mathrm{m}(T,p)$ à température fixée à partir de valeurs de pressions très faibles où le comportement de type gaz parfait est suivi permet le calcul numérique de $f(T,p)$.

Remarque. Il se pose ici le problème de l'existence de l'intégrale du second membre de l'égalité, qui n'est pas *a priori* assurée pour la borne zéro à cause du comportement de la fonction $1/p$. Pour résoudre ce problème, utilisons le développement du viriel en pression. Pour tout gaz réel il existe une série de fonctions $a_i(T)$ telle que :

$$pV_\mathrm{m} \,=\, RT\left(1 \,+\, \sum_{i\,=\,1}^{\infty} a_i(T)p^i\right)$$

En pratique, la série est tronquée assez rapidement à une valeur maximale n_max et dans ce cas la fonction à intégrer pour calculer la fugacité s'écrit donc :

$$\frac{V_\mathrm{m}}{RT} \,-\, \frac{1}{p} \,=\, \sum_{i\,=\,1}^{n_\mathrm{max}} a_i(T)p^{i-1}.$$

Nous avons alors :

$$f(T,p) \;=\; p.\exp\left(\int_0^p \sum_{i\,=\,1}^{n_{\max}} a_i(T)p^{i-1}.\mathrm{d}p\right)$$

soit :

$$f(T,p) \;=\; p.\exp\left(\left[\sum_{i\,=\,1}^{n_{\max}} \frac{a_i(T)p^i}{i}\right]_0^p\right) \;=\; p.\exp\left(\sum_{i\,=\,1}^{n_{\max}} \frac{a_i(T)p^i}{i}\right).$$

L'intégrale proposée existe bien.
Il existe de nombreuses situations où la fugacité peut se calculer à partir de l'équation d'état (cela revient à travailler sur une expression analytique du volume molaire du gaz).

Exercice résolu

Calcul de la fugacité à partir d'une équation d'état

Calculer la fugacité d'un gaz réel décrit par l'équation d'état :

$$p(V_{\mathrm{m}} \,-\, b) \;=\; RT.$$

Réponse : le volume molaire V_{m} s'exprime de façon explicite en fonction de la température et de la pression :

$$V_{\mathrm{m}} \;=\; \frac{RT}{p} \,+\, b$$

soit :

$$\frac{V_{\mathrm{m}}}{RT} \,-\, \frac{1}{p} \;=\; \frac{b}{RT}.$$

Le rapport de la fugacité à la pression s'exprime donc sous la forme :

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) \;=\; \int_0^p \frac{b}{RT}.\mathrm{d}p \;=\; \frac{bp}{RT}$$

et donc :

$$\frac{f}{p} \;=\; \gamma \;=\; \exp\left(\frac{bp}{RT}\right).$$

L'équation d'état proposée ici tient compte du volume propre des molécules du gaz : l'espace physique effectivement accessible est diminué du volume occupé déjà par les molécules du gaz (la grandeur b est appelée covolume et est d'autant plus grande que les molécules ont un volume propre important).

5.3 Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée

Nous entendons par phase condensée une phase liquide ou une phase solide. Expérimentalement, le volume molaire de nombreuses substances en phase condensée dépend peu de la température et de la pression. Il est donc raisonnable, dans de très nombreuses situations, de supposer constant le volume molaire V_m. Le volume molaire se calcule aisément à partir de la masse molaire M et de la masse volumique ρ :

$$V_m = \frac{M}{\rho}.$$

Exercice résolu

Volume molaire de l'eau liquide

Pour l'eau liquide, les valeurs numériques de la masse volumique et de la masse molaire sont :

$$\rho = 1000\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3} \qquad \text{et} \qquad M = 18.10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

En déduire le volume molaire de l'eau liquide au voisinage de $T = 298$ K et de $p =$ 1 bar.

Réponse :

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{18.10^{-3}}{1000} = 18.10^{-6}\,\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}.$$

L'ordre de grandeur numérique obtenu dans le cas de l'eau est indicatif de celui de nombreuses substances qui sont parfois de masse molaire et de masse volumique simultanément plus élevées.

Étudions maintenant l'effet d'une variation des paramètres température et pression sur le potentiel chimique d'un corps pur.

a) Effet de la pression sur le potentiel chimique

Dans le cas d'un volume molaire constant, une variation Δp de la pression à température constante entraîne une variation $\Delta\mu^*$ du potentiel chimique :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_m$$

s'intègre de façon évidente en :

$$\Delta\mu^* = V_m.\Delta p.$$

Exercice résolu

Effet de la pression sur le potentiel chimique de l'eau liquide

Évaluer l'effet d'une augmentation de pression de 100 bars sur le potentiel chimique de l'eau liquide.

Réponse : pour appliquer la formule obtenue précédemment, il faut bien prendre garde à travailler dans un système d'unités cohérent, par exemple les volumes molaires en $kg.m^{-3}$ et les pressions en pascal. Pour l'exemple numérique étudié :

$$\Delta\mu^* \;=\; 18\times10^{-6}\times100\times10^{5} \;=\; 180\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}.$$

Cette valeur en elle-même n'est pas très parlante mais sera ultérieurement comparée à la variation de potentiel chimique induite par une augmentation de température.

b) Effet de la température sur le potentiel chimique

L'analyse de l'effet de la température sur le potentiel chimique s'effectue dans le cadre de deux approximations : d'abord en supposant constante l'entropie molaire absolue dans l'intervalle de température considéré puis en supposant constante la capacité thermique molaire à pression constante. L'effet de la température sur le potentiel chimique est contenu dans la relation :

$$\left(\frac{\partial\mu^*}{\partial T}\right)_p \;=\; -\,S_\mathrm{m}.$$

Dans le cas où l'entropie molaire absolue S_m est supposée constante, l'intégration (à pression constante) est immédiate :

$$\Delta\mu^* \;=\; -\,S_\mathrm{m}.\Delta T.$$

Soit $\Delta\mu_1^*$ cette expression de variation du potentiel chimique issue de cette première approximation. Si on renonce à la constance de l'entropie molaire absolue sur l'intervalle de température ΔT et que l'on suppose constante la capacité thermique molaire à pression constante, l'intégration de la dérivée de l'entropie molaire absolue par rapport à la température conduit à :

$$\left(\frac{\partial S_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p \;=\; \frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T} \qquad \text{et} \qquad S_\mathrm{m}(p,T) \;=\; S_\mathrm{m}(p,T_0) \;+\; C_{p,\mathrm{m}}.\ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

En intégrant $-\,S_\mathrm{m}$ entre deux températures T_0 et T, nous obtenons la variation correspondante du potentiel chimique :

$$\Delta\mu^* \;=\; -\,S_\mathrm{m}(p,T_0).(T\;-\;T_0) \;-\; C_{p,\mathrm{m}}.\Big[T.\ln(T) \;-\; T \;-\; T.\ln(T_0)\Big]_{T_0}^{T}$$

$$\Delta\mu^* = \Delta\mu_1^* - C_{p,\mathrm{m}}.\Big(T.\ln(T) - T - T.\ln(T_0) - T_0.\ln(T_0) + T_0 + T_0.\ln(T_0)\Big)$$

soit, après simplification :

$$\Delta\mu^* = \Delta\mu_1^* - C_{p,\mathrm{m}}.\left(T.\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \Delta T\right).$$

Exercice résolu

Effet de la température sur le potentiel chimique de l'eau liquide

Étudier l'effet de l'augmentation de température sur le potentiel chimique de l'eau liquide lors d'une variation de température de 100 K :

a) en supposant constante l'entropie molaire absolue de l'eau liquide entre 298 K et 398 K ;

b) en tenant compte de la dépendance de l'entropie molaire absolue avec la température.

Données :

- $S^\circ_{\mathrm{m}}(\mathrm{H_2O}\text{ liquide}, T = 298\text{ K}) = 70\text{ J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$
- $C^\circ_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{H_2O}\text{ liquide}, T = 298\text{ K}) = 75{,}3\text{ J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$

Réponse :

a) Dans le cas où la variation de l'entropie molaire absolue avec la température est négligée, la variation du potentiel chimique, notée $\Delta\mu_1^*$, vaut :

$$\Delta\mu_1^* = -70 \times 100 = -7000\text{ J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}.$$

b) En tenant compte de la dépendance de l'entropie molaire absolue avec la température, nous avons :

$$\Delta\mu^* = -7000 - 75{,}3 \times \left(398 \times \ln\left(\frac{398}{298}\right) - 100\right) = -8140\text{ J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}.$$

Il est donc justifié de prendre en compte l'effet de la température sur l'entropie molaire.

L'essentiel ici est de mettre en évidence la différence entre l'effet de la température et l'effet de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée. Le cas de l'eau liquide est généralisable aux autres espèces chimiques en phase condensée : une variation de pression de 100 bars est difficile à obtenir dans un laboratoire usuel tandis qu'une variation de température de 100 K est facilement dépassée expérimentalement. Un géochimiste intéressé par les propriétés thermodynamiques de la matière à l'intérieur de la Terre, donc soumise à des pressions de plusieurs centaines, voire

milliers de kbar sera l'un des seuls utilisateurs de la thermodynamique à prendre en compte la dépendance en pression.

Conclusion Il est usuel de négliger, en chimie, l'effet de la pression sur les propriétés thermodynamiques des phases condensées. Cela est dû à leur caractère quasiment incompressible.

Troisième principe et entropie résiduelle

Pour déterminer expérimentalement l'entropie molaire absolue d'un corps pur, il faut procéder à des mesures calorimétriques précises de la capacité thermique à pression constante et des enthalpies de changement d'état à partir du zéro absolu. Le troisième principe affecte la valeur nulle de l'entropie pour un cristal parfaitement ordonné au zéro absolu. Cette définition soulève plusieurs problèmes, parmi lesquels :

- la mise en œuvre expérimentale est assez délicate, surtout à basse température ;
- comment sait-on que le cristal est parfaitement cristallisé ?

Il est remarquable que des modèles théoriques apportent des réponses décisives aux questions posées.

L'aide de la mécanique statistique

La mécanique statistique est une partie de la physique développée à partir de la fin du XIXe siècle dont l'objectif (ambitieux) est de relier les propriétés thermodynamiques macroscopiques aux propriétés individuelles des constituants du système.

Dans ce cadre, il est possible de calculer l'entropie d'un gaz parfait : le résultat obtenu dépend de la température, de la pression et de tous les paramètres caractérisant les constituants du système : masse des atomes, moments d'inertie de la molécule, constantes de force décrivant le mouvement de vibration des atomes dans les molécules au voisinage de leurs positions d'équilibre et éventuellement existence de niveaux électroniques excités. Ces paramètres sont accessibles par des mesures spectroscopiques.

Entropie calorimétrique et entropie statistique

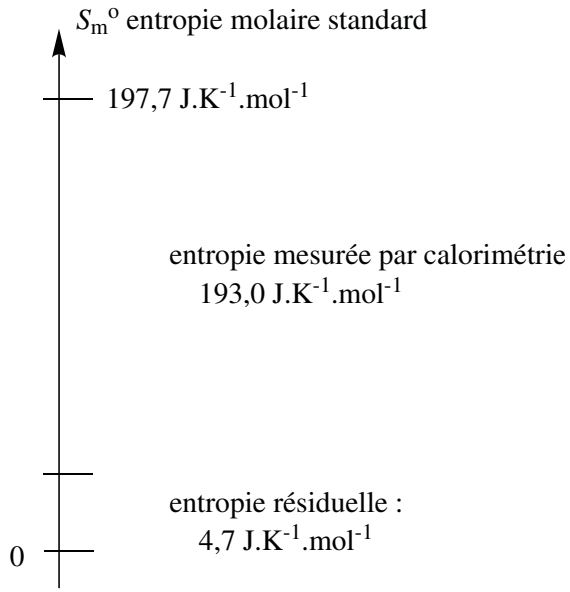
Le tableau suivant indique les valeurs mesurées par calorimétrie (S°_{m}(exp.)) et application du troisième principe et les valeurs théoriques calculées par les modèles de la mécanique statistique appliqués au gaz parfait (S°_{m}(calc.)).

Espèce	N_2	Br_2	CO_2	CH_4	CO
S°_m(exp.) / J·K^{-1}·mol^{-1}	191,6	245,5	213,7	186,3	193,0
S°_m(calc.) / J·K^{-1}·mol^{-1}	191,5	245,5	213,8	186,3	197,7

L'accord entre ces deux grandeurs est en général excellent et constitue un succès remarquable pour la mécanique statistique. Tout écart entre les deux entropies doit être alors interprété comme la défaillance de l'hypothèse de l'entropie nulle du cristal au zéro absolu.

Cristal non ordonné et entropie résiduelle

L'entropie du monoxyde de carbone mesurée par calorimétrie n'est pas en bon accord avec l'entropie annoncée par la mécanique statistique. Une analyse plus fine permet d'expliquer l'écart entre les deux grandeurs.



Entropie molaire absolue du monoxyde de carbone gazeux et entropie résiduelle à l'état solide au voisinage de $T = 0$ K

La molécule de monoxyde de carbone possède un faible moment dipolaire électrique $\mu = 0{,}1$ D $= 3{,}7.10^{-31}$ C·m. Dans un cristal parfaitement ordonné, tous les dipôles électriques de chaque molécule seraient parallèles entre eux.

Mais la très faible valeur du moment dipolaire se traduit par de faibles différences d'énergie entre les différents arrangements d'orientation des moments dipolaires et le processus de diffusion de l'information au sein du cristal est très lent. Ainsi, au zéro absolu, le cristal obtenu expérimentalement n'est pas dans l'arrangement d'énergie minimale où tous les dipôles seraient de même orientation : l'orientation de chaque dipôle reste aléatoire et le cristal n'est pas parfaitement ordonné. Ce désordre restant au voisinage du zéro absolu se traduit par une entropie non nulle du cristal : on parle alors d'entropie résiduelle. La valeur adoptée par les tables thermodynamiques pour le monoxyde de carbone est bien celle conforme à la prise en compte de l'entropie résiduelle du cristal de monoxyde de carbone.

EXERCICES

2.1 Influence de la température et de la pression sur le potentiel chimique (★)

1. Quelles sont les influences respectives de la température et de la pression sur le potentiel chimique $\mu_B^*(T,p)$ d'un corps pur B ?

2. En déduire la valeur de la différence $\mu_B^*(T,p) - \mu_B^{*,\circ}(T_0,p^\circ)$.

3. Tracer sur un schéma la variation approchée de $\mu_B^*(T)$ en fonction de la température T à pression constante, en considérant que, dans chaque domaine de température étudié, la variation est linéaire. Préciser la nature de la phase (solide, liquide, gazeux) la plus stable du corps pur selon la température. Quel niveau d'approximation a été utilisé pour assimiler les variations de $\mu_B^*(T)$ à des variations linéaires ?

2.2 Fugacité d'un gaz réel (★★)

1. Montrer que la fugacité d'un gaz réel peut être reliée à la pression par la relation :

$$f = p\exp\left(\int_0^p \frac{(Z(p,T)-1)}{p}\mathrm{d}p\right)$$

$$\text{avec } Z(p,T) = \frac{pV_\mathrm{m}}{RT} \quad \text{et} \quad V_\mathrm{m} \text{ volume molaire du gaz réel.}$$

2. Le facteur Z du dioxyde de carbone peut prendre la forme

$$Z(p,T) = 1 + \frac{9}{128}\left(\frac{T_\mathrm{c}}{T}\right)\left(\frac{p}{p_\mathrm{c}}\right)\left[1-6\left(\frac{T_\mathrm{c}}{T}\right)^2\right]$$

avec $p_c = 73,9$ bar et $T_c = 304,2$ K. Exprimer la fugacité $f(T,p)$ du dioxyde de carbone en fonction de la pression pour une température donnée.

3. Pour quelle température le gaz réel se comporte-t-il toujours en gaz parfait (quelle que soit la pression) ?

2.3 Gaz réel : utilisation d'une équation d'état (★★)

Reprenons l'étude du comportement du dioxyde de carbone assimilé à un gaz réel. Nous avons montré dans l'exercice **2.2.** le résultat fournissant la fugacité d'un gaz réel sous la forme :

$$f = p \exp \int_0^p \frac{(Z(p,T)-1)}{p} \mathrm{d}p$$

$$\text{avec } Z(p,T) = \frac{pV_m}{RT} \quad \text{et} \quad V_m \text{ volume molaire du gaz réel.}$$

Considérons désormais que le dioxyde de carbone est décrit par l'équation d'état suivante :

$$(p + \frac{a}{V_m^2})V_m = RT.$$

Exprimer dans ce cas le fugacité du gaz réel en fonction de la pression et de la température (on supposera une faible déviation par rapport au modèle du gaz parfait).

2.4 Variation du potentiel chimique d'un gaz parfait (★)

Considérons le corps pur diazote à 298 K et sous 1 bar. Le système est considéré comme un gaz parfait. Calculer la variation de son potentiel chimique dans les deux cas suivants :

1. il subit une détente isotherme qui double son volume ;

2. il subit une détente adiabatique réversible qui double son volume.

Données :

- entropie molaire à 298 K : $S_m = 191,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- coefficient $\gamma = \dfrac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1,41$;
- constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.5 Entropie molaire absolue de l'eau gaz à T = 298 K sous p = 1 bar (★★)

La littérature propose la valeur numérique $S_m^\circ(H_2O, \text{gaz}) = 188,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'entropie molaire absolue de l'eau gaz dans les conditions standard à $T = 298$ K et sous $p = p^\circ = 1$ bar. Pourtant, l'état physique stable de l'eau dans ces conditions est l'eau liquide. Cet exercice se propose de montrer la démarche suivie pour néanmoins

proposer ces valeurs numériques. L'idée générale est d'utiliser le fait que l'entropie est une fonction d'état : il suffit alors de construire un cycle thermodynamique où l'état initial est une unité de quantité de matière d'eau liquide sous $p = p^\circ = 1$ bar et $T = 298$ K et l'état final est une unité de quantité de matière d'eau gaz dans les mêmes conditions de température et de pression.

1. À partir des données suivantes, calculer l'entropie molaire absolue standard de l'eau gaz à la température $T = 298$ K.

2. Comment pourrait-on améliorer l'accord avec la valeur de la littérature ?

Données :

- entropie molaire absolue standard de l'eau liquide : $S^\circ_m(H_2O, \text{liquide}) = 69{,}9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- capacité thermique molaire à pression constante de l'eau gaz : $C_{p,m}(H_2O, \text{gaz}) = 30{,}38 + 9{,}62.10^{-3}.T + 1{,}18.10^{-6}.T^2 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- capacité thermique molaire à pression constante de l'eau liquide : $C_{p,m}(H_2O, \text{liquide}) = 75{,}5\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- enthalpie de vaporisation de l'eau à $T = 373$ K : $L_{vap}(H_2O) = 40{,}4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.6 Entropie molaire absolue du méthanol gaz à T = 298 K sous p = 1 bar (★★)

Avec les données numériques indiquées et en construisant un cycle thermodynamique adapté, calculer l'entropie molaire absolue standard du méthanol gazeux supposé se comporter comme un gaz parfait :

1. en négligeant l'effet de la pression sur l'entropie de phase liquide ;

2. en prenant en compte l'influence de la pression sur l'entropie de la phase condensée. Dans ce but, on cherchera à exprimer la dérivée partielle :

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T$$

en fonction de α, coefficient de dilatation isobare et de $V_m(CH_3OH)$, volume molaire du méthanol liquide. Conclusion ?

Données :

- entropie molaire absolue standard du méthanol liquide : $S^\circ_m(CH_3OH, \text{liquide}) = 126{,}8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- coefficient de dilatation isobare du méthanol liquide à $T = 298$ K et sous $p = 1$ bar : $\alpha(CH_3OH, \text{liquide}) = 1{,}182.10^{-3}\ \text{K}^{-1}$;
- volume molaire du méthanol : $V_m(CH_3OH) = 40{,}73.10^{-6}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$;
- pression de vapeur saturante du méthanol à $T = 298$ K : $p^*(CH_3OH) = 0{,}165$ bar ;
- enthalpie de vaporisation du méthanol à $T = 298$ K : $L_{vap}(CH_3OH) = 37{,}39\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Chapitre 3

Équilibres diphasés du corps pur

Ce chapitre nous permettra :
- d'utiliser et illustrer des notions introduites au chapitre précédent, en particulier la grandeur potentiel chimique ;
- de nous préparer à l'étude des systèmes comportant plusieurs constituants.

1 Notion de phase

1.1 Introduction

Dans le langage usuel, le mot de **phase** décrit les trois états physiques de la matière : solide, liquide et gazeux. En réalité, cette notion est plus riche et il faut proposer une définition qui ne soit pas qu'une simple succession d'exemples.

Définition

Une phase est définie comme une région de l'espace où les grandeurs intensives associées à cette région de l'espace varient de façon continue en fonction des variables d'espace et à l'échelle mésoscopique.

Pour de nombreux systèmes, ces grandeurs intensives sont constantes (par exemple une expérience dans un laboratoire). Le cas de l'atmosphère terrestre, qui constitue une seule phase, illustre une phase où température et pression varient. Le caractère discontinu de la matière, peu compatible avec une grandeur continue, conduit à préciser cette notion de continuité associée à une grandeur intensive évoquée précédemment. Si on étudie l'interface liquide/gaz d'un corps pur dans un champ de pesanteur, la courbe donnant le logarithme de la masse volumique avec l'altitude z est représentée figure 3.1.

L'**interface** entre les deux phases se traduit par la variation d'au moins une grandeur intensive sur des distances comparables aux distances intermoléculaires c'est-à-dire très inférieures aux dimensions macroscopiques du système.

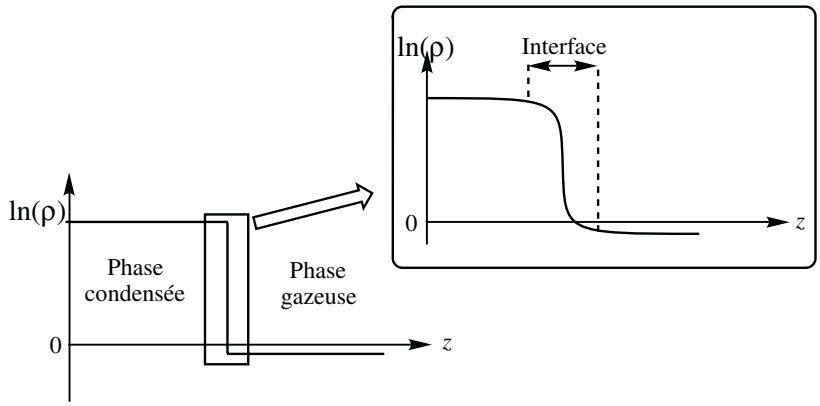


Figure 3.1 – Variation du logarithme de la masse volumique en fonction de l'altitude pour un système comportant une interface liquide/gaz

1.2 Phase et ordre

Nous avons déjà constaté lors de notre étude de l'entropie molaire absolue que pour une même substance chimique, l'entropie de la phase solide est la plus faible.

En effet, dans une phase solide, il y a un **ordre de position** de portée infinie (chaque atome ou ion occupe une position bien définie et en relation avec les positions des autres atomes ou ions). Il y a aussi un **ordre d'orientation** pour les édifices polyatomiques (les molécules ou ions occupent une direction fixe, il n'y a pas libre rotation).

Dans un liquide, seul un ordre à courte distance existe (sur quelques diamètres moléculaires) et il ne permet pas de prévoir la position des autres molécules situées à grande distance. Les mouvements de rotation sont beaucoup plus libres. En conséquence l'entropie de la phase liquide est notablement plus élevée que celle de la phase solide.

Dans un gaz, le désordre de position et d'orientation est total : l'entropie est encore plus élevée.

1.3 Diversité des phases

a) Les gaz

Il n'existe qu'une seule phase gazeuse : tous les gaz se mélangent.

b) Les liquides

Les liquides peuvent former des phases qui restent distinctes après un mélange partiel éventuel (liquides non miscibles, partiellement miscibles, totalement miscibles). L'eau et l'hexane ($CH_3(CH_2)_4CH_3$) sont, à $T = 298$ K et sous $p = 1$ bar, des liquides

quasiment non miscibles. L'eau et l'éthanol sont des liquides miscibles en toutes proportions : quelles que soient les quantités de matière relatives des deux corps, une seule phase est observée après mélange.
Lors du mélange d'eau et de butan-1-ol on obtient en général deux phases liquides, l'une riche en eau, l'autre riche en butan-1-ol : on parle alors de liquides partiellement miscibles.

c) Les solides

À l'état solide, on peut observer une assez grande diversité de comportements.
De nombreuses espèces chimiques peuvent exister à l'état solide sous plusieurs arrangements cristallographiques, appelées **variétés allotropiques**. Ces différentes structures seront stables dans différents domaines de température et de pression. Citons, par exemple, le fer qui existe sous pression usuelle et selon la température sous deux arrangements cristallins différents (fer α et fer γ) ou le carbone qui existe sous forme diamant ou graphite.
Le passage d'une variété allotropique à l'autre se traduit par une variation de l'entropie molaire car l'ordre n'est pas identique dans tous les arrangements cristallins.

d) Les cristaux liquides

Un liquide, substance isotrope, est transparent à la lumière (sauf dans le cas où les molécules constitutives du liquide absorbent celle-ci).
En 1888, le botaniste Friedrich REINITZER constate que le benzoate de cholestéryl passe à la température de 145,5 °C de l'état solide à un état opaque mais liquide ; il se transforme ensuite à 178,5 °C en une phase liquide et transparente. Après avoir vérifié la pureté de son échantillon, REINITZER postule que le passage de l'état solide à l'état liquide procède ici en deux étapes, mettant en évidence la formation d'une nouvelle phase aux propriétés intermédiaires entre l'état liquide et l'état liquide appelée **cristal liquide**.
L'arrangement spatial des molécules dans un cristal liquide n'est ni celui du solide tridimensionnel périodique, ni celui du liquide. Il existe de nombreuses catégories de cristaux liquides. Pour illustrer notre propos, nous présentons ci-dessous deux catégories importantes et représentatives des cristaux liquides.

- **les nématiques** : les molécules sont représentées par un bâtonnet (qui est une modélisation simplifiée de leur structure moléculaire réelle).
  Dans un cristal liquide nématique, il existe une direction privilégiée de l'espace et les molécules sont orientées préférentiellement selon cette direction. Il n'existe pas d'ordre de position mais un ordre d'orientation.
- **les smectiques** : l'arrangement spatial s'organise par plans : dans un plan, les molécules occupent des positions fixes (dans un plan, l'ordre est du type de celui observé dans les solides). Les plans sont indépendants les uns des autres.

La figure 3.2 représente schématiquement les organisations dans les deux catégories décrites :

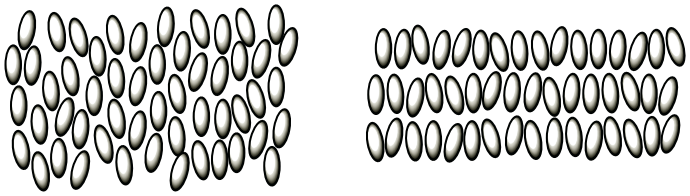


Figure 3.2 – Arrangement spatial des molécules dans un cristal liquide : a) nématique ; a) smectique

2 Condition d'équilibre de phase

2.1 Système étudié ; modélisation

Nous étudions un système contenant une **quantité de matière** n_0^α d'un corps pur présente dans une phase α et une quantité de matière n_0^β d'un corps pur présente dans une phase β. Ce système constitué de n_0 quantité de matière ($n_0 = n_0^\alpha + n_0^\beta$) est fermé.

Nous supposerons possible le passage de matière d'une phase vers l'autre. Cet éventuel transfert est suffisamment lent pour pouvoir définir des grandeurs intensives uniformes dans chaque phase. Le transfert de matière entre les deux phases apparaît alors comme un **paramètre d'évolution interne** qui est de nature très différente des paramètres externes qui sont fixés par l'opérateur. Chaque phase possède des propriétés molaires.

Soit Y une grandeur extensive associée à l'ensemble du système :

$$Y = n^\alpha \cdot Y_{\mathrm{m}}^\alpha + n^\beta \cdot Y_{\mathrm{m}}^\beta$$

où Y_{m}^α (respectivement Y_{m}^β) est la grandeur molaire de la phase α (respectivement β). Cette écriture de la variable Y pour l'ensemble du système revient à se placer dans le cadre dit des **couplages faibles**, nécessaire pour définir sans ambiguïté une grandeur extensive dans un système non homogène (avec ici deux phases aux propriétés *a priori* différentes).

2.2 Critères d'évolution d'un système

Nous nous servons ici, pour la première fois, de critères généraux d'évolution des systèmes sous contrainte.

Nous avons établi aux chapitres précédents que, pour des contraintes extérieures imposées, il existe une fonction extensive qui **décroît** au cours de l'évolution naturelle

du système et qui est **minimale** à l'équilibre thermodynamique. Rappelons que les deux situations qui correspondent aux paramètres extérieurs facilement fixés sont :

- **évolution à température et volume fixés** : l'énergie libre F du système est minimale lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint :

$$\mathrm{d}F \;=\; -\,T\cdot\delta_i S$$

- **évolution à température et pression fixées** : l'enthalpie libre G du système est minimale lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint :

$$\mathrm{d}G \;=\; -\,T\cdot\delta_i S$$

2.3 Système évoluant à température et pression fixées

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

$$\mathrm{d}G \;=\; \mathrm{d}G_\alpha \;+\; \mathrm{d}G_\beta .$$

Pour chaque phase, nous avons :

$$\mathrm{d}G_\alpha \;=\; -\,S_\alpha.\mathrm{d}T \;+\; V_\alpha.\mathrm{d}p \;+\; \mu^*_\alpha.\mathrm{d}n_\alpha \text{ et } \mathrm{d}G_\beta \;=\; -\,S_\beta.\mathrm{d}T \;+\; V_\beta.\mathrm{d}p \;+\; \mu^*_\beta.\mathrm{d}n_\beta$$

et donc pour le système entier :

$$\mathrm{d}G \;=\; -\,(S_\alpha \;+\; S_\beta).\mathrm{d}T \;+\; (V_\alpha \;+\; V_\beta).\mathrm{d}p \;+\; \mu^*_\alpha.\mathrm{d}n_\alpha \;+\; \mu^*_\beta.\mathrm{d}n_\beta .$$

On étudie l'évolution à température fixée ($\mathrm{d}T = 0$) et à pression fixée ($\mathrm{d}p = 0$), la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$\mathrm{d}G \;=\; \mu^*_\alpha.\mathrm{d}n_\alpha \;+\; \mu^*_\beta.\mathrm{d}n_\beta .$$

En tenant compte du caractère fermé du système :

$$n_0 \;=\; n_\alpha \;+\; n_\beta$$

soit, en différentiant cette expression :

$$\mathrm{d}n_\alpha \;+\; \mathrm{d}n_\beta \;=\; 0.$$

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit alors :

$$\mathrm{d}G \;=\; (\mu^*_\alpha \;-\; \mu^*_\beta).\mathrm{d}n_\alpha .$$

L'évolution naturelle, c'est-à-dire sans interaction avec un opérateur extérieur, s'effectue, à température et pression fixées, à **enthalpie libre décroissante**, soit à $\mathrm{d}G$ négatif. Nous avons donc les deux situations :

- si $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$, $\mathrm{d}G < 0 \implies \mathrm{d}n_\alpha < 0$.
  La phase α perd de la matière. Comme la quantité de matière présente dans la phase α n'influe pas sur le potentiel chimique (cette grandeur est intensive), l'inégalité $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$ reste vérifiée et la quantité de matière dans la phase α tend vers zéro : toute la matière passe dans la phase β.
- si $\mu_\alpha^* < \mu_\beta^*$, $\mathrm{d}G < 0 \implies \mathrm{d}n_\alpha > 0$.
  Toute la matière passe dans la phase α.

Conclusion : la coexistence des phases α et β impose donc :

$$\mu_\alpha^* = \mu_\beta^*.$$

Lorsqu'il y a transfert de matière possible entre deux phases, l'équilibre de transfert est atteint lorsque les potentiels chimiques sont égaux.

2.4 Système évoluant à température et volume fixés

Effectuons une démarche comparable à celle effectuée au **2.3.** en tenant compte du fait que la pression est unique dans les phases α et β :

$$\mathrm{d}F_\alpha = -S_\alpha.\mathrm{d}T + p.\mathrm{d}V_\alpha + \mu_\alpha^*.\mathrm{d}n_\alpha$$

$$\mathrm{d}F_\beta = -S_\beta.\mathrm{d}T + p.\mathrm{d}V_\beta + \mu_\beta^*.\mathrm{d}n_\beta$$

et donc pour le système entier :

$$\mathrm{d}F = -(S_\alpha + S_\beta).\mathrm{d}T + p.(\mathrm{d}V_\alpha + \mathrm{d}V_\beta) + \mu_\alpha^*.\mathrm{d}n_\alpha + \mu_\beta^*.\mathrm{d}n_\beta.$$

Le système étant fermé, la quantité de matière contenue dans le système est constante et nous obtenons :

$$\mathrm{d}F = -S.\mathrm{d}T + p.(\mathrm{d}V_\alpha + \mathrm{d}V_\beta) + (\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*).\mathrm{d}n_\alpha$$

soit :

$$\mathrm{d}F = -S.\mathrm{d}T + p.\mathrm{d}V + (\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*).\mathrm{d}n_\alpha$$

et donc pour un système évoluant à température et volume fixés :

$$\mathrm{d}F = (\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*).\mathrm{d}n_\alpha.$$

Le terme de **création d'entropie** reste donc lié, comme dans l'étude précédente, à la différence entre les potentiels chimiques :

$$T.\delta_i S \;=\; -\,(\mu^*_\alpha \;-\; \mu^*_\beta).\mathrm{d}n_\alpha.$$

La matière tend ainsi toujours à passer dans la phase où le potentiel chimique est le plus bas. La différence essentielle avec l'étude conduite au **2.3.** est que les deux paramètres fixés ne sont pas intensifs : fixer la température et le volume ne fixe pas les potentiels chimiques dans chaque phase. Le transfert de matière d'une phase vers l'autre a pour conséquence la modification des potentiels chimiques.

Étude de l'équilibre liquide-vapeur

Supposons que le liquide est incompressible (le potentiel chimique μ^*_{liq} ne dépend que de la température) et que la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait, soit :

$$\mu^*_{\mathrm{gaz}}(T,p) \;=\; \mu^{*,\circ}_{\mathrm{g}}(T) \;+\; RT.\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right).$$

À l'état initial, la quantité de matière n_0 de liquide est introduite dans un volume V à température fixée. Négligeons le volume occupé par le liquide. Supposons que le système évolue par transfert de matière de la phase liquide vers la phase gazeuse, en notant n_{g} la quantité de matière en phase gazeuse. Nous avons alors :

$$pV \;=\; n_{\mathrm{g}}.RT.$$

Le potentiel chimique du constituant en phase gazeuse s'écrit :

$$\mu^*_{\mathrm{gaz}}(T,p) \;=\; \mu^{*,\circ}_{\mathrm{g}}(T) \;+\; RT.\ln\left(\frac{n_{\mathrm{g}}RT}{Vp^\circ}\right).$$

Lorsque la phase gazeuse ne contient pas le constituant étudié, la valeur numérique du potentiel chimique tend vers $-\infty$. L'inégalité $\mu^*_{\mathrm{gaz}} < \mu^*_{\mathrm{liq}}$ est vérifiée et la matière passe effectivement de la phase liquide vers la phase gazeuse. La coexistence des deux phases existe s'il existe $n^{\text{éq}}_{\mathrm{g}} < n_{\mathrm{o}}$ tel que :

$$\mu^*_{\mathrm{liq}}(T) \;=\; \mu^{*,\circ}_{\mathrm{g}}(T) + RT.\ln\left(\frac{n^{\text{éq}}_{\mathrm{g}}RT}{Vp^\circ}\right).$$

Sinon, la vaporisation se poursuit (F décroît) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de liquide.

2.5 Conséquence de l'existence de la condition d'équilibre

La condition d'équilibre pour la coexistence de deux phases α et β, soit pour le transfert de matière de la phase α vers la phase β, s'écrit :

$$\mu^*_\alpha(T,p) \;=\; \mu^*_\beta(T,p).$$

Cette égalité établit une relation implicite entre température et pression. Donc, lorsque l'équilibre de phase existe pour un corps pur, température et pression ne sont pas librement choisies. Le choix de la température impose la pression et réciproquement. L'équilibre diphasé du corps pur est qualifié alors de **monovariant** (libre choix d'un seul paramètre intensif : par exemple, pour l'équilibre de vaporisation de l'eau corps pur, si la pression totale est choisie, alors la température de l'équilibre est fixée).

Notion de point triple

La coexistence de trois phases α, β et γ impose deux relations :

$$\mu^*_\alpha(T,p) \;=\; \mu^*_\beta(T,p) \;=\; \mu^*_\gamma(T,p).$$

Pour un corps pur, la coexistence des phases solide, liquide et gazeuse ne s'observe que pour un couple $(T_\mathrm{T},\ p_\mathrm{T})$ de température et de pression caractéristique de la substance étudiée. Ce point est appelé **point triple**.
Le point triple de l'eau : $T_\mathrm{T}(\mathrm{H_2O}) \;=\; 273,16\ \mathrm{K},\ p_\mathrm{T}(\mathrm{H_2O}) \;=\; 6\ 100\ \mathrm{Pa}$.

3 Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON

Cette relation différentielle établit, de façon implicite, la relation entre température et pression pour l'équilibre entre deux phases α et β.

3.1 Démonstration

Considérons deux phases α et β caractérisées par des entropies molaires absolues $S_{\mathrm{m},\alpha}$ et $S_{\mathrm{m},\beta}$, des volumes molaires $V_{\mathrm{m},\alpha}$ et $V_{\mathrm{m},\beta}$ et des enthalpies molaires $H_{\mathrm{m},\alpha}$ et $H_{\mathrm{m},\beta}$. La condition d'équilibre entre les deux phases s'écrit :

$$\mu^*_\alpha(T,p) \;=\; \mu^*_\beta(T,p).$$

L'égalité des deux fonctions implique l'égalité des différentielles :

$$\mathrm{d}\mu^*_\alpha(T,p) \;=\; \mathrm{d}\mu^*_\beta(T,p)$$

soit :

$$-\,S_{\mathrm{m},\alpha}.\mathrm{d}T \;+\; V_{\mathrm{m},\alpha}.\mathrm{d}p \;=\; -\,S_{\mathrm{m},\beta}.\mathrm{d}T \;+\; V_{\mathrm{m},\beta}.\mathrm{d}p.$$

Cette relation, dite de CLAUSIUS-CLAPEYRON se met sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \;=\; \frac{S_{\mathrm{m},\beta} \;-\; S_{\mathrm{m},\alpha}}{V_{\mathrm{m},\beta} \;-\; V_{\mathrm{m},\alpha}}.$$

La **chaleur latente de changement d'état** $L_{\alpha\to\beta}$ est le transfert thermique échangé à pression constante et donc à température fixée lors du passage d'une unité de quantité

de matière de corps pur étudié de la phase α vers la phase β. Cette opération s'effectuant à pression fixée, cette grandeur s'identifie à une enthalpie par unité de quantité de matière. Usuellement, l'unité de matière choisie est la mole, plus rarement pour les chimistes la masse. Dorénavant, les grandeurs rencontrées seront molaires. Nous avons donc :

$$L_{\alpha\to\beta} = H_{\mathrm{m},\beta} - H_{\mathrm{m},\alpha}$$

et l'entropie molaire de changement d'état :

$$\Delta S = S_{\mathrm{m},\beta} - S_{\mathrm{m},\alpha} = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{T}.$$

En remplaçant dans la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON, il vient :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{T(V_{\mathrm{m},\beta} - V_{\mathrm{m},\alpha})}.$$

Cette relation joue un rôle fondamental dans l'étude des équilibres de phase des corps purs car si elle remplace une équation fonctionnelle (égalité des potentiels chimiques) par une équation différentielle, ce qui est un point négatif, elle a le mérite de remplacer la manipulation des potentiels chimiques par l'utilisation de grandeurs facilement accessibles à l'expérience : enthalpie molaire de changement de phase et volumes molaires.

3.2 Chaleur latente de changement d'état

Cette grandeur étant caractéristique d'un changement de phase, elle ne dépend que d'un seul paramètre intensif (pour le corps pur). L'enthalpie de changement de phase ne dépend que de la température. Néanmoins, il existe de nombreuses applications où il est tout à fait acceptable de négliger la dépendance de l'enthalpie de changement de phase avec la température (on pose $L = L_o$). Si on cherche une meilleure précision, on choisira une dépendance linéaire de l'enthalpie de changement de phase avec la température. L'étude expérimentale de $L(T)$ conduit à des courbes ayant la forme de la figure 3.3.

Notion de point critique

Il existe une température T_c dite **température critique**, caractéristique du corps pur où $L(T_c) = 0$ et où $\dfrac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}$ tend vers $-\infty$. Au-delà de cette température il n'est pas possible de distinguer l'état liquide de l'état gazeux.

Remarque. Dans la démonstration de la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON il est supposé implicitement que les entropies molaires $S_{\mathrm{m},\alpha}$ et $S_{\mathrm{m},\beta}$ sont différentes et que

les volumes molaires $V_{m,\alpha}$ et $V_{m,\beta}$ sont différents.

Il existe des transitions de phase où entropie molaire et volume molaire (dérivées premières du potentiel chimique) sont continues. Il n'existe pas de chaleur latente de changement d'état. La transition est caractérisée par la discontinuité des dérivées secondes du potentiel chimique (capacité thermique molaire à pression constante, coefficient thermoélastique) : on parle alors de transition de phase du deuxième ordre (ou de seconde espèce).

À l'état liquide, l'isotope 4 de l'hélium peut se rencontrer sous forme (I) (liquide normal) ou sous forme (II) (liquide superfluide) : la transition entre les deux phases est de seconde espèce.

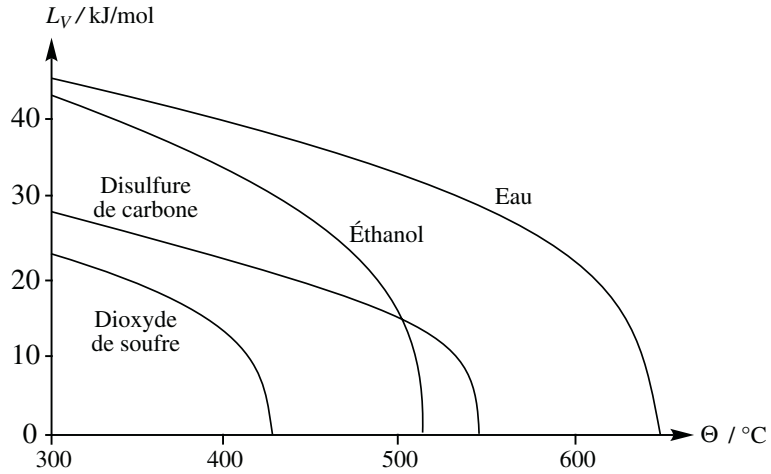


Figure 3.3 – Enthalpie de vaporisation en fonction de la température

3.3 Volumes molaires

Pour une phase condensée (liquide ou solide), une bonne approximation consiste à prendre constante cette grandeur. Cette approximation est acceptable si les variations de pression sont limitées (en pratique à quelques centaines de bars).

Pour les gaz, la première approximation, souvent excellente, est d'utiliser l'équation des gaz parfaits :

$$pV_m = RT \qquad \text{où} \qquad V_m = \frac{RT}{p}.$$

Si l'approximation est insuffisante, il est souhaitable d'utiliser une équation d'état décrivant bien les propriétés du gaz et s'utilisant facilement dans l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON.

3.4 Interprétation de la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON

a) Entre phases condensées

Une bonne approximation consiste à supposer que la variation de volume molaire $\Delta V_{\alpha\to\beta} = V_{\mathrm{m},\beta} - V_{\mathrm{m},\alpha}$ et la chaleur latente de changement d'état $L_{\alpha\to\beta}$ sont constantes. L'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON se met sous la forme d'une équation différentielle à variables séparées :

$$\mathrm{d}p = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{\Delta V_{\alpha\to\beta}}.\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

qui s'intègre facilement en :

$$p = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{\Delta V_{\alpha\to\beta}}.\ln(T) + \text{cte.}$$

Soit $(T_o,\ p_o)$ un point de la courbe :

$$p = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{\Delta V_{\alpha\to\beta}}.\ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + p_o.$$

Cas de l'équilibre liquide/solide (α est la phase solide et β la phase liquide)
Dans la plupart des cas, le volume molaire du solide est plus faible que le volume molaire du liquide (le solide est plus dense que le liquide). Donc $\Delta V_{\alpha\to\beta} > 0$. D'autre part $L_{\alpha\to\beta} > 0$ (car l'entropie de la phase liquide est supérieure à celle de la phase solide). La courbe $p = f(T)$ est donc de pente positive.
L'eau constitue une exception importante (la glace flotte sur l'eau et une augmentation de pression abaisse la température de transition liquide/solide). La masse volumique plus faible pour la glace que pour l'eau liquide s'explique par la structure lacunaire du solide (voir le cours de première année sur la cristallographie). Dans ce cas, la pente de la courbe $p = f(T)$ est négative.
Dans tous les cas, les volumes molaires des liquide et solide sont proches, et très inférieurs à celui de la phase gazeuse, tant que l'on est loin du point critique. Dans ce cas, la pente de la courbe $p = f(T)$ pour l'équilibre liquide/solide est très supérieure à celle observée pour les transitions mettant en jeu la phase gaz.

b) Équilibre phase condensée/gaz

L'intégration de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON est possible en effectuant les approximations suivantes :

- la chaleur latente de changement d'état $L_{\alpha\to\beta}$ est constante ;
- le volume molaire de la phase gaz est très supérieur à celui de la phase condensée : $V_{\mathrm{m,\ gaz}} \gg V_{\mathrm{m,\ condensée}}$;

- le gaz est supposé parfait : $V_{\text{m, gaz}} = \dfrac{RT}{p}$.

La séparation des variables dans l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON conduit à :

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{R}.\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$

qui s'intègre facilement en :

$$\ln\left(\frac{p}{p_o}\right) = -\left(\frac{L_{\alpha\to\beta}}{R}\right).\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)$$

où $(T_o,\ p_o)$ est un point de la courbe.

Cette relation s'exploite assez facilement en traçant $\ln(p)$ en fonction de $\dfrac{1}{T}$. Si on obtient une droite, le modèle proposé est acceptable et le coefficient directeur de la droite obtenue est identifié à $-\dfrac{L_{\alpha\to\beta}}{R}$. Les trois hypothèses nécessaires pour effectuer l'intégration ne sont pas toujours simultanément bien vérifiées mais la formule intégrée donne un résultat tout à fait convenable.

⚠ L'approximation qui néglige le volume molaire du liquide devant celui du gaz est bien vérifiée si le système étudié est loin du point critique.

La pression d'équilibre pour un équilibre solide/gaz est appelée **pression de sublimation**. La pression d'équilibre pour un équilibre liquide/gaz est appelée **pression de vapeur saturante**, notée souvent p^*.

Température d'ébullition d'un liquide

Un liquide qui subit une contrainte extérieure p_{ext} est à ébullition lorsque la contrainte extérieure est égale à la pression de vapeur saturante. La pression de vapeur saturante est une fonction croissante de la température et lors d'une augmentation d'altitude, la pression extérieure diminue. En conséquence, une augmentation d'altitude se traduit par la diminution de la température d'ébullition des liquides.

Pour fixer un ordre de grandeur, la pression à l'altitude $h = 3000$ m vaut environ $p = 70$ kPa et la pression de vapeur saturante de l'eau prend cette valeur à environ $T = 363$ K $= 90$ °C : c'est donc la température d'ébullition de l'eau à l'altitude de 3 000 mètres.

4 Représentation graphique des équilibres

4.1 Diagramme (T, p)

Il faut noter sur ces schémas (voir figure 3.4) la grande différence de pente entre les courbes relatives aux équilibres entre phases condensées et les courbes relatives aux

équilibres faisant intervenir une phase gazeuse.

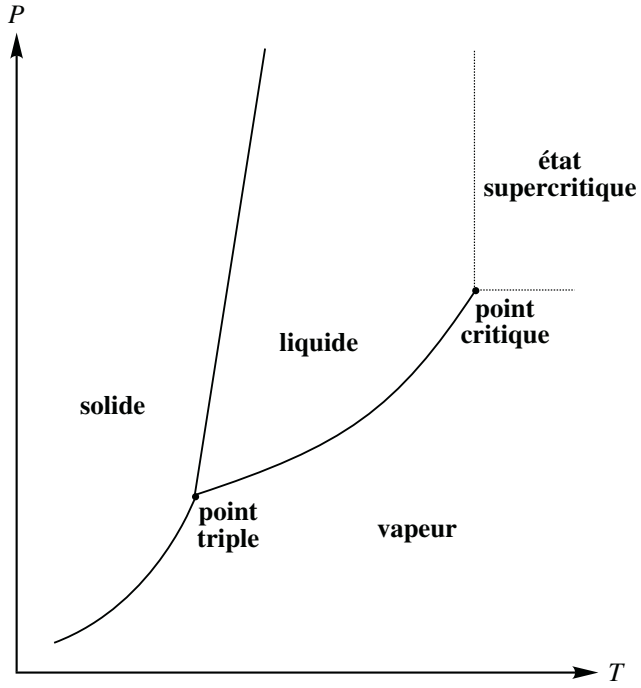


Figure 3.4 – Diagramme d'équilibre de phase en coordonnées $(T,\ p)$ pour un corps pur

Pour expliquer ce comportement, reprenons l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON et analysons les termes qui fixent la valeur de la pente $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$. Les enthalpies de changement d'état sont d'ordres de grandeurs comparables pour les différentes transitions. En revanche, les volumes molaires des phases gazeuses sont en général très supérieurs à ceux des phases condensées. À titre d'exemple, considérons l'eau sous ses différentes phases au voisinage de l'équilibre solide/liquide sous un bar, puis de l'équilibre liquide/gaz toujours sous un bar. La glace Ih (glace usuelle) a une masse volumique $\rho_{\mathrm{gl}} = 931\ \mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$ et donc un volume molaire $V_{\mathrm{m,\,gl}} = 19{,}3.10^{-6}\ \mathrm{m^3{\cdot}mol^{-1}}$ Pour l'eau liquide $\rho_{\mathrm{liq}} = 1000\ \mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$ et $V_{\mathrm{m,liq}} = 18.10^{-6}\ \mathrm{m^3{\cdot}mol^{-1}}$ (pris ici indépendant de la température). Supposons que l'eau gazeuse se comporte comme un gaz parfait sous $p = 1$ bar et $T = 373$ K. Nous avons :

$$V_{\mathrm{m,\,gaz}} = \frac{8{,}314.373}{101\,300} = 30{,}6.10^{-3}\ \mathrm{m^3{\cdot}mol^{-1}}.$$

Le terme $\Delta V_{\alpha\to\beta}$ est donc bien plus faible pour des transitions entre phases condensées que pour des transitions entre phases dont l'une d'entre elles est un gaz.

4.2 Diagramme (V_m, p) (isothermes d'ANDREWS)

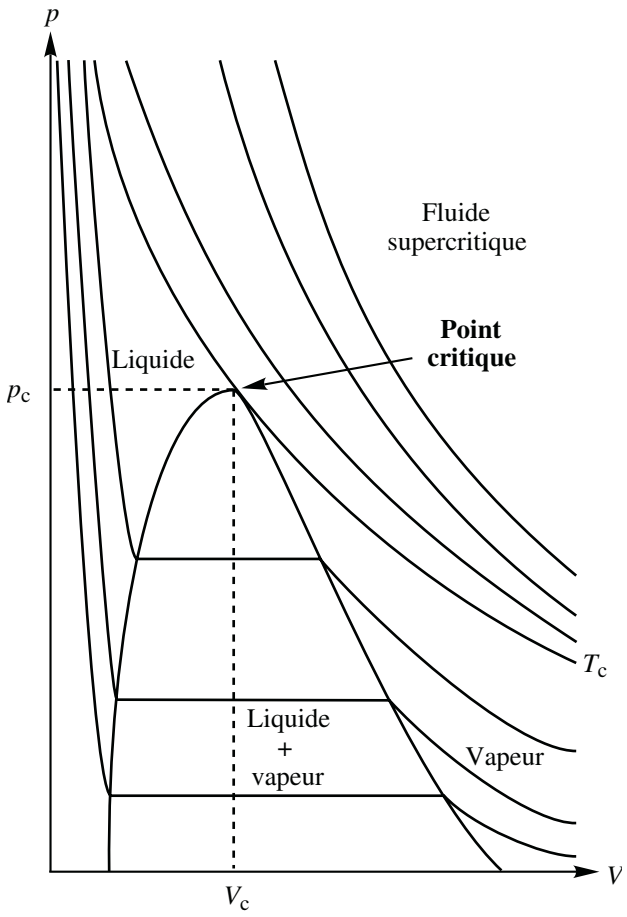


Figure 3.5 – Isothermes d' ANDREWS

Sur ce diagramme (voir figure 3.5), plusieurs isothermes sont représentées.

En-deçà d'une certaine température (appelée **température critique** T_c), il existe des **paliers** : à température choisie, la pression est fixée. Ceci correspond à l'existence de l'équilibre liquide/gaz. Les isothermes dans la partie gauche du diagramme sont de pente très forte car les liquides sont très peu compressibles : il faut d'importantes variations de pression pour une faible variation du volume molaire $V_{m,liq}$.

L'ensemble des points anguleux des isothermes est relié par une courbe. Cette courbe en forme de cloche dissymétrique représente les points où le système passe d'un comportement **monophasique** (à l'extérieur de la cloche) à un comportement **biphasique** (sous la cloche). Un point appartenant à un palier représente un système

biphasique : l'intersection du palier avec la courbe en cloche donne les valeurs des volumes molaires des deux phases qui coexistent (à gauche, celui du liquide, à droite, celui du gaz). Le sommet de la courbe en cloche est le **point critique** de coordonnées ($V_{m,c}$, p_c) avec $T = T_c$. En ce point $V_{m,liq} = V_{m,gaz} = V_{m,c}$. Pour que les propriétés du gaz et du liquide soient notablement différentes, il faut être loin du point critique.

Utilisation de fluides supercritiques en chimie

Le point critique

L'étude des équilibres liquide/vapeur montre qu'il existe des conditions de température et de pression telles que la distinction entre une phase liquide et une phase gazeuse n'est pas possible. La courbe représentant l'équilibre liquide/vapeur dans le diagramme (T, p) s'arrête en un point appelé point critique et caractérisé par la température critique T_c et la pression critique p_c. Dans le diagramme (V_m, p), l'isotherme de la température critique est caractérisée par un point d'inflexion en ($V_{m,c}$, p_c). Le point critique peut aussi être caractérisé par sa masse volumique critique ρ_c.

Espèce	H_2	N_2	O_2	H_2O	CO_2
T_c / K	33,2	126,2	154,6	647,1	304,1
p_c / bar	13,0	34,0	50,4	220,6	73,7
$V_{m,c}$ / $cm^3 \cdot mol^{-1}$	65,0	90,1	73,4	55,9	94,1

Quelques caractéristiques de points critiques pour différentes espèces chimiques

Lorsqu'un fluide est porté à des conditions de température et de pression (T, p) telles que :

$$T > T_c \quad \text{et} \quad p > p_c$$

il est qualifié de supercritique.

Des propriétés physico-chimiques intéressantes

Le volume molaire est proche de celui des liquides usuels (par exemple 18 $cm^3 \cdot mol^{-1}$ pour l'eau liquide). La viscosité est, en revanche, proche de celle des gaz, donc beaucoup plus faible que celle des liquides, ce qui permet un transfert de masse rapide lors des écoulements. Les fluides supercritiques sont des solvants aux propriétés versatiles dépendant de façon importante de la pression et de la température. Il est posssible d'effectuer des réactions chimiques en fluide supercritique.

Le dioxyde de carbone supercritique : utilisations

C'est de loin le fluide supercritique le plus utilisé. Les conditions critiques sont atteintes assez facilement et c'est un composé de très faible toxicité.

Extraction de produits naturels

Les solides ou liquides contenant des molécules sont mis en présence de dioxyde de carbone supercritique. Les bonnes propriétés de solvant assurent la solubilisation des espèces chimiques recherchées (principe de l'extraction par un solvant). La nature des molécules extraites est liée au choix de la pression de travail : les molécules de faible masse molaire sont en général extraites à basse pression et celles de masse molaire plus élevées sont extraites à haute pression. Le fluide contenant les molécules recherchées est ensuite détendu, la solubilité des solutés diminue alors notablement et il y a donc précipitation de ceux-ci qui sont récupérés. Cette méthode est utilisée depuis la fin des années 1970 pour extraire la caféine dans la fabrication de café décaféiné.

Dépollution

Les terres polluées par des substances chimiques organiques (les dioxines) sont placées en présence de dioxyde de carbone supercritique qui solubilise les composés toxiques.

Stockage

Dans l'espace, les fluides sont souvent stockés dans des conditions supercritiques ; ceci évite les problèmes liés à l'absence de gravité.

EXERCICES

3.1 Carbone diamant et carbone graphite (★)

Le carbone existe à l'état solide sous deux variétés allotropiques principales que sont le carbone graphite et le carbone diamant.

1. Calculer les volumes molaires, supposés constants, du graphite et du diamant.

2. Sous quelle pression doit-on opérer à 298 K pour préparer du carbone diamant à partir de carbone graphite ?

Données numériques à 298 K :
Masse molaire atomique du carbone $M_C = 12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Espèce	$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	ρ / kg·m^{-3}
C (graphite)	0	5,7	2260
C (diamant)	1,9	2,4	3513

3.2 Équilibre liquide/vapeur de l'acide nitrique (★)

On fournit le tableau ci-dessous donnant l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'acide nitrique pur en fonction de la température.

T / °C	0	20	40	50	70	80	90	100
p^* / Pa	1 920	6 400	17 700	27 700	62 200	89 300	125 000	171 000

1. Calculer l'enthalpie de vaporisation de l'acide nitrique sous la pression standard (considérée indépendante de la température). On supposera que le volume molaire du gaz est très supérieur à celui du liquide et que le gaz se comporte comme un gaz parfait.

2. Calculer la température d'ébullition de l'acide nitrique sous la pression standard. On donne la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

3.3 Équilibres triphasés de l'ammoniac (★)

La pression de vapeur saturante de l'ammoniac liquide est donnée en fonction de la température par la relation (p en pascal, T en kelvin) :

$$\ln p(\text{liq}) = 19{,}49 - \frac{3\,063}{T}$$

et la pression de sublimation de l'ammoniac solide par :

$$\ln p(\text{sol}) = 23{,}03 - \frac{3\,754}{T}$$

1. En déduire la température du point triple de l'ammoniac.

2. Calculer les enthalpies standard de vaporisation, sublimation et fusion au point triple.

On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1}

PROBLÈMES

3.4 Étude de l'équilibre liquide/vapeur de l'eau (d'après CCP PC 2005) (★★)

1. Rappeler la définition du potentiel chimique de l'eau pure à l'état liquide ℓ, noté $\mu^*_{\text{eau},\ell}$, à partir de la fonction d'état G.

2. Exprimer la variation du potentiel chimique de l'eau liquide pure, $\mu^*_{\text{eau},\ell}$, par rapport à la température T, à pression p fixée (relation différentielle). En déduire la variation du rapport $\dfrac{\mu^*_{\text{eau},\ell},}{T}$ avec la température T, à pression p fixée (relation différentielle).

3. Comment varie la valeur du potentiel chimique de l'eau liquide pure, $\mu^*_{\text{eau},\ell}$, lorsque l'on augmente la température (on se contentera de dire si $\mu^*_{\text{eau},\ell}$ augmente ou diminue, en justifiant la réponse).

4. Exprimer la variation du potentiel chimique de l'eau liquide pure, $\mu^*_{\text{eau},\ell}$, par rapport à la pression p, à température T fixée.

5. Exprimer le potentiel chimique de l'eau pure à l'état gazeux, noté $\mu^*_{\text{eau,g}}$, à la température T et pour une pression partielle de l'eau (gaz) notée $p_{\text{eau,g}}$. On conviendra de noter $\mu^\circ_{\text{eau,g}}(T)$ le potentiel chimique standard de l'eau à l'état gazeux. On admettra que la phase gaz est un gaz parfait.

6. À la température T, écrire la condition d'équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur. On définit alors, dans ces conditions, la pression de vapeur de l'eau à l'équilibre, notée $p^*_{\text{eau,g}}$. Des valeurs de cette grandeur sont fournies en données. Montrer que l'évolution de la pression de vapeur à l'équilibre, notée $p^*_{\text{eau,g}}$, en fonction de la température T du système eau liquide/eau gaz, suit la loi différentielle :

$$\frac{\mathrm{d}p^*_{\text{eau,g}}}{p^*_{\text{eau,g}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT^2}\mathrm{d}T$$

avec $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau.

7. Comment varie la valeur de la pression de vapeur à l'équilibre, $p^*_{\text{eau,g}}$, lorsque l'on augmente la température ?

8. Déduire en utilisant les données fournies, la valeur de l'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau, supposée indépendante de la température T.

Données : pression de vapeur d'eau à l'équilibre liquide/vapeur, $p^*_{\text{eau,g}}$, en bar et en fonction de la température θ exprimée en °C :

$p^*_{\text{eau,g}}$ / bar	0,012	0,073	0,307
θ °C	10	40	70

3.5 Étude d'un alliage à mémoire de forme : le Nitinol (d'après X 2007) (★★★)

Un alliage à mémoire de forme (ou AMF) présente la propriété singulière de pouvoir mémoriser une forme déterminée au préalable. Un AMF existe à basse température sous une structure martensite se transformant sous l'effet d'un réchauffement en une structure austénite et vice-versa. On observe ainsi une transformation martensitique se produisant sans diffusion d'atomes, comme le montre la figure 3.6 :

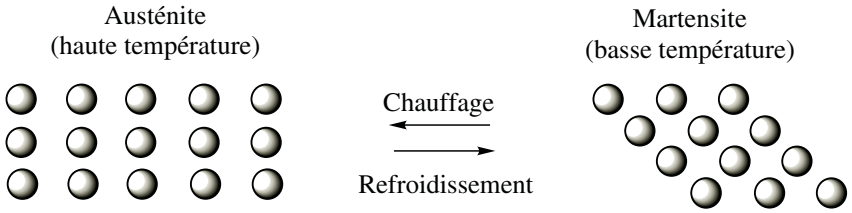


Figure 3.6 – Transformation martensitique du nitinol

Le nitinol est un AMF de nickel et de titane de composition stœchiométrique NiTi. La phase austénite possède une structure cubique de type CsCl. La phase martensite quant à elle adopte une structure cristalline, localement très proche de la phase austénite, ce qui assure la réversibilité de la transformation.

Le problème s'intéresse aux propriétés thermodynamiques de l'alliage et non à sa structure cristallographique. Dans tout l'énoncé, les grandeurs relatives à la martensite et à l'austénite seront respectivement indicées M et A : par exemple, H_M désigne l'enthalpie molaire de la martensite. Le nitinol, mis en une forme F_A à température élevée est ensuite refroidi. La transformation martensitique a alors lieu et on peut donner au solide obtenu une nouvelle forme F_M. On peut naturellement obtenir ensuite F_A à partir de F_M en appliquant une contrainte à température constante ou en augmentant la température à contrainte nulle (ou constante).

1. Mélange idéal sous contrainte nulle.

1.a) Exprimer l'enthalpie libre molaire de l'austénite et de la martensite en fonction de la température.

1.b) Représenter les deux fonctions $G = f(T)$ pour l'austénite et la martensite, sachant que l'austénite est la phase la plus désordonnée. À quelle condition s'agit-il de droites ? Cette condition sera supposée vérifiée par la suite.

1.c) Comment peut-on déterminer la température d'équilibre T_0 des deux phases. Préciser les phases stables selon le domaine de température.

1.d) Quel est le signe de l'enthalpie de la transformation $\Delta_{A\to M}H$?

1.e) Représenter l'entropie du système contenant initialement une mole d'austénite en fonction de la température. À la température T_0, quelle est l'entropie du système en fonction de la fraction molaire x_A ?

2. Transformation isotherme sous contrainte.
Pour tenir compte de la contrainte appliquée à l'échantillon, on ajoute à l'enthalpie libre molaire de chaque phase, un terme $-V_0.\sigma.\varepsilon$ dans lequel V_0 représente le volume molaire initial de la phase, σ une contrainte provoquant la déformation totale élastique et cristallographique ε, en traction ou en compression.
Une contrainte s'exprime habituellement comme une force divisée par une surface et une déformation comme le rapport de la variation de la dimension de l'objet sur sa dimension initiale. V_0 est supposé identique pour les deux phases. On indique la relation $\sigma = E.\varepsilon$ avec E module d'YOUNG (supposé constant pour une phase donnée : E_A pour l'austénite et E_M pour la martensite). La nouvelle expression de l'enthalpie libre molaire s'écrit alors : $G^*_{\mathrm{m}} = G_{\mathrm{m}} - V_0.\sigma.\varepsilon$, dont l'expression différentielle est : $\mathrm{d}G^*_{\mathrm{m}} = -S_{\mathrm{m}}\mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p - V_0.\sigma.\mathrm{d}\varepsilon$.

2.a) Quelle est l'unité du produit $\sigma.\varepsilon$?

2.b) Déduire de $\mathrm{d}G^*_{\mathrm{m}}$ l'expression du travail mécanique élémentaire fourni au cristal par l'application de la contrainte σ.

2.c) En tenant compte de la faible influence de la pression sur les phases condensées, simplifier l'expression différentielle de G^*_{m}.

2.d) Donner l'expression des fonctions $G^*_{\mathrm{m}} = f(T,\sigma)$ en utilisant pour les deux phases deux constantes d'intégration G°_A et G°_M.

2.e) Dans un trièdre direct $(\sigma, T, G^*_{\mathrm{m}})$, quelle est l'allure des surfaces correspondant aux fonctions précédentes ? On pourra indiquer simplement l'allure de l'intersection de cette surface avec un plan $\sigma =$ constante et avec un plan $T =$ constante.

2.f) Comment se traduit alors l'équilibre entre les deux phases A et M ?

2.g) À l'équilibre thermodynamique, montrer que la pente de la courbe représentant la contrainte σ en fonction de la température de transition T_{t} s'exprime par :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{A\to M}H}{T_{\mathrm{t}}V_0.\sigma\left(\frac{1}{E_A} - \frac{1}{E_M}\right)}.$$

À quelle relation classique vous fait-elle penser ?

2.h) En utilisant le fait que l'on peut naturellement obtenir F_A à partir de F_M en appliquant une contrainte à température constante, montrer que $\dfrac{1}{E_A} - \dfrac{1}{E_M} > 0$. Déduire l'influence de la température sur la contrainte à appliquer pour provoquer la transition.

Chapitre 4

Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange

L'objectif de la thermodynamique chimique étant l'étude des systèmes sièges d'une réaction chimique, il est nécessaire, dans le cas des réactions en phase homogène, d'étudier les propriétés thermodynamiques des mélanges (réactif(s) et produit(s)). Il est donc indispensable de généraliser la notion de potentiel chimique à des systèmes comportant plusieurs constituants. Le point crucial est de relier le potentiel chimique d'une espèce chimique appartenant à une phase à la composition de celle-ci.

1 Grandeurs molaires partielles associées à un constituant d'un mélange

Dans cette partie nous étudierons des systèmes comportant une seule phase.

1.1 Compléments sur les fonctions de plusieurs variables

a) Fonctions homogènes

Considérons une fonction $f(x_i)$ avec i entier de 1 à N, fonction de N variables réelles.

Définition

La **fonction** f est dite **homogène** de degré p des x_i, i de 1 à n variables ($n \leqslant N$) si et seulement si :

$$\forall\ \lambda \text{ réel},\ f(\lambda x_i,\ x_j) = \lambda^p . f(x_k)$$

avec i entier de 1à n, j entier de $n+1$ à N et k entier de 1 à N.

L'importance et l'intérêt de cette définition sont liés à la notion de grandeur extensive associée à un système thermodynamique : une grandeur extensive est une fonction homogène de degré 1 des variables quantité de matière de chaque constituant.

b) Théorème d'EULER

Étudions la variation infinitésimale $\mathrm{d}f$ de la fonction f lorsque le paramètre λ varie de $\mathrm{d}\lambda$:

$$\mathrm{d}f(\lambda x_i,\, x_j) \;=\; \left(\sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,n} \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_i)}.\frac{\partial(\lambda x_i)}{\partial\lambda}\right).\mathrm{d}\lambda \;=\; \left(\sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,n} \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_i)}.x_i\right).\mathrm{d}\lambda.$$

D'autre part, en utilisant le fait que la fonction f est homogène de degré p des variables x_i (i de 1 à n), nous avons une autre expression de $\mathrm{d}f$:

$$\mathrm{d}f(\lambda x_i,\, x_j) \;=\; \mathrm{d}(\lambda^p.f(x_k)) \;=\; p\lambda^{(p\,-\,1)}(f(x_k)).\mathrm{d}\lambda.$$

En identifiant les deux expressions de $\mathrm{d}f(\lambda x_i, x_j)$ et en simplifiant par l'élément différentiel $\mathrm{d}\lambda$, nous obtenons le résultat essentiel qui constitue le théorème d'EULER :

$$\left(\sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,n} \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_i)}.x_i\right) \;=\; p\lambda^{(p\,-\,1)}(f(x_k)).$$

Dans le cas particulier où $p \;=\; 1$ et $\lambda \;=\; 1$, (cas des fonctions extensives en thermodynamique), nous avons la relation fondamentale :

$$f(x_k) \;=\; \left(\sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,n} \frac{\partial f}{\partial x_i}.x_i\right).$$

1.2 Variables de GIBBS

Pour décrire un système thermodynamique à plusieurs constituants, il existe un ensemble de variables particulièrement adaptées à une étude élégante du système. Une grandeur extensive quelconque Y peut être décrite comme dépendant des variables température T, pression p et quantité de matière n_i avec l'indice i variant de 1 à N (pour chaque constituant du mélange). Ces variables sont appelées **variables de GIBBS**. Elles permettent de localiser l'information d'extensivité dans les seules variables n_i, les deux autres variables étant intensives.

⚠ Les systèmes pour lesquels, durant la durée d'étude, les quantités de matière ne varient pas, sont dits chimiquement non réactifs. En revanche, pour un système fermé, si un sous-ensemble des n_i varie au cours du temps, nous dirons qu'il y a réaction chimique.

1.3 Définition d'une grandeur molaire partielle

Cette notion découle naturellement de l'application du théorème d'EULER à une grandeur extensive décrite en terme de variables de GIBBS.
Soit Y une grandeur extensive quelconque. $Y(T,\ p,\ n_i)$ est une fonction homogène de degré 1 des variables n_i avec i entier de 1 à N.
L'application du théorème d'EULER à la variable extensive Y donne :

$$Y(T,p,n_i) \ = \ \sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,N} n_i.\left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\ j\,\neq\,i}} .$$

La grandeur $\left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\ j\,\neq\,i}}$ est appelée **grandeur molaire partielle** associée à la variable Y , à l'espèce i et au système thermodynamique étudié. Cette grandeur est intensive et dépend *a priori* des variables température T, pression p, et composition (les différents x_i, fractions molaires des différents constituants). C'est une grandeur définie de façon locale (au sens des variables de composition) par une expression différentielle. Pour simplifier et condenser les notations, nous noterons $\overline{Y}_i$ cette grandeur :

$$\overline{Y}_i \ = \ \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,\ p,\ n_{j\ j\,\neq\,i}}$$

et nous avons :

$$Y(T,\ p,\ n_i) \ = \ \sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,N} n_i.\overline{Y}_i.$$

1.4 Relation de GIBBS-DUHEM

Nous établissons ici une relation fondamentale dans l'étude des systèmes à plusieurs constituants.
Soit Y une grandeur extensive quelconque. Cette grandeur est décrite en termes de variables de GIBBS. La différentielle de Y s'écrit :

$$\mathrm{d}Y \ = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{p,\ n_i} \mathrm{d}T \ + \ \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_{T,\ n_i} \mathrm{d}p \ + \ \sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,N} \overline{Y}_i.\mathrm{d}n_i.$$

Si nous différentions la relation établie à la fin du **1.3.**, nous obtenons une autre expression de dY :

$$\mathrm{d}Y \ = \ \mathrm{d}\left(\sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,N} \overline{Y}_i.n_i\right) \ = \ \sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,N} \overline{Y}_i.\mathrm{d}n_i \ + \ \sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,N} n_i.\mathrm{d}\overline{Y}_i.$$

En égalant les deux expressions de dY et en simplifiant, nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{p,\, n_i} \mathrm{d}T \;+\; \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_{T,\, n_i} \mathrm{d}p \;=\; \sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,N} n_i.\mathrm{d}\overline{Y}_i$$

ce qui constitue la **relation de GIBBS-DUHEM**.
À température fixée (dT = 0) et à pression fixée (dp = 0), la relation de GIBBS-DUHEM se simplifie en :

$$\sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,N} n_i.\mathrm{d}\overline{Y}_i \;=\; 0.$$

Il est possible d'écrire cette relation en termes de variables intensives en divisant la relation par la quantité de matière totale n constituant la phase :

$$n \;=\; \sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,N} n_i \qquad \text{et} \qquad x_i \;=\; \frac{n_i}{n}$$

$$\sum_{i\,=\,1}^{i\,=\,N} x_i.\mathrm{d}\overline{Y}_i \;=\; 0.$$

L'intérêt de cette relation est que toute information sur le comportement de la grandeur $\overline{Y}_1$ dans un système à deux constituants permet d'avoir des informations sur la grandeur $\overline{Y}_2$

1.5 Exemple du volume molaire partiel

Notons $V_{\mathrm{m},1}$ et $V_{\mathrm{m},2}$ les volumes molaires des corps purs liquides (1) et (2).
L'expérience montre que le volume V du mélange de la quantité de matière n_1 de (1) avec la quantité de matière n_2 de (2) est différent de la somme des volumes des deux liquides purs pris séparément.
Notons v_{mix} le **volume de mélange molaire** (grandeur intensive) défini par :

$$v_{\mathrm{mix}} \;=\; \frac{\left(V \;-\; n_1 V_{\mathrm{m},1} \;-\; n_2 V_{\mathrm{m},2}\right)}{\left(n_1 \;+\; n_2\right)}.$$

La figure 4.1 donne les variations du volume de mélange molaire dans deux cas : les mélanges eau/éthanol et les mélanges *n*-décane/*n*-dodécane. Notez l'effet relati-

vement faible : au maximum 1 cm^3 pour des phases liquides de quelques dizaines de cm^3.

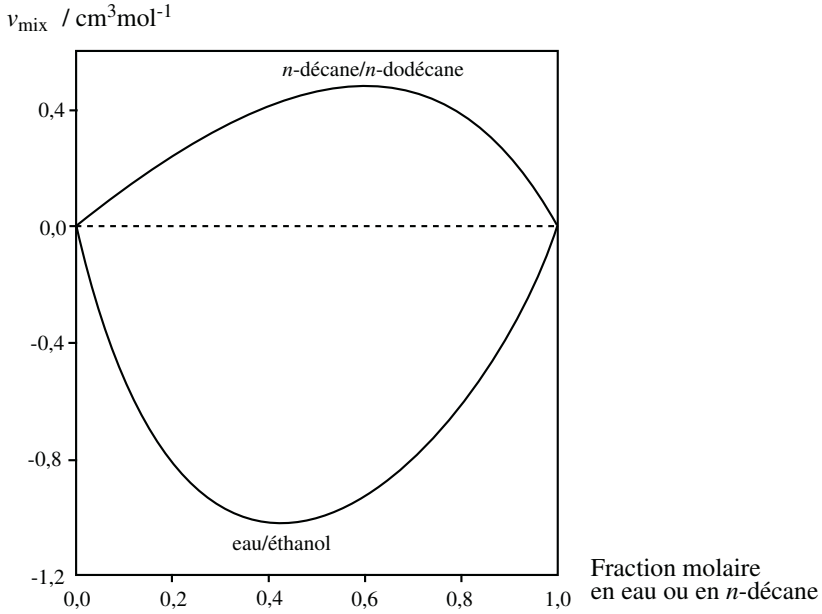


Figure 4.1 – Volume de mélange molaire en fonction de la composition du mélange final pour les systèmes eau/éthanol (contraction) et *n*-décane/*n*-dodécane (expansion)

Il est possible d'exprimer le volume de mélange molaire en fonction des volumes molaires des corps purs et des volumes molaires partiels. Comme le volume est une variable extensive, il est possible de définir la grandeur molaire partielle associée :

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

que l'on relie aussi au volume total du système par :

$$V = \sum_{i=1}^{i=N} \overline{V}_i . n_i .$$

La variation de volume lors du mélange est donc :

$$\Delta V = n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2 - n_1 V_{m,1} - n_2 V_{m,2}$$

soit, en divisant par la quantité de matière totale du système :

$$v_{mix} = x_1\overline{V}_1 + x_2\overline{V}_2 - x_1 V_{m,1} - x_2 V_{m,2}.$$

Les deux variables x_1 et x_2 ne sont pas indépendantes :

$$x_1 + x_2 = 1.$$

Il est possible d'exprimer v_{mix} en fonction de la seule variable de composition x_2 :

$$v_{\text{mix}} = (1 - x_2)(\overline{V}_1 - V_{\text{m},1}) + x_2(\overline{V}_2 - V_{\text{m},2}).$$

Notons $\mathrm{d}v_{\text{mix}}$ la variation de v_{mix} due à une modification de la composition de la phase, représentée par $\mathrm{d}x_2$:

$$\mathrm{d}v_{\text{mix}} = -(\overline{V}_1 - V_{\text{m},1})\mathrm{d}x_2 + (\overline{V}_2 - V_{\text{m},2})\mathrm{d}x_2 + x_1\mathrm{d}\overline{V}_1 + x_2\mathrm{d}\overline{V}_2.$$

L'ensemble de l'étude est conduite à température et pression fixées : les grandeurs $V_{\text{m},1}$ et $V_{\text{m},2}$ sont donc constantes. D'autre part, la relation de GIBBS-DUHEM appliquée à la grandeur volume conduit à la relation :

$$x_1\mathrm{d}\overline{V}_1 + x_2\mathrm{d}\overline{V}_2 = 0.$$

Nous obtenons donc la relation :

$$\frac{\mathrm{d}v_{\text{mix}}}{\mathrm{d}x_2} = (\overline{V}_2 - V_{\text{m},2}) - (\overline{V}_1 - V_{\text{m},1}).$$

Cette relation montre que le coefficient directeur de la tangente en un point de la courbe $v_{\text{mix}} = f(x)$ est liée à la valeur des volumes molaires partiels et des volumes molaires des corps purs. Une exploitation graphique soignée de cette courbe permet d'accéder aux volumes molaires partiels de chaque constituant.

1.6 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange

a) Définition

Considérons l'enthalpie libre du système étudié. L'écriture de la différentielle de l'enthalpie libre pour les variables T, p et n_i :

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\, n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\, n_i} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j\ j \neq i}} \mathrm{d}n_i.$$

Dans le cas d'un système fermé de composition fixée, on doit retrouver les grandeurs introduites précédemment. Ceci permet d'identifier les dérivées partielles suivantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\, n_i} = -S\,; \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\, n_i} = V.$$

Définition

Les **enthalpies libres molaires partielles** $\overline{G_i}$ seront appelées, par généralisation de la notion introduite dans le cas du corps pur, **potentiels chimiques** et notées μ_i :

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

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i \mathrm{d}n_i.$$

b) Conséquences

Nous avons toujours les relations usuelles entre fonctions d'état U, H, F, S et T.

Pour l'enthalpie :

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}(G + TS) = \mathrm{d}G + T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T$$

soit en utilisant l'expression différentielle de dG établie au **1.6.a** :

$$\mathrm{d}H = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i \mathrm{d}n_i + T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T$$

$$= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i \mathrm{d}n_i.$$

Le potentiel chimique μ_i peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie du système selon :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,\ p,\ n_{j\ j\neq i}}.$$

Pour l'énergie interne :

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}(H - pV) = \mathrm{d}H - p\mathrm{d}V - V\mathrm{d}p = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i \mathrm{d}n_i.$$

Le potentiel chimique μ_i peut s'exprimer en fonction de l'énergie interne du système selon :

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

Pour l'énergie libre :

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i \mathrm{d}n_i.$$

Le potentiel chimique μ_i peut s'exprimer en fonction de l'énergie libre du système selon :

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

⚠ Notons ici l'importance cruciale de bien spécifier la nature des variables bloquées lors des opérations de dérivations partielles.

1.7 Relations entre grandeurs molaires partielles

De très nombreuses relations peuvent être établies, soit en utilisant des relations entre grandeurs extensives et en dérivant ces relations par rapport à n_i à température, pression et n_j ($j \neq i$) fixées, soit en utilisant le théorème de SCHWARZ.

a) En utilisant les relations entre fonctions d'état

Considérons la relation entre enthalpie et énergie interne :

$$H = U + pV$$

et dérivons par rapport à n_i :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j\,j\neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j\,j\neq i}} + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j\,j\neq i}}$$

soit, en tenant compte que la dérivation partielle se fait à pression constante :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j\,j\neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j\,j\neq i}} + p\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j\,j\neq i}}$$

et de la définition des grandeurs molaires partielles :

$$\overline{H}_i = \overline{U}_i + p\overline{V}_i.$$

De façon similaire, on établit :

$$\overline{F}_i = \overline{U}_i - T\overline{S}_i\,; \qquad \mu_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i.$$

Ces deux dernières relations seront précieuses par la suite.

b) À partir du théorème de SCHWARZ

Considérons la différentielle de l'enthalpie libre et appliquons le **théorème de SCHWARZ** à cette différentielle :

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i \mathrm{d}n_i$$

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

et :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j\ j \neq i}} = \overline{V}_i.$$

c) Relation de GIBBS-HELMHOLZ

Considérons la relation entre potentiel chimique et enthalpie molaire partielle :

$$\mu_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i.$$

Remplaçons dans la relation ci-dessus l'entropie molaire partielle par son expression en fonction du potentiel chimique :

$$\mu_i = \overline{H}_i + T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,\, n_j}.$$

L'enthalpie molaire partielle s'exprime donc uniquement en fonction du potentiel chimique :

$$\overline{H}_i = \mu_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,\, n_j}.$$

Après division par T^2, on reconnaît dans le second membre de l'égalité la dérivée par rapport à la température du potentiel chimique divisé par T :

$$\overline{H}_i = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right)_{p,\, n_j}.$$

Cette relation constitue la **relation de GIBBS-HELMHOLTZ**.
Remarque. De façon comparable à ce que nous avons établi pour le potentiel chimique des corps purs, les grandeurs $\overline{Y}_i$ sont intensives. Il y a donc une variable bloquée lors de la dérivation partielle qui est inutile lorsque les grandeurs sont définies par des opérations de dérivations partielles où toutes les quantités de matière sont fixées. Ces grandeurs sont indépendantes de la quantité de matière présente dans le système ; fixer toutes les quantités de matière est inutile. C'est la composition (grandeur intensive) qui doit être fixée.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,\ \text{comp.}} = -\overline{S}_i.$$

1.8 Équilibre de phase

Considérons un système constitué de plusieurs constituants i (de 1 à N) et de plusieurs phases.
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.

a) Réunion de deux sous-systèmes

Considérons une grandeur extensive quelconque Y et limitons-nous au cas de la coexistence de deux phases α et β. Ces deux phases sont les deux sous-systèmes.
Dans le cadre du **couplage faible**, nous avons :

$$Y = Y_\alpha + Y_\beta$$

où Y_α est associée à la phase α et Y_β est associée à la phase β.
En appliquant le théorème d'EULER aux grandeurs extensives Y_α et Y_β, nous avons :

$$Y_\alpha = \sum_{i=1}^{i=N} n_i^\alpha \overline{Y}_i^{\,\alpha} \qquad \text{et} \qquad Y_\beta = \sum_{i=1}^{i=N} n_i^\beta \overline{Y}_i^{\,\beta}.$$

b) Différentielle de l'enthalpie libre totale

Considérons un système évoluant à température et pression fixées. L'écriture de la différentielle de l'enthalpie libre conduit à :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}G &= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i^\alpha \mathrm{d}n_i^\alpha + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i^\beta \mathrm{d}n_i^\beta \\ &= \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i^\alpha \mathrm{d}n_i^\alpha + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i^\beta \mathrm{d}n_i^\beta. \end{aligned}$$

Limitons-nous au transfert de matière d'une espèce i de la phase α vers la phase β à température et pression fixées. Les sommes se limitent aux termes :

$$\mathrm{d}G \;=\; \mu_i^{\alpha}\mathrm{d}n_i^{\alpha} \;+\; \mu_i^{\beta}\mathrm{d}n_i^{\beta}.$$

La conservation de la matière impose :

$$\mathrm{d}n_i^{\alpha} \;+\; \mathrm{d}n_i^{\beta} \;=\; 0$$

et donc :

$$\mathrm{d}G \;=\; (\mu_i^{\alpha} \;-\; \mu_i^{\beta}).\mathrm{d}n_i^{\alpha}.$$

c) Évolution spontanée d'un système évoluant à température et pression fixées

L'évolution spontanée du système s'effectue à température et pression fixées avec décroissance de l'enthalpie libre :

- si $\mu_i^{\alpha} > \mu_i^{\beta}$, alors $\mathrm{d}n_i^{\alpha} < 0$ et l'espèce i quitte la phase α ;
- si $\mu_i^{\alpha} < \mu_i^{\beta}$, alors $\mathrm{d}n_i^{\alpha} > 0$ et l'espèce i quitte la phase β.

La différence essentielle avec le cas du corps pur est que désormais, et ce point sera repris dans les parties **2** et **3**, le potentiel chimique d'une espèce appartenant à une phase dépend de sa composition. Donc le transfert de matière d'une phase vers l'autre se traduit par la modification du potentiel chimique de l'espèce i dans chaque phase. Il peut être établi, à partir de considérations de stabilité (hors-programme) que :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\alpha}}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{p,\,T} \;>\; 0.$$

Le potentiel chimique d'une espèce appartenant à une phase décroît lorsque cette espèce quitte la phase étudiée.

Cette inégalité apparaît comme une loi de modération. Supposons $\mu_i^{\alpha} \;<\; \mu_i^{\beta}$. Dans ce cas, la phase α s'enrichit en i, le potentiel chimique de i dans la phase α croît, le potentiel chimique de i dans la phase β décroît et μ_i^{α} tend vers μ_i^{β}.

Lorsque $\mu_i^{\alpha} \;=\; \mu_i^{\beta}$, il y a équilibre pour le transfert de matière entre phases.

d) Évolution spontanée d'un système évoluant sous contraintes extérieures

Si le système évolue avec d'autres contraintes extérieures (T et V fixés, ou T et S fixées, par exemple), une autre fonction sera minimale lorsque l'équilibre sera atteint (par exemple, l'énergie libre pour un système évoluant à T et V fixés). Mais

la condition d'équilibre s'exprimera toujours en fonction des potentiels chimiques et sera identique.

Conclusion : la condition d'équilibre pour le transfert de matière d'une espèce entre deux phases, est l'égalité des potentiels chimiques du constituant i dans chaque phase. Le potentiel chimique apparaît donc comme un paramètre intensif qui peut exprimer une condition d'équilibre entre deux sous-systèmes au même titre que la température ou la pression :

- la température
  $T_A = T_B$ traduit l'équilibre atteint entre le sous-système A et le sous-système B lorsque les transferts thermiques sont possibles ;
- la pression
  $p_A = p_B$ traduit l'équilibre atteint entre le sous-système A et le sous-système B lorsque les échanges de volume sont possibles ;
- le potentiel chimique
  $\mu_i^A = \mu_i^B$ traduit l'équilibre atteint entre le sous-système A et le sous-système B lorsque les échanges de matière de l'espèce i sont possibles.

2 Potentiel chimique d'un gaz dans un mélange gazeux

2.1 Les gaz parfaits

Nous étudions dans cette partie un mélange gazeux parfait. Celui-ci est décrit par les relations suivantes. Le système est décrit par son volume V, sa pression totale p, la température T et les quantités de matière n_i de chaque constituant.

$$n = \sum_{i=1}^{i=N} n_i \,, \qquad p = n\frac{RT}{V} \qquad \text{et} \qquad p_i = \left(\frac{n_i}{n}\right) p$$

soit, en posant x_i la fraction molaire en phase gazeuse :

$$p_i = x_i p \qquad \text{et donc :} \qquad \left(\frac{\partial p_i}{\partial p}\right)_{T,\ \text{comp.}} = x_i.$$

La grandeur p_i est appelée **pression partielle** du constituant i en phase gazeuse et correspond à la contribution des molécules ou atomes de i à l'échange de quantité de mouvement aux parois (voir chapitre **1** pour la description microscopique de la pression cinétique). Pour obtenir une information relative au potentiel chimique d'un constituant, utilisons la relation entre dérivée partielle du potentiel chimique par rap-

port à la pression et au volume molaire. D'après le paragraphe **1.7.** :

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

Pour accéder à l'expression du potentiel chimique d'un participant à la phase gazeuse, il faut évaluer la dérivée partielle du volume total par rapport à la quantité de matière n_i à température, pression et autres quantités de matière fixées. En tenant compte de ces contraintes, on différentie l'équation des gaz parfaits :

$$pV = \left(n_i + \sum_{j \neq i} n_j\right) RT \qquad \text{conduit à :} \qquad p.\mathrm{d}V = RT\,\mathrm{d}n_i$$

et donc :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\ \text{comp.}} = \frac{RT}{p}.$$

Pour revenir à la variable p_i à la place de la variable p, il faut utiliser la relation liant pression partielle, pression totale et fraction molaire en phase gazeuse et effectuer une dérivation composée :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\ \text{comp.}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T,\ \text{comp.}} . \left(\frac{\partial p_i}{\partial p}\right)_{T,\ \text{comp.}} = x_i . \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T,\ \text{comp.}}.$$

En remplaçant p par p_i, il vient :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T,\ \text{comp.}} = \frac{RT}{p_i}.$$

Il reste donc à intégrer l'équation aux dérivées partielles :

$$\mathrm{d}\mu_i = RT\frac{dp_i}{p_i} \qquad \text{à température fixée}$$

qui s'intègre en :

$$\mu_i(T,\ p) = \mu_i^\circ(T,\ p^\circ) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$$

où p° est la pression de référence. $\mu_i^\circ(T,\ p^\circ)$ est le potentiel chimique du gaz i pur pris sous la pression de référence particulière $p = p^\circ$ à la température T.
Il est possible de faire apparaître le potentiel chimique du gaz pur en utilisant la relation liant pression totale et pression partielle, soit $p_i = x_i.p$:

$$\mu_i(T,\ p) = \mu_i^\circ(T,\ p^\circ) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) + RT \ln(x_i) = \mu_i^*(T,\ p) + RT \ln(x_i).$$

Le potentiel chimique d'un constituant du mélange dépend donc de la température, de la pression totale et de la composition de la phase.

2.2 Cas d'un mélange de gaz réels

L'état thermodynamique est défini par la donnée de la température, de la pression et des fractions molaires de chaque participant. L'expression du potentiel chimique d'un gaz du mélange est choisie de la forme :

$$\mu_i(T,\ p)\ =\ \mu_i^\circ(T,\ p^\circ)\ +\ RT\ln\left(\frac{f_i}{p^\circ}\right)$$

où f_i est la **fugacité** du constituant i dans le mélange gazeux. Le seul intérêt de cette écriture est de bien rendre compte du comportement asymptotique de la fugacité. Il est en effet établi expérimentalement qu'à toute température, tout mélange gazeux se comporte comme un mélange parfait de gaz parfaits aux très basses pressions. Quel que soit le constituant i :

$$\lim_{p\to 0}\mu_i\ =\ \mu_i(\text{g.p.})\ =\ \mu_i^\circ(T,\ p^\circ)\ +\ RT\ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right).$$

La pression partielle p_i tend vers zéro lorsque la pression tend vers zéro.
Nous avons donc, pour p tendant vers zéro :

$$f_i\ \simeq\ p_i.$$

La fugacité est homogène à une pression.

⚠ La fugacité dépend de la température, de la pression et de la composition du système. Il est fondamental de comprendre que la fugacité du constituant i n'est pas *a priori* déductible de la connaissance de la fugacité du constituant i pris pur dans les mêmes conditions de température et pression partielle. Au niveau microscopique, la fugacité dépend des interactions entre les différentes particules. Deux gaz i et j peuvent se comporter comme des gaz parfaits pris seuls car, au niveau microscopique, les interactions entre molécules i d'une part, j d'autre part dans les corps purs sont suffisamment faibles pour assurer un comportement de type gaz parfait. En revanche, les interactions entre molécules i et j peuvent être trop importantes pour observer ce comportement. Cependant pour de très nombreux mélanges gazeux pris dans des conditions usuelles (pression de quelques bars, température comprise entre 300 K et 1500 K), le modèle du mélange parfait de gaz parfaits est une bonne, voire excellente approximation dont on se satisfera la plupart du temps, en particulier dans l'étude des équilibres chimiques.

3 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange en phase condensée

Nous allons utiliser dans cette partie les résultats établis précédemment pour :
- la condition d'équilibre pour le transfert de matière entre deux phases ;
- le potentiel chimique d'un constituant d'un mélange parfait de gaz parfaits.

3.1 Étude expérimentale

a) Exemple d'un mélange idéal

Considérons un système constitué de propan-1-ol, noté (1) et de propan-2-ol, noté (2) présents chacun en phase liquide, notée (ℓ) et en phase gazeuse, notée (g). La température est fixée.

Expérimentalement, le comportement thermodynamique de la phase gazeuse est bien celui d'un mélange parfait de gaz parfaits dans le domaine de pression exploré, à la température d'étude.

Plusieurs systèmes préparés avec des quantités de matière relative en (1) et (2) variables sont étudiés : pour chaque système sont mesurées les pressions partielles p_1, p_2, la composition de chaque phase caractérisée par les fractions molaires x_1^ℓ et x_2^ℓ (fractions molaires de (1) (respectivement (2)) en phase liquide) et x_1^g et x_2^g.
Les courbes $p_1 = f(x_1^\ell)$ et $p_2 = g(x_1^\ell)$ représentées à la figure 4.2 sont des droites.

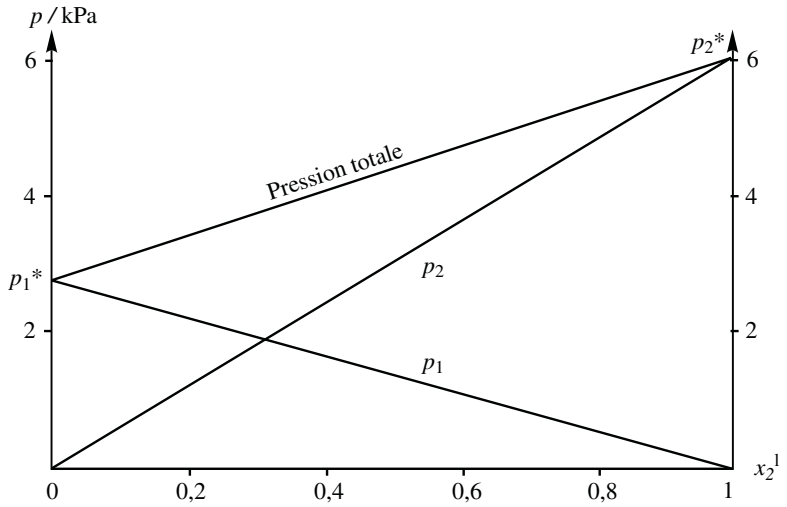


Figure 4.2 – Pressions partielles et totale de la phase gazeuse en équilibre avec une phase liquide contenant du propan-1-ol (1) et du propan-2-ol (2)

Données : Les pressions de vapeur saturante à la température $\theta = 25$ °C sont égales

à $p_1^* = 2790$ Pa pour le propan-1-ol et $p_2^* = 6020$ Pa pour le propan-2-ol.
L'expression analytique des courbes p_i est donc :

$$p_i = x_i^{\ell} . p_i^* .$$

Cette loi déduite de l'expérience est connue sous le nom de **loi de RAOULT**.
Des mélanges liquides pour lesquels la pression partielle de chaque constituant est proportionnelle à la fraction molaire de ce constituant en phase liquide et à la pression de vapeur saturante à la température d'étude, et ce quelle que soit la composition sont qualifiés de **mélange idéaux**.
Remarque. Ce comportement est rare et de façon générale, il n'existe pas de relation simple, valable quelle que soit la composition, entre pression partielle d'un constituant en phase gazeuse et composition de la phase liquide. Néanmoins, ce comportement sert de point de départ à l'étude des phases condensées. Ici, le comportement de mélange idéal est dû à l'analogie de structure entre les deux molécules constitutives : même fonction chimique, même taille de la chaîne carbonée.
L'étude expérimentale des mélanges réels quelconques conduit aux résultats suivants donnés ici comme compléments au strict programme.

b) Diagramme à déviation positive

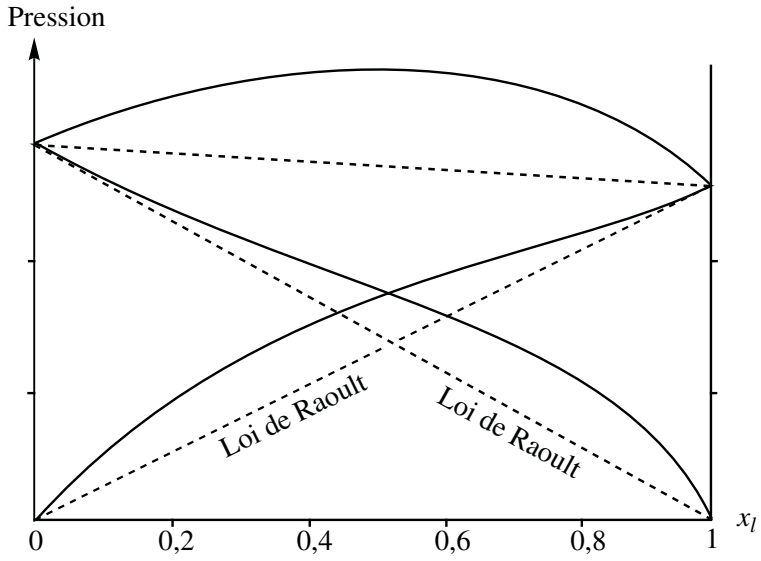


Figure 4.3 – Pressions partielles et totale de la phase gazeuse en équilibre avec une phase liquide pour un mélange réel à déviation positive

Les lignes en pointillés représentent les lois de RAOULT (comportement idéal). La

pression de la phase gazeuse est supérieure à celle du mélange idéal.

Exemple : le mélange liquide disulfure de carbone/propanone ($CS_2/CH_3-CO-CH_3$) se comporte comme un mélange à déviation positive.

c) Diagramme à déviation négative

La pression de la phase gazeuse est inférieure à celle qui serait observée si le mélange était idéal.

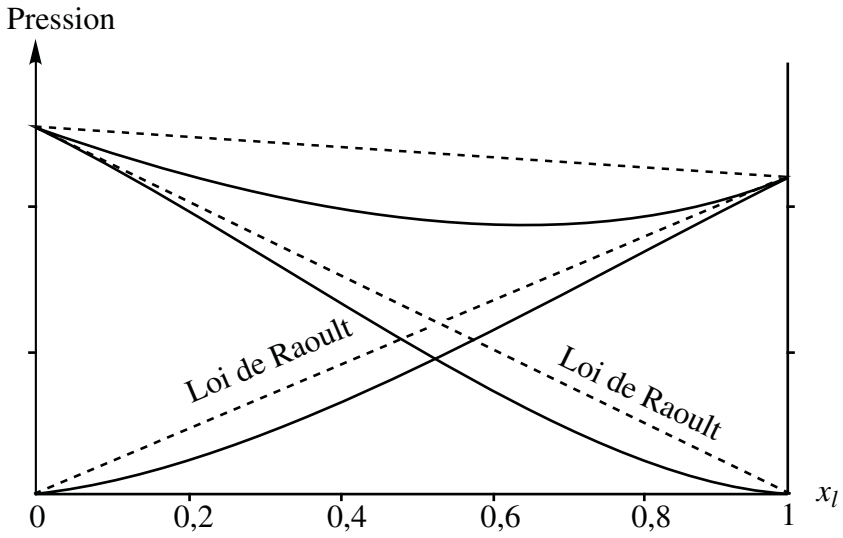


Figure 4.4 – Pressions partielles et totale de la phase gazeuse en équilibre avec une phase liquide pour un mélange réel à déviation négative

Exemple : le mélange liquide chloroforme/propanone ($CH_3Cl/CH_3-CO-CH_3$) se comporte comme un mélange à déviation négative. Dans les deux cas, pour le comportement asymptotique pour des systèmes à très faible teneur en i, il existe une tangente de pente non nulle et non infinie.

Ce résultat est connu sous le nom de **loi de HENRY** :

$$\lim_{x_i^\ell \to 0} \frac{p_i}{x_i^\ell \, p^\circ} = K_{hi}.$$

La grandeur K_{hi} est appelée **constante de HENRY** et dépend de la température et des deux constituants du mélange.

Pour des composés moléculaires, cette grandeur n'est ni nulle, ni infinie.

3.2 Expression du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange idéal

Considérons un constituant i d'un mélange idéal. Celui-ci suit la loi de RAOULT, quelle que soit la composition du système :

$$p_i = x_i^{\ell} . p_i^*.$$

La phase gazeuse est supposée se comporter comme un mélange parfait de gaz parfaits (hypothèse en général très bien vérifiée).
La condition d'**équilibre de phase** (transfert de matière entre la phase liquide et la phase gazeuse) permet d'écrire :

$$\mu_i^{\mathrm{g}} = \mu_i^{\ell}$$

et comme la phase gazeuse est un mélange parfait de gaz parfaits :

$$\mu_i^{\mathrm{g}}(T,\, p) = \mu_i^{\circ,\mathrm{g}}(T,\, p^\circ) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right).$$

Écrivons, à la même température, la condition d'équilibre entre l'espèce i liquide pur et la phase gazeuse, en remarquant que la pression est différente de la pression totale de la phase gazeuse dans le cas du mélange. Les équilibres diphasés du corps pur étant monovariants, le choix de la température fixe la valeur de la pression à celle de la pression de vapeur saturante du constituant i :

$$\mu_i^{*,\ell}(T,\, p_i^*(T)) = \mu_i^{\circ,\mathrm{g}}(T,\, p^\circ) + RT \ln\left(\frac{p_i^*}{p^\circ}\right).$$

Nous négligerons dans l'ensemble de notre travail la dépendance du potentiel chimique du liquide pur avec la pression (le liquide est supposé incompressible) :

$$\mu_i^{*,\ell}(T,\, p_i^*(T)) \approx \mu_i^{*,\ell}(T,\, p).$$

Cela permet d'exprimer le potentiel chimique en phase liquide en fonction du potentiel chimique du constituant i liquide pur :

$$\mu_i^{\ell}(T,\, p,\, x_i^{\ell}) = \mu_i^{\circ,\mathrm{g}}(T,\, p^\circ) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right) = \mu_i^{\circ,\mathrm{g}}(T,\, p^\circ) + RT \ln\left(\frac{p_i^* . x_i^{\ell}}{p^\circ}\right)$$

soit :

$$\begin{aligned}\mu_i^{\ell}(T,\, p,\, x_i^{\ell}) &= \mu_i^{\circ,\mathrm{g}}(T,\, p^\circ) + RT \ln\left(\frac{p_i^*}{p^\circ}\right) + RT \ln(x_i^{\ell}) \\ &= \mu_i^{*,\ell}(T,\, p) + RT \ln(x_i^{\ell}).\end{aligned}$$

Nous avons donc établi que dans le cas d'un **mélange idéal**, pour une **phase liquide incompressible**

$$\mu_i^{\ell}(T,\ p,\ x_i^{\ell}) \approx \mu_i^{*,\ell}(T,\ p) + RT\ln(x_i^{\ell})$$

où $\mu_i^{*,\ell}(T,\ p)$ est le potentiel chimique de i liquide pur. Cette relation est très importante : elle doit être parfaitement connue tout en sachant que le programme n'impose pas la maîtrise de la démarche permettant de l'établir. L'analogie avec l'expression du potentiel chimique du gaz parfait (**2.2.**) est claire : le terme $RT\ln(x_i)$ est dû à la dilution de l'espèce étudiée dans la phase.

3.3 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange réel

a) Introduction

L'étude des courbes $p_i = f(x_i^{\ell})$ montre que la relation de proportionnalité est, en général, pour la plupart des systèmes, non vérifiée. Afin de conserver, comme dans le cas des gaz, la même expression générale du potentiel chimique, on introduit la grandeur a_i^{ℓ}, appelée activité de i en phase liquide, qui vérifie la relation :

$$p_i = a_i^{\ell}.p_i^*$$

et donc :

$$\mu_i^{\ell}(T,\ p,\ \text{comp.}) = \mu_i^{*,\ell}(T,\ p) + RT\ln(a_i^{\ell}).$$

Expérimentalement, il est vérifié que tous les constituants qui deviennent très majoritaires dans un mélange suivent la loi de RAOULT. L'activité possède donc un équivalent lorsque x_i^{ℓ} tend vers 1 :

$$a_i^{\ell} \simeq x_i^{\ell} \qquad \text{quand} \qquad x_i^{\ell} \to 1.$$

b) Coefficients (ou nombre) d'activité

L'écart au comportement idéal est traduit par le coefficient γ_i^{ℓ} appelé **coefficient d'activité** de l'espèce i en phase liquide, défini par :

$$a_i^{\ell} = \gamma_i^{\ell}.x_i^{\ell}$$

et le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i^{\ell}(T,\ p,\ \text{comp.}) = \mu_i^{*,\ell}(T,\ p) + RT\ln(\gamma_i^{\ell}.x_i^{\ell}).$$

3.4 Interprétation physique des coefficients d'activité

Intéressons-nous dans cette partie à la variation $\Delta_{\text{mix}}Y$ d'une grandeur extensive lors du processus de mélange de n_1 quantité de matière de (1) avec n_2 quantité de matière de (2).

Soient $Y_{\text{m},1}$ et $Y_{\text{m},2}$ les grandeurs molaires des corps purs (1) et (2), et $\overline{Y}_1$ et $\overline{Y}_2$ les grandeurs molaires partielles de (1) et (2) dans le mélange. La grandeur $\Delta_{\text{mix}}Y$ est définie par :

$$\Delta_{\text{mix}}Y \;=\; (n_1\overline{Y}_1 \;+\; n_2\overline{Y}_2) \;-\; (n_1Y_{\text{m},1} \;+\; n_2Y_{\text{m},2})$$

La grandeur $\Delta_{\text{mix}}Y$ représente la variation de la grandeur Y observée lors du mélange de la quantité de matière n_1 de l'espèce (1) pure avec la quantité de matière n_2 de l'espèce (2) pure.

a) Cas d'un mélange idéal

Pour chaque constituant du mélange :

$$\mu_i^{\ell}(T,\; p,\; \text{comp.}) \;=\; \mu_i^{*,\ell}(T,\; p) \;+\; RT\ln(x_i^{\ell}).$$

Étudions l'enthalpie libre de mélange :

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G \;=\; & n_1(\mu_1^{*,\ell}(T,\; p) \;+\; RT\ln(x_1^{\ell})) \;+\; n_2(\mu_2^{*,\ell}(T,\; p) \;+\; RT\ln(x_2^{\ell})) \\ & -\; (n_1\mu_1^{*,\ell}(T,\; p) \;+\; n_2\mu_2^{*,\ell}(T,\; p))\end{aligned}$$

soit, après simplifications :

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G \;&=\; RT.(n_1.\ln(x_1^{\ell}) \;+\; n_2.\ln(x_2^{\ell})) \\ &=\; (n_1 \;+\; n_2).RT.(x_1^{\ell}.\ln(x_1^{\ell}) \;+\; x_2^{\ell}.\ln(x_2^{\ell})).\end{aligned}$$

Cette grandeur apparaît comme étant négative : le processus de mélange qui conduit à un mélange idéal est toujours possible lorsqu'il a lieu à température et pression fixées (miscibilité totale).

Enthalpie de mélange

Utilisons la relation de GIBBS-DUHEM appliquée aux grandeurs molaires partielles pour calculer, à partir de la connaissance du potentiel chimique du constituant i, l'enthalpie molaire partielle de ce constituant dans le mélange :

$$\overline{H}_i \;=\; -\,T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}.\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right)_{p,\text{comp.}}$$

soit, en remplaçant par l'expression du potentiel chimique du constituant i dans le mélange :

$$\overline{H}_i = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}.\left(\frac{\mu_i^{*,\ell}(T,\ p)}{T} + R\ln(x_1^\ell)\right)\right)_{p,\text{comp.}}$$
$$= -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}.\left(\frac{\mu_i^{*,\ell}(T,\ p)}{T}\right)\right)_{p,\text{comp.}} = H_{\text{m},\,i}.$$

⚠ Dans un mélange idéal, l'enthalpie molaire partielle s'identifie à l'enthalpie molaire du constituant pur ce qui implique que l'enthalpie de mélange est nulle :

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0.$$

À température et pression fixées, l'opération de mélange s'effectue sans transfert thermique avec le thermostat.

Volume de mélange

Le volume molaire partiel étant la dérivée partielle par rapport à la pression, à température et composition fixées du potentiel chimique, le terme $RT\ln(x_1^\ell)$ apparaît donc comme constant lors de cette dérivation et donc le volume molaire partiel $\overline{V}_i$ du constituant i dans un mélange idéal est :

$$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_{T,\text{comp.}} = \left(\frac{\partial}{\partial p}.\left(\mu_i^{*,\ell}(T,\ p) + RT\ln(x_i^\ell)\right)\right)_{T,\text{comp.}}$$
$$= \left(\frac{\partial\mu_i^{*,\ell}(T,\ p)}{\partial p}\right)_{T,\text{comp.}}$$

soit le résultat :

$$\overline{V}_i = V_{\text{m},i}.$$

⚠ Ainsi, processus de mélange qui conduit à un mélange idéal s'effectue, à température et pression fixées, sans variation de volume :

$$\Delta_{\text{mix}}V = 0$$

Entropie de mélange

$$\overline{S}_i = -\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{p,\text{comp.}} = -\left(\frac{\partial}{\partial T}.\left(\mu_i^{*,\ell}(T,\ p) + RT\ln(x_i^\ell)\right)\right)_{p,\text{comp.}}$$

ce qui donne, en tenant compte de la relation entre potentiel chimique du corps pur et entropie molaire du corps pur :

$$\overline{S}_i \;=\; -\left(\frac{\partial \mu_i^{*,\ell}(T,\,p)}{\partial p}\right)_{T,\text{comp.}} \;-\; R.\ln(x_i^{\ell}) \;=\; S_{\text{m},i} \;-\; R.\ln(x_i^{\ell}).$$

L'entropie molaire partielle est plus élevée dans le mélange idéal que dans le corps pur liquide. Il est possible d'interpréter cette contribution positive supplémentaire comme étant due au volume plus important offert aux particules i dans le mélange par rapport au corps pur : cela correspond à un désordre de position plus important, dû au fait que dans le mélange, il y a perte d'information sur la localisation des molécules de i.

$$\Delta_{\text{mix}}S \;=\; n_1(S_{\text{m},1} \;-\; R.\ln(x_1^{\ell})) \;+\; n_2(S_{\text{m},2} \;-\; R.\ln(x_2^{\ell})) \;-\; (n_1 S_{\text{m},1} \;+\; n_2 S_{\text{m},2})$$

soit, après simplification :

$$\Delta_{\text{mix}}S = -\,R(n_1.\ln(x_1^{\ell}) \;+\; n_2.\ln(x_2^{\ell})) = -\,(n_1 \;+\; n_2).R.(x_1^{\ell}.\ln(x_1^{\ell}) \;+\; x_2^{\ell}.\ln(x_2)).$$

Interprétation microscopique

L'existence de mélanges idéaux doit essayer de rendre compte de deux caractéristiques essentielles de ces mélanges : l'absence d'enthalpie de mélange et de volume de mélange. Il n'est donc pas surprenant de constater des comportements idéaux pour le mélange de deux liquides moléculaires lorsque les molécules constitutives occupent des volumes comparables et sont de structures semblables, donc avec des interactions en phase condensée comparables : (1) interagit avec ses voisins de façon identique, qu'il s'agisse de molécules (1) ou de molécules (2).

b) Cas des mélanges réels

Les courbes représentant les pressions partielles en phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide $p_i = f(x_i^{\ell})$ peuvent être interprétées à la lumière des renseignements obtenus pour les mélanges idéaux.

Dans le cas d'un mélange réel à **déviation positive**, la pression du constituant i est supérieure à la valeur attendue pour un mélange idéal. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'interactions entre molécules (1) et (2) plus faibles qu'entre (1) et (1) et entre (2) et (2) existant dans les liquides purs. Dans le cas d'un mélange à **déviation négative**, la phase liquide est thermodynamiquement favorisée par rapport au cas du mélange liquide idéal. Ceci peut s'expliquer par l'existence de forces intermoléculaires plus fortes entre (1) et (2) que celles existant entre les molécules dans les

liquides purs. Cette contribution à la stabilité du mélange est ici un facteur de nature enthalpique.
Dans le cas du mélange chloroforme/propanone, il est possible d'évoquer la formation d'une liaison hydrogène entre les deux molécules :

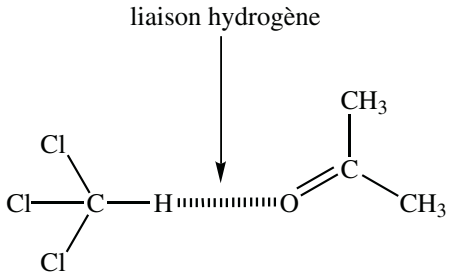


Figure 4.5 – Interaction par liaison hydrogène entre les deux participants du mélange binaire chloroforme/propanone

Conclusion :
- si $\gamma^{\ell} > 1$, l'espèce est moins stable en phase liquide que dans le mélange idéal ;
- si $\gamma^{\ell} < 1$, l'espèce est plus stable en phase liquide que dans le mélange idéal.

4 Solutions

Dans l'étude des systèmes précédents les rôles joués par les espèces (1) et (2) sont *a priori* symétriques. Toutes les gammes de concentration sont *a priori* envisagées.
Or il existe de nombreuses études dans lesquelles un constituant est en proportion très supérieure aux autres participants. Ce constituant est appelé **solvant** et ces systèmes solutions. Les autres espèces très minoritaires sont des **solutés**.
L'expérience montre que, lorsqu'un constituant est très majoritaire, celui-ci suit la loi de RAOULT : son comportement est proche de celui du corps pur.

4.1 Applications de la relation de GIBBS-DUHEM

Considérons un système à deux constituants (système binaire) avec un solvant (1) (qui suit la loi de RAOULT) et un soluté (2). Le système est étudié à température et pression fixées.
Comme le solvant suit la loi de RAOULT, le potentiel chimique du solvant s'écrit :

$$\mu_1^{\ell}(T,\, p,\, x_1^{\ell}) \;=\; \mu_1^{*,\ell}(T,\, p) \;+\; RT\ln(x_1^{\ell}).$$

La formule de GIBBS-DUHEM appliquée au système et à la fonction G conduit à :

$$n_1^{\ell}\mathrm{d}\mu_1^{\ell} \;+\; n_2^{\ell}\mathrm{d}\mu_2^{\ell} \;=\; 0$$

soit, en divisant par $n_1^\ell + n_2^\ell$:

$$x_1^\ell \mathrm{d}\mu_1^\ell + x_2^\ell \mathrm{d}\mu_2^\ell = 0.$$

Ceci montre qu'une variation du potentiel chimique du solvant, due à une variation de composition, se traduit par une variation de potentiel chimique du soluté.
À **température et pression fixées** et **composition variable**, la différentielle du potentiel chimique du solvant s'écrit :

$$\mathrm{d}\mu_1^\ell(T,\, p,\, x_1^\ell) = \mathrm{d}(\mu_1^{*,\ell}(T,\, p) + RT\ln(x_1^\ell)) = RT\,\mathrm{d}(\ln(x_1^\ell)) = RT\frac{\mathrm{d}x_1^\ell}{x_1^\ell}.$$

En injectant cette relation dans l'équation de GIBBS-DUHEM, nous obtenons la différentielle à température et pression fixées du potentiel chimique du soluté :

$$\mathrm{d}\mu_2^\ell = -\frac{x_1^\ell}{x_2^\ell}\left(RT\frac{\mathrm{d}x_1^\ell}{x_1^\ell}\right) = -RT\frac{\mathrm{d}x_1^\ell}{x_2^\ell}.$$

En tenant compte de $x_1^\ell + x_2^\ell = 1$, nous obtenons :

$$\mathrm{d}x_1^\ell + \mathrm{d}x_2^\ell = 0$$

et donc :

$$\mathrm{d}\mu_2^\ell = RT\frac{\mathrm{d}x_2^\ell}{x_2^\ell}$$

ce qui donne par intégration à température et pression fixées :

$$\mu_2^\ell(T,\, p,\, \text{comp.}) = f_2(T,\, p) + RT\ln(x_2^\ell).$$

Nous retrouvons donc ici une expression ressemblant à celle d'un constituant d'un mélange idéal avec une différence importante résidant dans la fonction $f_2(T,\, p)$. Celle-ci ne s'identifie pas au potentiel chimique du constituant (2), corps pur liquide.

4.2 Comportement asymptotique du potentiel chimique

Si nous revenons à un **mélange réel**, nous constatons que, pour un constituant *i* donné d'un système binaire, il y a deux régions de composition où le potentiel chimique peut prendre une expression assez simple :

- quand $x_i^\ell \to 1$, le constituant suit la loi de RAOULT et son potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i^\ell(T,\, p,\, x_i^\ell) = \mu_i^{*,\ell}(T,\, p) + RT\ln(x_i^\ell)\ ;$$

- quand $x_i^\ell \to 0$, le solvant suit la loi de RAOULT et le potentiel chimique du soluté s'écrit :

$$\mu_i^\ell(T,\ p,\ x_i^\ell) \ = \ f_i^\ell(T,\ p) \ + \ RT\ln(x_i^\ell).$$

Ces comportements peuvent être visualisés par des représentations à température et pression fixées du potentiel chimique de l'espèce i en fonction de $\ln(x_i^\ell)$. Il est possible de distinguer trois types de comportement :

- a) mélange idéal (courbe 4.6, (a))
- b) mélange réel à déviation négative (courbe 4.6, (b))
- c) mélange réel à déviation positive (courbe 4.6, (c))

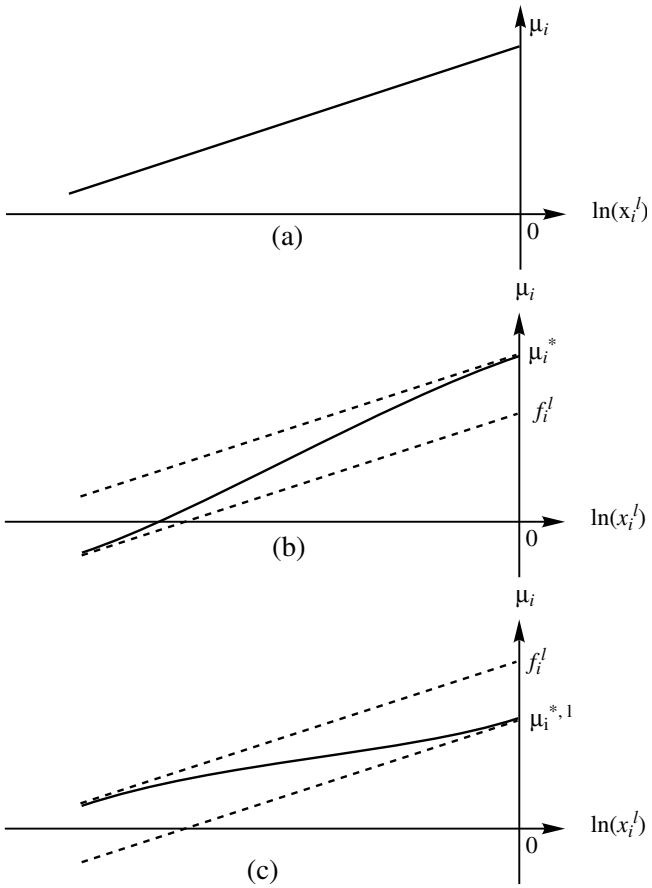


Figure 4.6 – Variation du potentiel chimique d'un soluté dans le cas d'un mélange idéal (a), dans le cas d'un mélange réel à déviation négative (b), dans le cas d'un mélange à déviation positive (c)

Il est possible de démontrer que la stabilité de la phase liquide impose l'inégalité :

$$\frac{\partial \mu_i^\ell}{\partial x_i^\ell} > 0 \qquad \text{et donc :} \qquad \frac{\partial \mu_i^\ell}{\partial \ln(x_i^\ell)} > 0.$$

Ceci justifie que le coefficient directeur des courbes est toujours positif. Ces représentations graphiques permettent de mieux comprendre le sens physique de la grandeur $f_2(T,\ p)$. Cette grandeur fixe la nature de l'asymptote suivie à très grande dilution. Néanmoins, contrairement à la grandeur $\mu_2^{*,\ell}(T,\ p)$, il n'existe pas de système physique réel où le potentiel chimique du soluté (2) est $f_2(T,\ p)$.
Notons aussi que la fonction $f_2(T,\ p)$ est homogène à un potentiel chimique et qu'il serait justifié de choisir une notation explicitée. Ce point sera repris au **5**.

4.3 Lien avec la loi de HENRY

Plaçons-nous dans une situation où le soluté est suffisamment dilué pour que l'expression de son potentiel chimique en fonction de la fraction molaire soit :

$$\mu_2^\ell(T,\ p,\ x_2^\ell) = f_2(T,\ p) + RT\ln(x_2^\ell).$$

Écrivons la condition d'équilibre liquide/gaz pour le constituant (2) (le soluté) :

$$\mu_2^\ell = \mu_2^{\mathrm{g}}.$$

En supposant que la phase gazeuse est un mélange parfait de gaz parfaits :

$$f_2(T,\ p) + RT\ln(x_2^\ell) = \mu_2^{\circ,\mathrm{g}}(T,\ p^\circ) + RT\ln\left(\frac{p_2}{p_o}\right)$$

soit, en exprimant p_2 en fonction de x_2^ℓ :

$$p_2 = p^\circ.\exp\left[\frac{\left(f_2(T,\ p) - \mu_2^{\circ,\mathrm{g}}(T)\right)}{RT}\right].x_2^\ell.$$

Nous retrouvons ici une expression de type **loi de HENRY** où il existe un facteur de proportionnalité entre la pression partielle d'un constituant et la fraction molaire de ce constituant en phase liquide. La constante de HENRY est donc liée à la différence de potentiel chimique $f_2(T,\ p)$ et $\mu_2^{\circ,\mathrm{g}}$ selon la relation :

$$K_h = \exp\left[\frac{\left(f_2(T,p) - \mu_2^{\circ,\mathrm{g}}\right)}{RT}\right].$$

Remarque. Le potentiel chimique $f_2(T,\ p)$ étant relatif à une phase condensée dépend très peu de la pression. La grandeur K_h apparaît donc comme ne dépendant que de la variable température.

5 Différentes expressions du potentiel chimique d'un constituant en phase condensée (liquide ou solide)

Dans les parties précédentes, nous avons établi deux comportements asymptotiques pour le potentiel chimique d'un constituant d'une phase condensée. Dans chaque cas, pour ce comportement asymptotique, le potentiel chimique se met sous la forme de la somme d'un terme indépendant de la composition de la phase et d'un terme dépendant de la composition en $RT\ln(x_2^\ell)$.

a) Composition d'une phase

La composition de la phase joue un rôle important pour les propriétés des espèces chimiques présentes dans la phase. Jusqu'à présent, nous avons décrit cette composition par la fraction molaire dans la phase étudiée. Il existe néanmoins d'autres façons pratiques de préciser la composition de la phase, en particulier dans le cas des solutions.

Échelle des concentrations

La composition de la phase est précisée par la concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ des solutés : ceci est utilisé en chimie des solutions.

Échelle des molalités

Si on modifie la température d'une solution, le volume varie *a priori* et donc, sans modifier les quantités de matière présentes, les concentrations volumiques peuvent varier. Afin de s'affranchir de la variation de la composition avec la température, il est préférable d'introduire la molalité définie comme la quantité de matière de soluté par kilogramme de solvant.

b) État de référence

Nous avons vu dans les parties précédentes que le potentiel chimique prend des expressions assez simples dans deux cas : lorsque le système est proche du corps pur et lorsque le système est très dilué. Cela conduit donc à choisir, dans un cas quelconque, l'une ou l'autre de ces situations comme comportement de référence. Ces états physiques particuliers sont appelés état de référence : soit le **corps pur**, soit la **solution infiniment diluée**.

c) Les différentes expressions possibles du potentiel chimique

Nous voyons donc que l'expression du potentiel chimique d'un constituant en phase condensée dépend de deux choix :

- de l'état de référence ;
- de la façon de décrire la composition de la phase.

En pratique, toutes les combinaisons ne sont pas rencontrées.

Référence corps pur

Dans ce cas, la composition de la phase est donnée en terme de fraction molaire.
Il reste néanmoins deux choix possibles. Le premier consiste à poser :

$$\mu_i^{\ell}(T,\ p,\ \text{comp.}) \ = \ \mu_{i,x}^{*,\ell}(T,\ p) \ + \ RT\ln(\gamma_{i,x}^{*,\ell} x_i^{\ell})$$

où la grandeur $\mu_{i,x}^{*,\ell}(T,\ p)$ représente le potentiel chimique de i liquide pur. Dans ce cas le coefficient d'activité contient l'écart au mélange idéal (écart à la loi de RAOULT).
L'autre choix possible est l'utilisation d'une grandeur standard, c'est-à-dire pour une pression fixée, choisie à $p \ = \ p^{\circ} \ = 1$ bar.

$$\mu_i^{\ell}(T,\ p,\ \text{comp.}) \ = \ \mu_{i,x}^{\circ,\text{p},\ell}(T,\ p^{\circ}) \ + \ RT\ln(\gamma_{i,x}^{\circ,\text{p},\ell} x_i^{\ell}).$$

L'exposant $\circ$ signifie que la grandeur utilisée est standard, p que l'état de référence est le corps pur et ℓ qu'il s'agit d'une phase liquide.
Désormais, le coefficient d'activité contient à la fois l'écart au comportement idéal et la dépendance des propriétés de la phase liquide avec la pression. Le choix entre ces deux possibilités est guidé par la nature du système à étudier.

Référence infiniment diluée

Il existe trois façons de décrire la composition de la phase.

- **Échelle des fractions molaires** L'expression utilisée est de la forme :

  $$\mu_i^{\ell}(T,\ p,\ \text{comp.}) \ = \ \mu_{i,x}^{\circ,\infty,\ell}(T,\ p^{\circ}) \ + \ RT\ln(\gamma_{i,x}^{\circ,\infty,\ell} x_i^{\ell}).$$

  Le coefficient d'activité $\gamma_{i,x}^{\circ,\infty,\ell}$ vérifie le comportement asymptotique suivant :

  $$\lim_{x_i^{\ell}\to 0} \gamma_{i,x}^{\circ,\infty,\ell} \ = \ 1$$

  pour la pression de référence. Néanmoins, vue la (très) faible compressibilité des phases condensées, on néglige en général l'effet de la pression sur le coefficient d'activité. Ce choix est utilisé dans les techniques de détermination de masse molaire : ébullioscopie et cryoscopie.
- **Échelle des concentrations** L'expression utilisée est de la forme :

  $$\mu_i^{\ell}(T,\ p,\ \text{comp.}) \ = \ \mu_{i,c}^{\circ,\infty,\ell}(T,\ p^{\circ}) \ + \ RT\ln\left(\gamma_{i,c}^{\circ,\infty,\ell}\left(\frac{c_i^{\ell}}{c_{\text{réf}}}\right)\right).$$

  L'indice c signifie que le choix effectué pour décrire la composition de la phase est la concentration volumique et l'exposant ∞ que la référence physique est la solution infiniment diluée. La grandeur $c_{\text{réf}}$ est une concentration de référence choisie à 1 mol·L^{-1}.
  Ce choix est implicitement fait lors de l'étude thermodynamique des solutions aqueuses (calcul de pH, précipitation, complexation). Si les solutions sont diluées,

les coefficients d'activité sont pris égaux à 1. En l'absence d'indications particulières, il est légitime dans l'étude des solutions diluées de poser ces coefficients d'activité égaux à 1.

Il n'existe pas de critère général qui permet d'être certain que cette approximation est valide. Pour des composés moléculaires en solution aqueuse, cette approximation peut être valable jusqu'à environ 1 mol·L^{-1}. Pour des composés ioniques, il faut des solutions beaucoup plus diluées et ceci est d'autant plus nécessaire que les espèces sont chargées (ordre de grandeur : 10^{-2} mol·L^{-1} pour des ions monovalents).

Il faut donc garder présent à l'esprit, lors de l'exploitation de résultats expérimentaux relatifs à l'étude des solutions aqueuses, que l'hypothèse généralement posée est d'assimiler activité des ions au rapport $\dfrac{c_i^\ell}{c_{\text{réf}}}$. En effet, l'écart éventuellement observé entre les valeurs déterminées expérimentalement et les valeurs de la littérature est dû à cette assimilation de l'activité à la concentration. Notons aussi que, très souvent, le coefficient d'activité des ions est inférieur à 1 (sauf pour des solutions vraiment concentrées).

- **Échelle des molalités** L'expression utilisée est de la forme :

$$\mu_i^\ell(T,\ p,\ \text{comp.}) \ = \ \mu_{i,M}^{\circ,\infty,\ell}(T,\ p^\circ) \ + \ RT\ln\left(\gamma_{i,M}^{\circ,\infty,\ell}\left(\frac{M_i^\ell}{M_{\text{réf}}}\right)\right).$$

L'indice M signifie que le choix effectué pour décrire la composition de la phase est la molalité et l'exposant ∞ que la référence physique est la solution infiniment diluée. La grandeur $M_{\text{réf}}$ est une molalité de référence choisie à 1 mol·kg^{-1} (par kilogramme de solvant). Cette échelle est très souvent utilisée en recherche.

d) Quelle expression du potentiel chimique choisir ?

Parmi les différentes expressions proposées pour le potentiel chimique, toutes sont exactes et peuvent être utilisées *a priori*.

Néanmoins, pour la simplicité des calculs, un choix est en général plus judicieux que d'autres. Celui-ci est guidé par deux considérations (qui ne sont pas d'ailleurs indépendantes) :

– de quelle(s) donnée(s) dispose-t-on ?

– le système étudié est-il proche du corps pur ou est-il (presque) infiniment dilué ?

Le choix judicieux permettra d'exploiter facilement les données expérimentales.

En d'autres termes, faire une étude thermodynamique d'une phase condensée revient à obtenir des informations dans la littérature sur un **système proche** (l'état de référence) et à manipuler ensuite un terme correctif (que l'on souhaite le plus exact possible) lequel, dans le meilleur des cas, ne s'exprime qu'en terme d'**écart de com-**

position par rapport à l'état de référence. L'expression de ce terme correctif de composition est de la forme $RT\ln$(composition). Si cette correction n'est pas suffisante, il faut alors utiliser un modèle qui permet d'évaluer les coefficients d'activité.

EXERCICES

4.1 Relation entre potentiels chimiques (★)

Dans le cas d'une solution diluée, plusieurs choix sont possibles pour l'expression du potentiel chimique d'un soluté i. Parmi ceux-ci, choisissons soit la référence soluté infiniment diluée et l'échelle des fractions molaires, soit la référence soluté infiniment dilué et l'échelle des concentrations volumiques.

1. En se plaçant dans le cas particulier d'une solution très diluée, écrire les deux expressions du potentiel chimique d'un soluté résultant du choix proposé en faisant clairement apparaître les potentiels chimiques standard.

2. Le solvant étant de masse molaire M et de masse volumique ρ (pour le solvant pur), montrer qu'il existe une relation entre les potentiels standard apparaissant dans les expressions des potentiels chimiques.

3. Application numérique dans le cas du solvant eau à la température $T = 298\ \text{K}$. Calculer la différence :

$$\mu_{i,x}^{\circ,\infty,\ell}(T,\ p^\circ)\ -\ \mu_{i,c}^{\circ,\infty,\ell}(T,\ p^\circ)$$

Données : $M = 18\ \text{g·mol}^{-1}$; $\rho = 998\ \text{kg·m}^{-3}$.

4.2 Application de la relation de GIBBS-DUHEM (★★)

Soit un mélange liquide à deux constituants A et B. L'étude de la composition et de la pression de la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide montre que le mélange liquide n'est pas idéal. L'écart à l'idéalité est décrit pour chaque constituant de la phase liquide par la grandeur sans dimension appelée coefficient d'activité telle que :

$$\mu_i^\ell(T,\ p,\ x_i^\ell)\ =\ \mu_{i,x}^{*,\ell}(T,\ p)\ +\ RT\ln(\gamma_{i,x}^{*,\ell}x_i^\ell)$$

où i désigne le constituant A ou le constituant B et $\mu_{i,x}^{*,\ell}(T,\ p)$ le potentiel chimique du liquide pur à la température T et à la pression p. Afin de condenser les notations, on pose : $\gamma_{i,x}^{*,\ell}\ =\ \gamma_i$ ainsi que :

$$RT\ln(\gamma_A)\ =\ \lambda_{A,1}(T,p).x_B^\ell\ +\ \lambda_{A,2}(T,p).(x_B^\ell)^2$$

$$RT\ln(\gamma_B)\ =\ \lambda_{B,1}(T,p).x_A^\ell\ +\ \lambda_{B,2}(T,p).(x_A^\ell)^2$$

1. Montrer que les expressions des coefficients d'activité sont compatibles avec les comportements asymptotiques attendus.

2. En appliquant la relation de GIBBS-DUHEM à la phase liquide, montrer que les fonctions $\lambda_{A,1}(T,p)$ et $\lambda_{B,1}(T,p)$ sont nulles.

3. Exprimer le volume molaire partiel de chaque constituant en fonction du volume molaire du corps pur. Calculer la variation de volume $\Delta_{\text{mix}}V$ observée lors du mélange de la quantité de matière x_A^ℓ de A corps pur avec la quantité de matière x_B^ℓ de B corps pur.

4. Exprimer l'entropie molaire partielle de chaque constituant en fonction de l'entropie molaire du corps pur. Commenter le résultat obtenu.

5. Exprimer l'enthalpie molaire partielle de chaque constituant en fonction de l'enthalpie molaire du corps pur. Calculer la variation d'enthalpie $\Delta_{\text{mix}}H$ observée lors du mélange de la quantité de matière x_A^ℓ de A corps pur avec la quantité de matière x_B^ℓ de B corps pur.

4.3 Osmométrie (★)

L'osmométrie est une technique performante de détermination de masse molaire, en particulier dans le cas de macromolécules de masse molaire élevée. Un osmomètre représenté de façon schématique à la figure 4.7, est constitué de deux compartiments qui sont séparés par une membrane semi-perméable qui autorise l'échange de solvant mais pas de soluté.

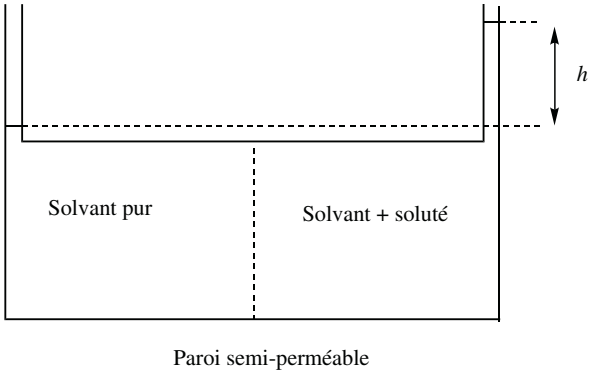


Figure 4.7 – Représentation schématique d'un osmomètre

Si on introduit du solvant pur dans un compartiment et une solution d'un soluté dans le solvant, il y a une surpression, appelée pression osmotique, dans le compartiment contenant le mélange, mesurée par la hauteur h de solution.

1. Écrire la condition d'équilibre pour le transfert de solvant de part et d'autre de la membrane semi-perméable.

2. En choisissant comme état de référence le potentiel chimique du solvant pur, établir la relation intégrale qui lie l'activité du solvant dans la solution au volume molaire du solvant pur. Simplifier la relation en supposant que le volume molaire du solvant pur est indépendant de la pression.

3. Montrer que si la solution est suffisamment diluée, la mesure de la hauteur h permet d'accéder à la fraction molaire du solvant et donc à la fraction molaire du soluté. Montrer que ceci permet, si la composition massique de la solution est connue, d'en déduire la masse molaire du soluté, à condition que son comportement lors de la dissolution de celui-ci soit connu.

4. Une série d'expériences est conduite avec des solutions d'une protéine extraite du sang de boeuf dans le solvant eau. La température est $T = 293$ K.

c / g·L^{-1})	5	10	15	20	25	30
h / cm	1,95	4,05	6,25	8,60	11,1	13,75

Déterminer la masse molaire de la protéine.

Données : Masse volumique de l'eau pure à $T = 293$ K : $\rho = 998$ kg·m^{-3}

4.4 Détermination d'un volume molaire partiel à partir d'une équation empirique (★)

Le volume d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl dans un kilogramme d'eau, de molalité m, a été mesuré à 25 °C et sous la pression de 1 bar, fournissant l'équation empirique :

$$V = 1\,001,38 + 16,62m + 1,77m^{3/2} + 0,12m^2$$

où le volume est ainsi calculé en mL pour une molalité exprimée en mol·kg^{-1}. La masse molaire de l'eau sera prise à $M_1 = 18{,}015.10^{-3}$ kg·mol^{-1} (l'indice 1 repère l'eau, tandis que l'indice 2 repère le chlorure de sodium).

1. Donner l'expression du volume molaire partiel du chlorure de sodium, noté $\overline{V}_2$. Quelle est sa valeur pour $m = 0{,}10$ mol·kg^{-1}, pour $m = 1{,}0$ mol·kg^{-1} et pour une solution infiniment diluée ? Comparer ces valeurs au volume molaire du chlorure de sodium solide qui est de $V_{m,2} = 30{,}0$ mL·mol^{-1}. Proposer une interprétation à l'échelle microscopique.

2. Montrer la relation :

$$\overline{V}_1 - V_{m,1} = -M_1 \int_{\overline{V}_2(0)}^{\overline{V}_2} m \mathrm{d}\overline{V}'_2$$

où $V_{m,1}$ est le volume molaire de l'eau pure.

3. En déduire l'expression du volume molaire partiel de l'eau dans ce mélange. Quelle est sa valeur pour $m = 0{,}10\ \text{mol·kg}^{-1}$, pour $m = 1{,}0\ \text{mol·kg}^{-1}$ et pour une solution infiniment diluée ?

4.5 Enthalpie d'un mélange non idéal (★)

On appelle enthalpie molaire de mélange lors d'un mélange de deux constituants la différence entre l'enthalpie du mélange réel et l'enthalpie du mélange s'il était idéal. L'enthalpie molaire de mélange a été mesurée par calorimétrie à 298,15 K et sous une pression de 1 bar pour le mélange cyclohexane (composé 1) et hexane (composé 2). Les valeurs numériques obtenues ont été traitées informatiquement afin d'obtenir une loi d'ajustement polynomiale, fournissant l'expression empirique

$$\Delta_{\text{mix}}H = x_2(1-x_2)\left[864{,}67 + 249{,}51\times(1-2x_2) + 99{,}06\times(1-2x_2)^2 + 33{,}22\times(1-2x_2)^3\right]$$

où x_2 est la fraction molaire en hexane, et $\Delta_{\text{mix}}H$ est exprimé en J·mol^{-1}.

1. Exprimer l'enthalpie molaire de mélange en fonction des grandeurs $h_i = \overline{H}_i - H_{\text{m},i}$ ($i = 1,2$) et de x_2 ($\overline{H}_i$ est l'enthalpie molaire partielle du constituant i et $H_{\text{m},i}$ est l'enthalpie molaire du constituant i pur).

2. En déduire l'expression empirique des h_i en fonction de x_2.

3. Calculer numériquement les h_i pour $x_2 = 0$; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1,0. Superposer sur un même graphe l'allure des courbes $h_1(x_2)$, $h_1(x_2)$ et $\Delta_{\text{mix}}H$.

PROBLÈMES

4.6 Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse (E3A PSI 2007) (★★)

L'osmose est un phénomène physico-chimique qui se produit lors du transfert de solutions à travers une membrane semi-perméable. L'osmose permet d'épurer un solvant de ses polluants, améliorant ainsi la technique de filtration, ou de concentrer une solution en éliminant le solvant. Ce transfert du solvant, ici l'eau, s'effectue sous l'action d'un gradient de concentration.

Considérons un système S (figure 4.8) constitué de deux compartiments de même volume V et à la même température T. La membrane M qui les sépare est semi-perméable, seules les molécules de solvant E peuvent la traverser alors qu'elle est imperméable aux espèces A dissoutes en solution et constituantes du soluté. Les systèmes sont supposés idéaux.

– Le compartiment (1) contient $n_{A(1)}$ moles de A et $n_{E(1)}$ moles de E ; la solution a pour fraction molaire $x_{A(1)}$ en A et $x_{E(1)}$ en E.

– Le compartiment (2) contient $n_{A(2)}$ moles de A et $n_{E(2)}$ moles de E ; la solution a pour fraction molaire $x_{A(2)}$ en A et $x_{E(2)}$ en E.
– Le compartiment (2) contient la solution la plus concentrée ou la plus saline : $x_{A(2)} > x_{A(1)}$.

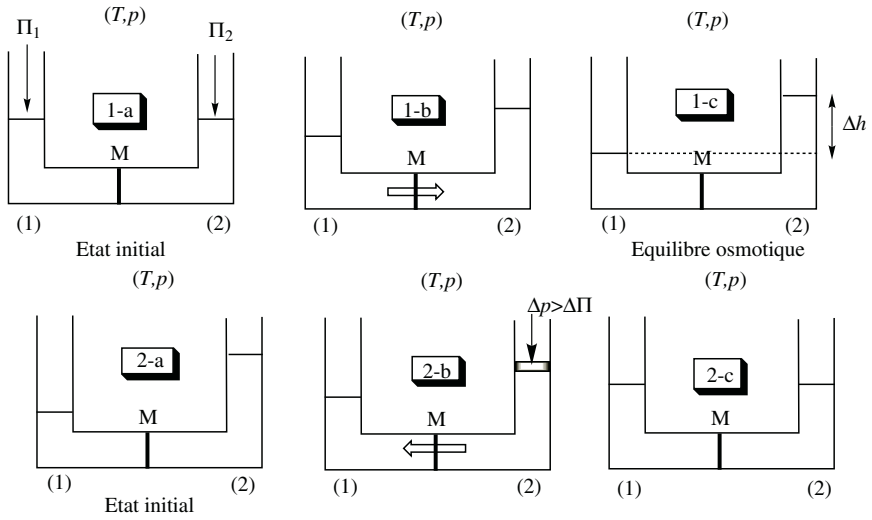


Figure 4.8 – Modélisation de l'osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer

Le potentiel chimique $\mu_i(T,P)$ d'un constituant A_i dans un mélange liquide idéal sous une pression p et à la température T est relié à sa fraction molaire x_i et au potentiel chimique $\mu_i^*(T,p)$ du constituant A_i pur pris dans les mêmes conditions (T,p) par la relation :

$$\mu_i(T,p,x_i) = \mu_i^*(T,p) + RT\ln x_i$$

1. Quelles relations a-t-on entre les fractions molaires $x_{A(1)}$ et $x_{E(1)}$, puis entre $x_{A(2)}$ et $x_{E(2)}$?

2. Exprimer, pour le compartiment (1), les potentiels chimiques $\mu_{E(1)}(T,p,x_{E(1)})$ du solvant E et $\mu_{A(1)}(T,P,x_{A(1)})$ du soluté A en fonction de $x_{E(1)}$, $x_{A(1)}$ et des potentiels chimiques des corps purs. Écrire de même $\mu_{E(2)}(T,p,x_{E(2)})$ et $\mu_{A(2)}(T,p,x_{A(2)})$ pour le compartiment (2). L'osmose directe se traduit par un flux du solvant dirigé du compartiment (1) vers le compartiment (2) (figure 1b) jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre osmotique (figure 1c).

3. Relier les variations $\mathrm{d}n_{E(1)}$ et $\mathrm{d}n_{E(2)}$ dues au passage spontané du solvant à travers la membrane. Que dire de $\mathrm{d}n_{A(1)}$ et $\mathrm{d}n_{A(2)}$?

4. La température et la pression étant constantes, écrire la différentielle $\mathrm{d}G$ de l'enthalpie libre du système S en fonction de $\mu_{E(1)}(T,p,x_{E(1)})$, $\mu_{E(2)}(T,p,x_{E(2)})$ et $\mathrm{d}n_{E(1)}$,

puis en fonction de $x_{A(1)}$, $x_{A(2)}$, $dn_{E(1)}$, de la température T et de la constante des gaz parfaits R.

5. En déduire le sens du transfert des molécules de solvant à travers la membrane. La pression osmotique absolue 1 de la solution (1) est définie comme la pression qu'il faut lui appliquer pour arrêter l'arrivée du solvant - l'eau dans la solution (1) - en considérant que la solution (2) n'est constituée que d'eau pure (figure 1a). Le volume molaire du solvant pur, supposé indépendant de la pression dans l'intervalle de pression considéré, est défini par :

$$v_E^* = \left(\frac{\partial \mu_E^*(T,p)}{\partial p} \right)_T$$

6. Déterminer la différence :

$$\mu_E^*(T, p+\Pi_1) - \mu_E^*(T,p).$$

En déduire, dans le cas d'une solution assez diluée où $x_{A(1)} \ll 1$ et $\Pi_1 \ll p$, la relation de VAN'T HOFF reliant $\Pi_1, x_{A(1)}, R, T$ et v_E^* : $\Pi_1 v_E^* = x_{A(1)} RT$.

7. Quelle équation relie Π_1, le volume du solvant pur V_E, $n_{A(1)}$, R et T ? Quelle loi connue cette l'expression vous rappelle-t-elle ? Déduire de cette loi l'expression de Π_1 en fonction de R, T et $C_{A(1)}$ la concentration molaire du soluté A. [Le volume du solvant pur est supposé identique au volume de la solution (solvant + soluté).] Dans le cas où le compartiment (1) contient plusieurs espèces dissoutes A_i de concentrations molaires respectives $C_{i(1)}$, la pression osmotique absolue 1 de la solution (1) est :

$$\Pi_1 = \sum_i C_{i(1)} RT$$

8. Calculer la pression osmotique absolue d'une solution aqueuse de NaCl, dont la concentration en sel vaut 0,35 $g \cdot L^{-1}$ (ou 0,35 $kg \cdot m^{-3}$) à 25 °C.

Données : masses molaires $M(\text{Na}) = 23$ $g \cdot mol^{-1}$ et $M(\text{Cl}) = 35{,}5$ $g \cdot mol^{-1}$; constante des gaz parfaits $R = 8{,}314$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Exprimer cette pression osmotique en bar, sachant qu'un bar vaut 10^5 Pa.

Revenons au système S : Π_1, la pression osmotique absolue de la solution (1) et Π_2, la pression osmotique absolue de la solution (2) sont les pressions qu'il faut respectivement appliquer pour stopper le flux de solvant à travers la membrane (figure 1a).

9. La solution (2) est constituée des mêmes espèces dissoutes A_i que la solution (1), mais à des concentrations différentes $C_{i(2)}$: écrire Π_2 en fonction de $C_{i(2)}$, R et T.

10. Lorsque les surpressions Π_1 et Π_2 ne sont plus appliquées, montrer que le système atteint une position d'équilibre caractérisée par une dénivellation Δh (figure 1c ou 2a) correspondant à la pression osmotique apparente : $\Delta\Pi = \Pi_2 - \Pi_1 = \rho_S g \Delta h$, où ρ_S est la masse volumique de la solution et g l'accélération de la pesanteur.

11. Les deux compartiments renferment des solutions aqueuses de NaCl aux concentrations respectives de 35 $g{\cdot}L^{-1}$ et 0,35 $g{\cdot}L^{-1}$; calculer, à 25 °C, la pression osmotique apparente, exprimée en bar.

Appliquons sur le compartiment (2) renfermant la solution la plus concentrée, une pression p supérieure à la pression osmotique apparente (figure 2b) ; une migration d'eau est alors observée en sens inverse du flux osmotique normal, de la solution plus concentrée vers la solution moins concentrée : c'est le phénomène d'osmose inverse découvert par REID en 1950.

12. En vous appuyant sur des considérations thermodynamiques, expliquer le sens des transferts dans l'osmose directe et dans l'osmose inverse.

Chapitre 5

Équilibres chimiques

Avec les études conduites dans les chapitres précédents, nous disposons désormais d'outils performants pour analyser l'évolution des systèmes où se déroulent des réactions chimiques. Nous avons vu que selon les conditions extérieures imposées, il existe une fonction qui est minimale lorsque l'équilibre est atteint. Nous allons montrer que cette fonction s'exprime naturellement en fonction des potentiels chimiques des différents participants. L'étude relative au potentiel chimique d'un constituant appartenant à une phase condensée trouvera une application importante dans ce chapitre.

1 Avancement d'une réaction

L'existence d'une réaction chimique se traduit par la variation possible des quantités de matière de certaines espèces chimiques dans un système. À la différence de certains paramètres jusque là rencontrés (T, p, V par exemple), ce paramètre n'est pas *a priori* contrôlable par un opérateur extérieur (nous verrons que l'étude des piles remet en cause cet *a priori*, mais dans ce cas, le système est qualifié d'électrochimique). Il apparaît comme un **paramètre d'évolution interne**. Il s'agit dans ce paragraphe de préciser quantitativement ce paramètre d'évolution.

1.1 Stœchiométrie d'une réaction

De très nombreux systèmes chimiques en évolution sont décrits correctement par une **équation chimique** qui résume de façon macroscopique la réorganisation des liaisons entre atomes ou ions. Il existe des entiers notés $\overline{\nu}_i$ (i de 1 à N) tels que :

$$\overline{\nu}_1 A_1 \quad + \quad \overline{\nu}_2 A_2 \quad + ... + \quad \overline{\nu}_{k-1}\, A_{k-1} \qquad = \qquad \overline{\nu}_k\, A_k \quad + ... + \quad \overline{\nu}_N\, A_N .$$

Les nombres $\overline{\nu}_i$ sont appelés **nombres stœchiométriques arithmétiques**. Ils sont positifs et traduisent la loi des proportions définies, c'est-à-dire que pour de très

nombreux systèmes chimiques, les réactifs réagissent entre eux dans des proportions simples pour conduire à des produits dans des proportions simples aussi.

⚠ Le choix des nombres stœchiométriques n'est pas unique pour décrire l'évolution d'un système : toute multiplication par un entier donne un nouvel ensemble de nombres qui convient. Il est en général élégant et pratique de choisir la combinaison de plus petits entiers.

Remarque. Un nombre stœchiométrique n'a pas obligation d'être un entier.
Parmi les espèces chimiques notées ici A_i, il est usuel de distinguer ceux du membre de gauche (i de 1 à $k-1$) appelés réactifs (et parfois réactants) de ceux du membre de droite (i de k à N) appelés produits. Afin d'introduire mathématiquement cette distinction (deux catégories), nous introduirons des **nombres stœchiométriques algébriques** (affectés d'un signe) ν_i définis par :

$$\nu_i = \overline{\nu}_i \qquad \text{si} \qquad i \geqslant k \quad \text{pour les produits ;}$$

$$\nu_i = -\overline{\nu}_i \qquad \text{si} \qquad i < k \quad \text{pour les réactifs.}$$

1.2 Variable de DE DONDER

a) Définition

Considérons un système siège d'une réaction chimique caractérisée par les nombres stœchiométriques algébriques et des conditions initiales n_i^0, quantité de matière initiale des constituants i. La stœchiométrie de la réaction impose, que pour tout i :

$$\frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \qquad \text{est indépendant de } i.$$

Cette grandeur, notée ξ, est appelée **variable de DE DONDER**. Elle est homogène à une quantité de matière et s'exprime en moles dans le système international d'unités. C'est donc une variable extensive. Elle traduit la position de la réaction chimique par rapport aux conditions initiales. Elle est aussi appelée **avancement de la réaction**.
Remarque. Dans les systèmes de volume fixe, il est possible d'utiliser la grandeur **avancement volumique**, notée ξ_V et définie par :

$$\xi_V = \frac{\xi}{V}.$$

b) Domaine de variation de ξ pour des conditions initiales données

Cette partie est un rappel de notions déjà vues en première année.
ξ peut être une grandeur positive ou négative :
- $\xi = 0$ correspond à l'état initial : chaque quantité de matière n_i est égale à n_i^0 ;

- $\xi > 0$: le système évolue vers la formation des produits (de la gauche vers la droite) ;
- $\xi < 0$: le système évolue vers la formation des réactifs (de la droite vers la gauche).

Le fait que la quantité de matière soit une grandeur positive impose des conditions sur le domaine accessible à ξ pour des conditions initiales données. On calculera, pour un constituant i quelconque, la valeur de ξ qui annule n_i.

Avancement maximal. Pour les réactifs, la valeur de ξ qui annule n_i $(i < k,\ \nu_i < 0)$ est un nombre positif, noté $\xi_i^{\max}$:

$$\xi_i^{\max} = -\frac{n_i^0}{\nu_i}$$

qui est bien un nombre positif car ν_i est négatif.

Parmi tous les $\xi_i^{\max}$, il faut choisir le plus petit afin qu'aucune quantité de matière ne puisse prendre une valeur négative. Nous poserons donc :

$$\xi^{\max} = \min[\xi_i^{\max}] \qquad \text{pour } i \text{ entier de 1 à } k - 1.$$

Avancement minimal. Pour les produits, la valeur de ξ qui annule n_i $(k \leqslant i \leqslant N)$, est un nombre négatif, noté $\xi_i^{\min}$. La valeur $\xi_i^{\min}$ qui annule n_i est :

$$\xi_i^{\min} = -\frac{n_i^0}{\nu_i}.$$

Ici, parmi tous les $\xi_i^{\min}$, il faut choisir le plus petit en valeur absolue afin que toutes les quantités de matière soient positives. Nous poserons donc :

$$\xi^{\min} = \max[\xi_i^{\min}] \qquad \text{pour } i \text{ entier de } k \text{ à } N.$$

Le domaine de variation de ξ est donc $[\xi^{\min}, \xi^{\max}]$.

Remarque. Les valeurs extrémales ne sont pas nécessairement atteintes lors d'une évolution spontanée.

1.3 Utilisation de la variable de DE DONDER

a) Un nouveau choix de variables

Nous avons introduit dans le chapitre précédent les variables de GIBBS : température, pression et quantité de matière n_i de chaque participant. Dans un système siège d'une réaction chimique, si la seule cause de variation de quantité de matière n_i est une réaction chimique, toutes les causes de variation de quantité de matière sont décrites par la variable ξ. Il est donc préférable de remplacer les variables n_i par les conditions initiales n_i^0 et le paramètre d'évolution interne ξ.

b) L'opérateur de LEWIS

L'application du théorème d'EULER à une variable extensive quelconque Y conduit à :

$$Y(T,\ p,\ n_i) \ =\ Y(T,\ p,\ n_i^0,\ \xi) \ =\ \sum_{i\ =\ 1}^{N} n_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{(T,\ p)}.$$

Étudions la grandeur, notée $\Delta_r Y$, définie par :

$$\Delta_r Y \ =\ \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi}\right)_{(T,\ p)} \ =\ \sum_{i\ =\ 1}^{N} \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{(T,p)} . \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right)_{(T,\ p)}.$$

En utilisant les relations entre n_i, n_i^0 et ξ, nous avons :

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right)_{(T,\ p)} \ =\ \nu_i$$

et donc :

$$\Delta_r Y \ =\ \sum_{i\ =\ 1}^{N} \nu_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{(T,\ p)}.$$

On reconnaît, dans la somme, les grandeurs molaires partielles associées à la grandeur extensive Y. Ainsi, pour une réaction chimique, pour une grandeur extensive Y, on introduit la grandeur $\Delta_r Y$ avec :

$$\Delta_r Y \ =\ \sum_{i\ =\ 1}^{N} \nu_i\, \overline{Y}_i.$$

Il apparaît donc une opération systématique agissant sur la fonction Y dans le cas d'une réaction chimique caractérisée par les nombres stœchiométriques de la réaction. Cette opération est représentée par Δ_r, appelé **opérateur de LEWIS**, qui remplace, par application du théorème d'EULER, une opération de dérivation partielle (par rapport à ξ, à température et pression fixées) par une simple sommation sur les grandeurs molaires partielles.

⚠
- la grandeur $\Delta_r Y$ a pour dimension la dimension de Y divisée par une quantité de matière. Comme Y est une grandeur extensive, c'est donc une grandeur intensive ;
- la grandeur $\Delta_r Y$ s'appelle grandeur de réaction, où grandeur désigne Y : $\Delta_r H$ s'appelle enthalpie de réaction et $\Delta_r S$ entropie de réaction ;

- l'opérateur Δ_r est associé à une réaction chimique par l'intermédiaire des nombres stœchiométriques ;
- il ne faut pas confondre l'expression de Y en fonction des grandeurs molaires partielles et l'expression de $\Delta_r Y$:

$$Y = \sum_{i=1}^{N} n_i \overline{Y}_i \qquad \text{et} \qquad \Delta_r Y = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \overline{Y}_i$$

- $\Delta_r Y$ est une grandeur différentielle, définie par une dérivation partielle, donc locale (au voisinage d'une valeur de l'avancement).

1.4 Généralisation aux systèmes sièges de plusieurs réactions chimiques

Dans certaines situations, il est nécessaire, pour décrire l'évolution d'un système, d'introduire plusieurs réactions chimiques simultanées.

Considérons l'exemple de l'oxydation du graphite par l'eau :

$$\text{C (graph.)} + \text{H}_2\text{O (g)} = \text{CO (g)} + \text{H}_2\text{ (g)} \qquad \text{réaction (1).}$$

L'eau réactif peut, dans certaines conditions de température, réagir aussi de façon notable avec le monoxyde de carbone formé selon :

$$\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} = \text{CO}_2\text{ (g)} + \text{H}_2\text{ (g)} \qquad \text{réaction (2) .}$$

Les deux réactions sont indépendantes (l'une n'est pas multiple de l'autre). Chaque réaction est cause éventuelle de variation de quantité de matière d'un constituant. Il est nécessaire d'introduire deux avancements : ξ_1 pour la réaction (1) et ξ_2 pour la réaction (2). Les quantités de matière de chaque espèce chimique s'expriment en fonction des quantités de matière initiales et des deux avancements ξ_1 et ξ_2. La démarche à suivre est de partir des conditions initiales, d'effectuer la réaction (1), puis en repartant des quantités de matière obtenues, d'effectuer la réaction (2). Ceci donne :

	C (graph.)	+	H_2O (g)	=	CO (g)	+	H_2 (g)
EI	n^0_C		$n^0_{H_2O}$				
e. int.	$n^0_C - \xi_1$		$n^0_{H_2O} - \xi_1$		ξ_1		ξ_1

puis, avec la seconde réaction :

	CO (g)	+	H_2O (g)	=	CO_2 (g)	+	H_2 (g)
e. int.	ξ_1		$n^0_{H_2O} - \xi_1$				ξ_1
EF	$\xi_1 - \xi_2$		$n^0_{H_2O} - \xi_1 - \xi_2$		ξ_2		$\xi_1 + \xi_2$

EI désigne l'état initial du système caractérisé par les quantités de matière initiales

n_C^0 et $n_{H_2O}^0$. La notation e. int. désigne un état éventuellement fictif, qui n'est effectivement observé que dans le cas où la vitesse de la réaction (1) est très supérieure à celle de la réaction (2). EF désigne l'état final caractérisé alors par les avancements (ξ_1, ξ_2) et par les quantités de matière suivantes :

- $n_C = n_C^0 - \xi_1$
- $n_{H_2O} = n_{H_2O}^0 - \xi_1 - \xi_2$
- $n_{CO} = \xi_1 - \xi_2$
- $n_{H_2} = \xi_1 + \xi_2$
- $n_{CO_2} = \xi_2$

et on introduit les deux grandeurs de réaction relatives à la grandeur Y :

$$\Delta_{r1}Y = \sum_{i=1}^{N} \nu_i^{(1)} \overline{Y}_i ; \qquad \Delta_{r2}Y = \sum_{i=1}^{N} \nu_i^{(2)} \overline{Y}_i$$

où les $\nu_i^{(1)}$ (resp. $\nu_i^{(2)}$) sont les nombres stœchiométriques algébriques associés à la réaction (1) (resp. (2)).

2 Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique

2.1 Position du problème

L'étude d'un système siège d'une réaction chimique est obligatoirement celle d'un système qui :

- comporte plusieurs constituants appartenant ou non à la même phase ;
- est, *a priori*, initialement hors-équilibre et évolue vers l'état d'équilibre chimique ;
- évolue avec certaines contraintes extérieures imposées (les cas les plus fréquents sont des évolutions à température et pression fixées ou à température et volume fixés).

Nous supposerons lors de notre étude ultérieure que la réaction chimique est la **seule source d'irréversibilité**. Il n'existe donc pas par exemple de gradient de température. La pression dans le système est supposée uniforme et égale à la pression extérieure.

2.2 Introduction du second principe

Pour un système thermodynamique siège d'une réaction chimique caractérisé par l'avancement ξ, la création d'entropie élémentaire $\delta_i S$ due à la réaction chimique est supposée de la forme :

$$T\delta_i S = \mathcal{A}\,\mathrm{d}\xi .$$

Cette relation est en fait la définition de la grandeur $\mathscr{A}$, appelée **affinité chimique**. Celle-ci dépend de façon générale de deux paramètres intensifs (par exemple, température et pression) et de la composition du système.

$T\delta_{\mathrm{i}}S$ étant une grandeur extensive et ξ étant extensif, $\mathscr{A}$ est une grandeur intensive, qui s'exprime dans le système international d'unité en $\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$. Le point essentiel qui reste à régler est alors l'expression de l'affinité chimique en terme des variables température, pression et composition du système chimique en évolution. La thermodynamique chimique que nous considérerons utilise alors l'hypothèse dite de **l'équilibre incomplet** : toutes les fonctions thermodynamiques et en particulier l'entropie prennent les valeurs d'équilibre du mélange isolé chimiquement non réactif.

Autrement dit, la connaissance des expressions des potentiels chimiques pour un système supposé sans réaction chimique permet de prévoir l'évolution du système siège d'une réaction chimique.

2.3 Relation entre affinité chimique et fonctions d'état usuelles

Dans l'étude des réactions chimiques et de l'évolution du système vers l'état d'équilibre, la seule source d'irréversibilité prise en compte est celle due à l'existence d'une réaction chimique. Ainsi :

$$T = T_{\mathrm{ext}} \qquad \text{et} \qquad p = p_{\mathrm{ext}}.$$

a) Expression différentielle de l'énergie interne

En écrivant le second principe :

$$\mathrm{d}S = \delta_{\mathrm{e}}S + \delta_{\mathrm{i}}S = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\mathscr{A}}{T}\mathrm{d}\xi$$

nous en déduisons l'expression de la différentielle de l'énergie interne :

$$\mathrm{d}U = \delta Q - p\mathrm{d}V = T\mathrm{d}S - \mathscr{A}\mathrm{d}\xi - p\mathrm{d}V.$$

Nous obtenons donc :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V}.$$

Remarque. Nous avons exclu ici le cas des systèmes sièges d'une ou plusieurs réactions électrochimiques.

b) Expression différentielle de l'enthalpie

En utilisant la relation entre U et H ($H = U + pV$), nous obtenons :

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p - \mathscr{A}\mathrm{d}\xi$$

et donc :

$$\mathscr{A} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p}.$$

c) Expression différentielle de l'énergie libre

En utilisant la relation entre U et F ($F = U - TS$), nous obtenons :

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - \mathscr{A}\mathrm{d}\xi$$

et donc :

$$\mathscr{A} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V}.$$

d) Expression différentielle de l'enthalpie libre

En utilisant la relation entre U et G ($G = U + pV - TS$), nous obtenons :

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p - \mathscr{A}\mathrm{d}\xi$$

et donc :

$$\mathscr{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}.$$

e) Conclusion

Quelles que soient les contraintes extérieures fixées, si la seule source d'irréversibilité est la réaction chimique, le **critère d'évolution** de l'ensemble des systèmes est :

$$\mathscr{A}\mathrm{d}\xi > 0.$$

Pour un système évoluant à température et volume fixés, le système chimique évolue avec décroissance de la fonction énergie libre F. Pour un système évoluant à température et pression fixées, le système chimique évolue avec décroissance de la fonction enthalpie libre G.

2.4 Évolution d'un système et signe de l'affinité

L'application du second principe donne :

$$\mathscr{A}\mathrm{d}\xi \geqslant 0.$$

Le signe de l'affinité chimique permet de prévoir le sens d'évolution du système :
- $\mathscr{A} > 0 \Longrightarrow \mathrm{d}\xi > 0$ et donc le système évolue dans le sens $\rightarrow$;
- $\mathscr{A} < 0 \Longrightarrow \mathrm{d}\xi < 0$ et donc le système évolue dans le sens $\leftarrow$;
- la condition d'équilibre s'écrit donc : $\mathscr{A} = 0$.

Remarque. Cette condition est indépendante des contraintes extérieures s'exerçant sur le système. L'étude de l'affinité chimique d'un système chimique est donc essentielle.

2.5 Lien entre affinité chimique et potentiel chimique

Nous utilisons les résultats établis précédemment :

$$\mathscr{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{(T,p)} \qquad \text{et} \qquad \Delta_{\mathrm{r}}G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{(T,p)} = \sum \nu_i \mu_i.$$

L'affinité chimique s'exprime donc en fonction des potentiels chimiques selon :

$$\mathscr{A} = -\sum \nu_i \mu_i.$$

La connaissance des potentiels chimiques en fonction de la température, de la pression et de la composition du système permet ainsi de prévoir le sens d'évolution d'un système chimiquement réactif : rappelons que ceci est issu de l'hypothèse de **l'équilibre incomplet** qui donne d'excellents résultats.

3 Constante d'équilibre

Cette notion apparaît naturellement lorsque l'on cherche à exprimer les potentiels chimiques des différents participants d'un système chimiquement réactif.

3.1 Expression des potentiels chimiques

Toutes les expressions rencontrées dans les chapitres précédents sont utilisables. Il est important d'être explicite, ce n'est malheureusement pas toujours l'usage. Cependant, la nécessité d'utiliser des données numériques, pas trop nombreuses, privilégie les expressions de potentiels chimiques utilisant des grandeurs standard (rapportées à une pression particulière $p = p^\circ = 1$ bar).

a) Corps pur en phase condensée

L'expression utilisée du potentiel chimique est :

$$\mu_i \;=\; \mu_i^\circ(T) \;+\; RT\ln(a_i).$$

L'**activité** a_i contient la dépendance en pression et, sauf mention explicite, celle-ci est négligée (cela revient à supposer le corps pur incompressible). Autrement dit, l'activité d'un corps pur en phase condensée est égale à un. Le potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée est égal au potentiel chimique standard.

b) Gaz (dans un mélange)

Son potentiel chimique est de la forme :

$$\mu_i \;=\; \mu_i^\circ(T) \;+\; RT\ln\left(\frac{f_i}{p^\circ}\right)$$

où f_i est la **fugacité** du gaz, celle-ci ne dépendant que de la température, de la pression et de la composition de la phase gazeuse.
Néanmoins, dans un très grand nombre de cas, et pour de très nombreuses espèces chimiques, tant que les pressions restent limitées à quelques dizaines de bars (voire quelques centaines pour des molécules apolaires comme O_2, N_2, H_2, ou peu polaires comme CO), l'approximation :

$$f_i \;=\; p_i$$

est excellente.
Nous nous placerons, sauf mention explicite, dans le cadre de cette approximation.

c) Soluté

C'est un constituant minoritaire d'un mélange. Lors de l'étude des solutions (acido-basicité, complexation, précipitation, oxydo-réduction), l'expression pratique choisie pour le potentiel chimique est :

$$\mu_i \;=\; \mu_i^\circ(T) \;+\; RT\ln(a_i).$$

La référence physique choisie est la solution infiniment diluée.
Si le système étudié concerne des équilibres en solution aqueuse (pH, précipitation, complexation, $\cdots$), l'activité s'exprime dans l'échelle des concentrations volumiques molaires :

$$a_i = \gamma_i\left(\frac{c_i}{c_{\text{réf}}}\right)$$

où c_i est la concentration volumique de l'espèce i dans la phase, $c_{\text{réf}}$ la concentration de référence (1 mol·L^{-1}) et γ_i le coefficient d'activité de l'espèce.
Dans certaines applications (propriétés colligatives des solutions), l'échelle des fractions molaires est choisie pour décrire la composition de la phase.
En l'absence de mention explicite des coefficients d'activité ou d'informations sur ceux-ci, nous poserons donc :

$$a_i = \frac{c_i}{c_{\text{réf}}} \qquad \text{étude des solutions aqueuses}$$

$$a_i = x_i \qquad \text{étude des propriétés colligatives des solutions}$$

d) Solvant

Celui-ci étant très majoritaire dans la phase, il est logique et adéquat de choisir comme état de référence physique, le corps pur. Le potentiel chimique du solvant est donc de la forme :

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

où $\mu_i^\circ(T)$ est le potentiel chimique standard du corps pur à la température T et $a_i = x_i$.
Dans l'étude des solutions aqueuses, on effectue l'approximation supplémentaire, pour des solutions diluées :

$$x_i \approx 1.$$

e) Conclusion

Dans tous les cas observés, l'expression du potentiel chimique d'un participant à une réaction chimique est de la forme :

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

où $\mu_i^\circ(T)$ est le potentiel chimique standard ($p = p^\circ = 1$ bar) qui ne dépend que de la température) et, dans la plupart des cas, les approximations suivantes sont tout à fait suffisantes :

- $a_i = 1$ pour les corps purs en phases condensées, pour les solvants ;
- $a_i = \dfrac{c_i}{c_{\text{réf}}}$ pour les solutés ;
- $a_i = \dfrac{p_i}{p^\circ}$ pour les mélanges gazeux.

3.2 Expression de l'affinité chimique

Nous avons établi :

$$\mathscr{A} = -\sum \nu_i \mu_i.$$

En utilisant l'expression générale des potentiels chimiques :

$$\mathscr{A} = -\sum \nu_i (\mu_i^\circ + RT\ln(a_i)) = -\sum \nu_i \mu_i^\circ - RT\ln\prod(a_i^{\nu_i}).$$

La grandeur $\mathscr{A}^\circ = -\sum \nu_i \mu_i^\circ$ est appelée **affinité chimique standard** (grandeur indépendante de la composition du système), et nous avons donc :

$$\mathscr{A} = \mathscr{A}^\circ - RT\ln\prod(a_i^{\nu_i}).$$

Comme nous avons, par définition de l'opérateur de LEWIS :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} = \sum \nu_i \mu_i$$

on introduit, de façon logique, la grandeur $\Delta_r G^\circ$ appelée **enthalpie libre standard de réaction**, définie par :

$$\Delta_r G^\circ = -\mathscr{A}^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ.$$

L'affinité chimique apparaît donc comme la somme de deux termes :

- l'affinité chimique standard, qui ne dépend que de la température et qui s'exprime en fonction des potentiels chimiques standard ;
- $-RT\ln\prod(a_i^{\nu_i})$ qui dépend en général de la composition du système (nature et composition de la (des) phase(s) présente(s)).

Les données thermodynamiques (tables numériques de la littérature) permettent le calcul de $\mathscr{A}^\circ(T)$.

La grandeur $Q = \prod(a_i^{\nu_i})$ est appelée **quotient de réaction**.

3.3 Constante d'équilibre standard

Écrivons la condition d'équilibre $\mathscr{A} = 0$ et étudions ses conséquences sur les activités des différents participants à la réaction chimique.

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

$$\sum \nu_i \mu_i^\circ + RT\ln\prod((a_i^{\text{éq}})^{\nu_i}) = 0$$

soit :

$$\prod((a_i^{\text{éq}})^{\nu_i}) \;=\; \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

La grandeur sans dimension $\exp\left(-\dfrac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ est notée de façon plus condensée K_T°, ne dépend que de la température et est appelée **constante d'équilibre standard**. Cette grandeur est souvent évoquée lors de l'étude des équilibres chimiques car elle se déduit de façon assez simple des données expérimentales. Il faut donc savoir passer rapidement de la constante d'équilibre standard K_T° à l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$, grandeurs liées par la relation suivante :

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

Cette relation étant une définition de K_T°, elle ne suppose aucune hypothèse.
La connaissance de la constante d'équilibre standard à la température d'étude permet de prévoir l'évolution thermodynamique d'un système pour des conditions initiales données. Il est en effet assez simple de relier affinité chimique, constante d'équilibre standard et quotient de réaction :

$$\begin{aligned}\mathscr{A} \;&=\; -\left(\Delta_r G^\circ \;+\; RT\ln\prod(a_i^{\nu_i})\right)\\ &=\; RT\ln(K_T^\circ) \;-\; RT\ln\prod(a_i^{\nu_i}) \;=\; RT\ln\left(\frac{K_T^\circ}{Q}\right).\end{aligned}$$

✎ La comparaison du quotient de réaction Q avec la constante d'équilibre standard K_T° permet de prévoir l'évolution du système :
• si $Q > K_T^\circ$, $\mathscr{A}$ est négatif et le système se déplace dans le sens $\leftarrow$;
• si $Q < K_T^\circ$, $\mathscr{A}$ est positif et le système se déplace dans le sens $\rightarrow$;
• si $Q = K_T^\circ$, $\mathscr{A} = 0$: le système est à l'équilibre.

3.4 Influence de la température sur la constante d'équilibre

Nous avons :

$$\ln(K_T^\circ) \;=\; -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \;=\; -\frac{1}{RT}\sum \nu_i \mu_i^\circ \;=\; -\frac{1}{R}\sum \nu_i \frac{\mu_i^\circ}{T}.$$

Dérivons cette relation par rapport à la température :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_T^\circ}{\mathrm{d}T} \;=\; -\frac{1}{R}\sum \nu_i \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right).$$

Utilisons la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right) = -\frac{\overline{H}_i^\circ}{T^2}.$$

Nous en déduisons :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_T^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{R}\sum \nu_i\left(\frac{\overline{H}_i^\circ}{T^2}\right) = \frac{1}{RT^2}\sum \nu_i \overline{H}_i^\circ = \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{RT^2}.$$

Nous retiendrons la **relation de VAN'T HOFF** :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_T^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{RT^2}.$$

L'effet de la température sur la constante d'équilibre est donc lié au signe de l'enthalpie standard de réaction. Nous établirons ultérieurement un résultat évoqué dans le cours de première année : cette grandeur est liée aux effets thermiques associés à la réaction chimique :

- une réaction qui fournit un transfert thermique au milieu extérieur lors de l'évolution du système à température et pression constante est qualifiée d'**exothermique** et l'enthalpie de réaction est de signe négatif (exemple : la réaction du graphite avec le dioxygène qui conduit au dioxyde de carbone $\Delta_\mathrm{r}H^\circ = -393\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$) ;
- une réaction qui reçoit un transfert thermique du milieu extérieur lors de l'évolution du système à température et pression constante est qualifiée d'**endothermique** et l'enthalpie de réaction est de signe positif (exemple : la dissociation du carbonate de calcium solide $CaCO_3$ en oxyde de calcium solide CaO et dioxyde de carbone gazeux CO_2) ;
- une réaction qui n'échange pas de transfert thermique avec le milieu extérieur lors de l'évolution du système à température et pression constante est qualifiée d'**athermique** et l'enthalpie de réaction est nulle (exemple : les réactions de formation d'ester en phase liquide à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool).

Remarque. La différence entre enthalpie standard de réaction et enthalpie de réaction est toujours faible : $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$ et $\Delta_\mathrm{r}H$ sont de même signe. Ainsi la constante d'équilibre standard d'une réaction endothermique croît avec une augmentation de température tandis que la constante d'équilibre standard d'une réaction une réaction exothermique décroît avec une augmentation de température. La constante d'équilibre d'une réaction athermique ne dépend pas de la température.

Exercice résolu

Dissolution du diiode solide dans l'eau

La solubilité s du diiode à différentes températures θ est reportée dans le tableau ci-contre :

θ / °C	0	20	30	40
s / g·L^{-1}	0,165	0,296	0,400	0,550

Donner la solubilité s' exprimée en mol·L^{-1}. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de dissolution en supposant que celle-ci est constante dans l'intervalle de température [0 °C, 40 °C]. La masse molaire atomique de l'iode est $M(\mathrm{I}) = 126{,}9$ g·mol^{-1}.
Réponse : pour obtenir la solubilité s' exprimée en mol·L^{-1}, on divise la solubilité exprimée en grammes par la masse molaire du diiode soit $M(\mathrm{I_2}) = 253{,}8$ g·mol^{-1}.

θ / °C	0	20	30	40
s' / mmol·L^{-1}	0,650	1,17	1,58	2,17

La réaction étudiée est :

$$\mathrm{I_2\ (solide)} \quad = \quad \mathrm{I_2\ (aqueux)} \qquad K_T^\circ = \frac{[\mathrm{I_2}]}{c_{\text{réf}}}.$$

L'intégration de l'équation de VAN'T HOFF, en supposant l'enthalpie standard de réaction indépendante de la température, conduit à :

$$\ln(K_T^\circ) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{cte.}$$

Le tracé de $\ln(K_T^\circ)$ en fonction de $\dfrac{1}{T}$ (ne pas oublier d'exprimer les températures en kelvin) donne une droite d'ordonnée à l'origine 1,98 et de coefficient directeur -2550 (coefficient de corrélation 0,998). L'hypothèse de l'enthalpie standard de réaction indépendante de la température est donc vérifiée entre 0 °C et 40 °C ; ceci correspond à une enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ = +21{,}2\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

La réaction de dissolution est ici endothermique, ce qui est souvent (mais pas toujours) le cas.

3.5 Relations entre grandeurs standard de réaction

Les grandeurs standard (potentiel chimique, entropie molaire partielle, enthalpie,...) apparaissent comme un cas particulier de choix de pression ($p = p^\circ$) et de composition de la phase. Les relations établies lors de l'étude des systèmes à plusieurs constituants restent valables et servent de point de départ à cette étude.

a) Relation entre $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$

Cette relation est obtenue à partir de la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\overline{H}_i^{\,\circ} = -T^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right).$$

Divisons la relation $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ$ par la température et dérivons par rapport à la température :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\sum \nu_i \frac{\mu_i^\circ}{T} = \sum \nu_i \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}\sum \nu_i \overline{H}_i^{\,\circ}.$$

Nous obtenons donc la relation de GIBBS-HELMHOLTZ appliquée aux grandeurs standard de réaction :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}\Delta_r H^\circ.$$

b) Relation entre $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$

Utilisons la relation entre potentiel chimique standard et entropie molaire absolue standard :

$$\overline{S}_i^{\,\circ} = -\left(\frac{\mathrm{d}\mu_i^\circ}{\mathrm{d}T}\right).$$

Dérivons membre à membre, par rapport à la température, la relation $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\Delta_r G^\circ) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\sum \nu_i \mu_i^\circ\right) = \sum \nu_i \frac{\mathrm{d}\mu_i^\circ}{\mathrm{d}T} = -\sum \nu_i \overline{S}_i^{\,\circ} = -\Delta_r S^\circ.$$

Ainsi, la relation liant entropie standard de réaction et enthalpie libre standard de réaction est :

$$\Delta_r S^\circ = -\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^\circ}{\mathrm{d}T}.$$

c) Relation entre $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$

Les deux relations obtenues précédemment sont de nature différentielle : il y a dérivation par rapport à la température. Il est possible, et c'est l'objet de ce qui suit, d'établir une relation non différentielle reliant les trois grandeurs de réaction.
Pour cela, partons de la relation liant G, H et S :

$$G = H - TS$$

et dérivons par rapport à la quantité de matière du constituant i à température, pression et quantité de matière des autres constituants fixées :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})} - \left(\frac{\partial (TS)}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})}.$$

En tenant compte des variables bloquées lors de la dérivation partielle, de la définition des grandeurs molaires partielles et en choisissant de travailler dans les conditions standard, nous obtenons :

$$\mu_i^\circ = \overline{H}_i^\circ - T\overline{S}_i^\circ.$$

Nous en déduisons, après multiplication par ν_i et sommation :

$$\sum \nu_i \mu_i^\circ = \sum \nu_i \overline{H}_i^{\ \circ} - T \sum \nu_i \overline{S}_i^{\ \circ}$$

soit :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

⚠ Cette relation a une très grande utilité pratique et est valable en toutes circonstances. Elle ne présuppose aucun comportement particulier pour les grandeurs $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ lesquelles, dans le cas le plus général, dépendent de la température. Notons cependant une situation souvent rencontrée, celle de l'**approximation d'ELLINGHAM** où les grandeurs $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont raisonnablement choisies comme indépendantes de la température dans un intervalle de température.

Exercice résolu

Dissociation de l'eau en dihydrogène et en dioxygène

Les participants sont gazeux, le nombre stœchiométrique de l'eau est $\nu_{H_2O} = -1$. L'enthalpie libre standard de réaction est donnée par la relation (T est en kelvin et $\log_{10}$ désigne le logarithme décimal) :

$$\Delta_r G^\circ = -240 + 6{,}95.10^{-3}T + 12{,}9.10^{-3}T.\log_{10}(T) \ / \ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

En déduire l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction (plusieurs méthodes sont possibles).

Réponse : on choisira deux des trois méthodes proposées ci-dessous.

• À partir de la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

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

ce qui donne ici, avec l'expression explicite de la fonction $\Delta_r G^\circ(T)$, en tenant bien compte que la formule comporte un logarithme décimal :

$$\Delta_r H^\circ = -T^2.\left(\frac{-240}{T^2} + \frac{12,9.10^{-3}}{T\ln(10)}\right) = 240 - 5,6.10^{-3}T \ / \ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

La réaction de dissociation de l'eau est notablement endothermique et donc favorisée par augmentation de la température.

• À partir de la relation existant entre enthalpie libre standard de réaction et entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\Delta_r G^\circ) = -(6,95 + 5,60.(1 + \ln(T))).10^{-3} \ / \ \text{kJ·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$$

soit :

$$\Delta_r S^\circ = -12,55 - 5,60.\ln(T) \ / \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}.$$

• À partir de la relation existant entre enthalpie libre standard de réaction, enthalpie standard de réaction et entropie standard de réaction quand une des trois grandeurs est connue avec l'une des relations précédemment établie :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

d) Influence de la température sur les grandeurs : relations de KIRCHHOFF

Capacité thermique molaire partielle à pression constante. La capacité thermique molaire partielle relative au constitutant *i* est définie par :

$$\overline{C}_{p,i} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})}.$$

En tenant compte de la définition de la capacité thermique à pression constante du système :

$$\overline{C}_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{(p,n_i)}$$

nous avons :

$$\overline{C}_{p,i} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{(p,n_i)}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})}$$

soit, en intervertissant l'ordre des dérivations partielles :

$$\overline{C}_{p,i} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})}\right)_{(p,n_i)}$$

et on reconnaît l'enthalpie molaire partielle du constituant *i*, ce qui donne :

$$\overline{C}_{p,i} = \left(\frac{\partial \overline{H}_i}{\partial T}\right)_{(p,n_i)}.$$

Influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction. Il faut estimer la dérivée de $\Delta_r H^\circ$ par rapport à la température :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r H^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\sum \nu_i \overline{H}_i^\circ\right) = \sum \nu_i \frac{\mathrm{d}\overline{H}_i^\circ}{\mathrm{d}T} = \sum \nu_i \overline{c}_{p,i}^\circ = \Delta_r C_p^\circ.$$

Nous obtenons donc la première relation de KIRCHHOFF :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r H^\circ}{\mathrm{d}T} = \Delta_r C_p^\circ.$$

Pour connaître l'influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction, il faut donc connaître la capacité thermique à pression constante de réaction qui peut s'obtenir à partir de la connaissance des capacités thermiques standard à pression constante de chaque participant à la réaction.
Même si cette relation est peu utilisée en pratique, il est aisé de démontrer une relation similaire entre grandeurs non standard :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_{(p,n_i)} = \Delta_r C_p.$$

Influence de la température sur l'entropie standard de réaction. Pour un système fermé de composition constante, nous avons :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{(p,n_i)} = \frac{C_p}{T}.$$

Rechercher l'influence de la température sur l'entropie de réaction, c'est calculer la dérivée par rapport à la température de $\Delta_r S$. Nous avons donc :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T}\right)_{(p,n_i)} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\sum \nu_i \overline{S}_i)\right)\right)_{(p,n_i)} = \sum \nu_i \left(\frac{\partial \overline{S}_i}{\partial T}\right)_{(p,n_i)}$$

soit, en tenant compte de la définition de l'entropie molaire partielle :

$$\overline{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T}\right)_{(p,n_i)} = \sum \nu_i \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})}\right)_{(p,n_i)}$$

soit, en intervertissant les dérivations partielles :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T}\right)_{(p,n_i)} = \sum \nu_i \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{(p,n_i)}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})}$$
$$= \sum \nu_i \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{C_p}{T}\right)\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})}.$$

Comme l'opération de dérivation partielle restante s'effectue à température fixée, nous avons :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T}\right)_{(p,n_i)} = \frac{1}{T}\sum \nu_i \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})} = \frac{1}{T}\sum \nu_i \overline{C}_{p,i} = \frac{\Delta_r C_p}{T}.$$

Dans les conditions standard, nous avons :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r S^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}$$

qui constitue la seconde relation de KIRCHHOFF.

e) Relation entre $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r U^\circ$

Considérons la relation liant enthalpie et énergie interne :

$$H = U + pV$$

et dérivons cette relation par rapport à la quantité de matière n_i du constituant i, les autres variables de GIBBS étant bloquées :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})} + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\ j\neq i})}.$$

En tenant compte des variables bloquées (en particulier la pression) et des définitions des grandeurs molaires partielles :

$$\overline{H}_i = \overline{U}_i + p\overline{V}_i$$

et en multipliant par ν_i et en sommant :

$$\sum \nu_i \overline{H}_i \;=\; \sum \nu_i \overline{U}_i \;+\; p \sum \nu_i \overline{V}_i$$

ce qui s'écrit :

$$\Delta_r H \;=\; \Delta_r U \;+\; p\Delta_r V$$

soit, pour des participants dans des conditions standard :

$$\Delta_r H^\circ \;=\; \Delta_r U^\circ \;+\; p\Delta_r V^\circ.$$

Dans le cas où les participants sont soit des gaz parfaits ($\overline{V}_i^{\,\circ} \;=\; \dfrac{RT}{p}$), soit des phases condensées ($\overline{V}_i^{\,\circ} \ll \dfrac{RT}{p}$), nous avons :

$$\Delta_r V^\circ \;=\; \sum_{i \text{ gaz}} \nu_i \frac{RT}{p} \;= \frac{RT}{p} \sum_{i \text{ gaz}} \nu_i.$$

Pour condenser un peu la notation, on pose :

$$\Delta\nu_g \;=\; \sum_{i \text{ gaz}} \nu_i$$

qui représente la variation des nombres stœchiométriques algébriques de la matière gazeuse engagée dans la réaction.
Nous avons alors :

$$\Delta_r H^\circ \;=\; \Delta_r U^\circ \;+\; RT\Delta\nu_g.$$

f) Relation entre $\Delta_r F^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$

En procédant de façon comparable à celle élaborée dans la partie **3.5.e.**, en partant de la relation :

$$F \;=\; U \;-\; TS$$

nous obtenons :

$$\Delta_r F^\circ \;=\; \Delta_r U^\circ \;-\; T\Delta_r S^\circ$$

soit, en introduisant l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r F^\circ \;=\; \Delta_r H^\circ \;-\; p\Delta_r V^\circ \;-\; T\Delta_r S^\circ.$$

Notons que cette dernière relation est rarement utilisée.

3.6 Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique

a) Étude générale

Il est important de rappeler ici quelques points importants à propos des grandeurs de réaction $\Delta_r Y$ où Y est une grandeur extensive associée au système siège d'une réaction chimique :

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

$$\Delta_r Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi}\right)_{(T,p)}.$$

- $\Delta_r Y$ est définie localement ($Y(\xi)$ n'a aucune raison d'être *a priori* une droite et donc $\Delta_r Y$ dépend de ξ).
- l'opérateur Δ_r définit une opération de dérivation partielle à température et pression fixées. En conséquence, les grandeurs $\Delta_r Y$ seront adaptées au calcul de variation de fonctions Y pour des transformations conduites à température et pression fixées.

Considérons une transformation chimique caractérisée par la valeur finale de l'avancement ξ_f. Notons $\Delta Y(\xi_f)$ la variation de Y entre l'état initial ($\xi = 0$) et l'état final ($\xi = \xi_f$) pour une évolution à température et pression fixées :

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

S'il est possible d'exprimer les grandeurs molaires partielles $\overline{Y}_i$ en fonction de ξ, il est alors beaucoup plus efficace d'utiliser le lien entre Y, $\overline{Y}_i$ et n_i donné par le théorème d'EULER :

$$\Delta Y(\xi_f) = \sum n_i(\xi_f)\overline{Y}_i(\xi_f) - \sum n_i(\xi = 0)\overline{Y}_i(\xi = 0).$$

b) Enthalpie et transfert thermique à pression constante

Rappelons d'abord que la variation d'enthalpie s'identifie au transfert thermique (chaleur échangée) noté Q_p reçu par le système étudié lors d'une évolution à pression constante :

$$Q_p = \Delta H.$$

Nous avons aussi :

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

Le point très important est que, dans de très nombreuses situations, il est possible d'écrire :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$$

et donc $\Delta_r H$ est indépendant de ξ et prend une valeur constante à température et pression fixées. L'intégration se résume à une simple multiplication par la variation de la variable entre les bornes d'intégration :

$$Q_p \;=\; \Delta H \;=\; \xi_f.\Delta_r H^\circ.$$

En effet, pour un corps pur en phase condensée pour lequel on néglige l'influence de la pression sur les propriétés thermodynamiques, le potentiel chimique ne dépend que de la température et donc l'enthalpie est fixée par choix de T (cas de l'évolution à température fixée).

Pour un gaz parfait

Le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T,\, p) \;=\; \mu_i^\circ(T) \;+\; RT\ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right).$$

En divisant par la température, nous obtenons :

$$\frac{\mu_i(T,\, p)}{T} \;=\; \frac{\mu_i^\circ(T)}{T} \;+\; R\ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$$

avec le résultat essentiel que le deuxième terme du second membre est indépendant de la température. Ainsi, lors d'une dérivation partielle par rapport à la température à pression et composition fixées, l'application de la relation de GIBBS-HELMHOLTZ donne :

$$-\frac{\overline{H}_i}{T^2} = -\frac{\overline{H}_i^{\,\circ}}{T^2} \qquad \text{soit} \qquad \overline{H}_i \;=\; \overline{H}_i^{\,\circ}.$$

Pour un composé quelconque

Le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T,\, p) \;=\; \mu_i^\circ(T) \;+\; RT\ln(a_i).$$

La division par la température et la dérivation par rapport à celle-ci à pression et composition fixées conduit à :

$$-\,\frac{\overline{H}_i}{T^2} \;=\; -\,\frac{\overline{H}_i^{\,\circ}}{T^2} \;+\; R\left(\frac{\partial \ln(a_i)}{\partial T}\right)_{(p,\ \text{comp.})}.$$

L'activité a_i contient un terme de composition de phase et un coefficient d'activité. De façon générale, l'influence de la température sur le coefficient d'activité est faible et peut être souvent négligée. Le deuxième terme du second membre de l'égalité

issue de l'application de GIBBS-HELMHOLTZ est souvent négligé et donc, avec cette approximation :

$$\overline{H}_i = \overline{H}_i^{\circ}.$$

Conclusion

Voilà pourquoi, soit de façon rigoureuse (gaz parfaits, phases condensées incompressibles), soit de façon approchée (on néglige la dépendance des coefficients d'activité avec la température) :

$$\Delta_r H = \Delta_r H^{\circ}$$

et pour un avancement ξ de la réaction chimique, le transfert thermique Q_p pour une évolution à température et pression constantes est :

$$Q_p = \xi.\Delta_r H^{\circ}.$$

c) Énergie et transfert thermique à volume constant

Pour une évolution à volume constant, le transfert thermique, noté Q_v s'identifie à la variation d'énergie interne :

$$Q_v = \Delta U.$$

Mais l'énergie interne de réaction permet de calculer la variation d'énergie interne pour une évolution à température et pression fixées. Pour calculer Q_V, il faudrait pouvoir disposer de $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$ et intégrer par rapport à ξ. Il sera utile de se reporter au cours de première année et de réviser les exercices sur les températures de flamme.

4 Utilisation de données thermodynamiques

Nous avons vu dans la partie précédente que la connaissance de l'enthalpie libre standard de réaction permet de déduire la constante d'équilibre, clé pour le calcul des évolutions des systèmes et des états d'équilibre pour des conditions initiales données, en fonction de la température. La littérature met à disposition des valeurs numériques pour un très grand nombre d'espèces chimiques qui permettent de calculer de nombreuses grandeurs de réaction. Cela implique aussi le choix de conventions que nous préciserons dans ce qui suit.

4.1 Calcul de l'entropie standard de réaction à T = 298 K

Le calcul de l'**entropie standard de réaction** à une température donnée suppose la connaissance des valeurs numériques des différentes entropies molaires $\overline{S}_i^{\circ}$. 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. Ainsi, les entropies molaires absolues déterminées pour les corps purs sont directement utilisables pour les calculs d'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ lorsque les participants ont leur potentiel chimique qui s'exprime avec la référence corps pur.

Un problème plus délicat est celui de la détermination expérimentale de l'entropie molaire absolue des solutés (moléculaires ou ioniques) dont l'état de référence physique est le soluté infiniment dilué. La mesure de la solubilité (d'un gaz dans un solvant, d'un solide pur en contact avec un solvant saturé en cette substance) à différentes températures et la connaissance de l'entropie molaire absolue du gaz, du solide pur permet d'accéder à l'entropie molaire absolue du soluté lorsque celui-ci est moléculaire et que les solutions obtenues sont suffisamment diluées pour pouvoir négliger la correction due aux coefficients d'activité.

Exercice résolu

Entropie standard du diiode en solution aqueuse

Considérons à nouveau le cas de la dissolution du diiode dans l'eau (exercice résolu au **3.4.**). Déterminer l'entropie standard de dissolution. En déduire l'entropie standard du diiode soluté pour l'état de référence infiniment dilué, échelle des concentrations volumiques.

Donnée : $S^\circ_m(\mathrm{I_2\ (solide)}) = 116{,}1\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$

Réponse. La réaction étudiée est :

$$\mathrm{I_2\ (solide)} \quad = \quad \mathrm{I_2\ (aqueux)} \qquad K^\circ_T = \frac{[\mathrm{I_2}]}{c_{\text{réf}}}.$$

Le tracé du logarithme de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température conduit approximativement à une droite d'ordonnée à l'origine 1,98. Or nous avons :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT\ln(K^\circ_T)$$

soit :

$$\ln(K^\circ_T) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R}.\frac{1}{T}.$$

L'ordonnée à l'origine s'identifie à $\dfrac{\Delta_r S^\circ}{R}$ et donc :

$$\Delta_r S^\circ = 1{,}98 \times 8{,}31 = 16{,}4\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}.$$

D'autre part, l'entropie standard de réaction s'exprime en fonction des entropies standard des participants :

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_m(\mathrm{I_2\ (aqueux)}) - S^\circ_m(\mathrm{I_2\ (solide)})$$

ce qui donne numériquement :

$$S^\circ_m(\mathrm{I_2\ (aqueux)}) \ = \ 116,1 \ + \ 16,4 \ = 132{,}5\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}.$$

Le cas des ions est plus délicat car un système ionique contient obligatoirement au moins deux ions : l'étude de la solution ne permet pas de séparer les propriétés relatives de chaque ion. La solution retenue est le choix d'une convention commune à tous les ions :

> À toute température, l'entropie molaire absolue standard, pour l'échelle des concentrations volumiques, des ions oxonium H_3O^+ est choisie conventionnellement nulle.

Les entropies des autres ions sont déterminées par des mesures. Les valeurs numériques des tables sont donc à manipuler comme celles des gaz ou corps purs. La littérature fournit en général les valeurs à la température de 298 K.

4.2 Calcul de l'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.

a) Réaction de formation d'une espèce chimique

Définition

La **réaction de formation** d'un corps donné dans un état d'agrégation donné (solide, liquide, gazeux, en solution dans un solvant donné) est la réaction qui, à partir des corps simples (un seul élément chimique caractérisé par son numéro atomique Z) dans leur état d'agrégation le plus stable à cette température et sous la pression de 1 bar, conduit à ce corps avec un nombre stœchiométrique $+1$. C'est le plus souvent une réaction non réalisable au laboratoire.

Exemples

La réaction de formation du dioxyde d'azote gazeux à $T = 298$ K est :

$$\frac{1}{2}\,\mathrm{N_2\ (g)} \quad + \quad \mathrm{O_2\ (g)} \qquad = \qquad \mathrm{NO_2\ (g)}$$

La réaction de formation du propane gazeux est :

$$3\ \mathrm{C\ (graphite)} \quad + \quad 4\ \mathrm{H_2\ (g)} \qquad = \qquad \mathrm{CH_3CH_2CH_3\ (g)}$$

b) Grandeurs standard de formation

Une **grandeur standard de formation** est la grandeur standard associée à la réaction de formation. Elle est notée $\Delta_f Y^\circ$ et dépend *a priori* de la température.
Une conséquence immédiate de la définition de la réaction de formation est que les grandeurs standard de formation d'un corps simple sont nulles sous $p^\circ = 1$ bar dans son état physique le plus stable.
Nous avons en particulier :

$$\Delta_f H^\circ_T(\text{corps simple}) = 0 \qquad \Delta_f G^\circ_T(\text{corps simple}) = 0.$$

Par exemple, à $T = 298$ K, les enthalpies standard de formation et les enthalpies libres standard de formation du gaz dihydrogène, du carbone graphite, du diazote, du dibrome liquide ($T_{éb} = 331{,}9$ K sous 1 bar) sont nulles.

c) Utilisation des enthalpies standard de formation pour le calcul des enthalpies standard de réaction

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 (voir figure 5.1) :

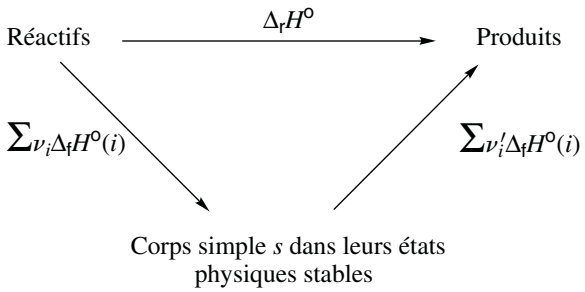


Figure 5.1 – Cycle thermodynamique illustrant la loi de HESS pour l'enthalpie et utilisant les grandeurs standard de formation

Remarquons qu'il n'y a pas de problème de signe car les ν_i de la somme portant sur les réactifs sont négatifs. Nous avons donc :

$$\Delta_r H^\circ_T = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_T(i).$$

La littérature indique les enthalpies standard de formation à $T = 298$ K.
Cette relation est connue sous le nom de **loi de HESS**. Elle est généralisable de façon évidente à n'importe quelle fonction d'état Y :

$$\Delta_r Y_T^\circ = \sum \nu_i \Delta_f Y_T^\circ(i).$$

Le cycle visualise la combinaison linéaire d'équations qui permet d'exprimer la réaction étudiée en fonction de réactions de formation de composés. Il est possible de généraliser la démarche précédente en décomposant une réaction chimique comme combinaison linéaire d'autres réactions chimiques : les grandeurs standard de la réaction apparaissent alors comme la même combinaison linéaire des grandeurs standard des autres réactions chimiques.

⚠ Il ne faut pas confondre les cycles thermodynamiques construits pour remplacer une réaction chimique par une combinaison linéaire d'autres équations chimiques avec les cycles thermodynamiques utilisés pour calculer une température de flamme.

4.3 Énergie de liaison

a) Définition

Définition

L'enthalpie de liaison molaire est l'enthalpie standard à $T = 0$ K de la réaction :

$$A-B\,(\text{g}) \quad = \quad A\,(\text{g}) \quad + \quad B\,(\text{g})$$

où A et B désignent des atomes ou groupes d'atomes. Tous les participants sont en phase gazeuse.

Les corrections à apporter pour passer de $\Delta_r H^\circ_{T=0}$ à $\Delta_r H^\circ_{298}$ ou $\Delta_r U^\circ_{298}$ sont de l'ordre de RT (avec $T = 298$ K) et en général sont négligeables devant $\Delta_r H^\circ_{T=0}$. Les énergies de liaison données à $T = 0$ K sont donc utilisées dans des cycles enthalpiques à 298 K. En construisant un cycle thermodynamique bien choisi, il est possible d'obtenir des relations entre énergie de liaison et enthalpie de formation. Mais il est très courant de ne pas distinguer énergie de liaison et enthalpie de liaison.

Exercice résolu

Énergie de laison H-Cl

Connaissant les énergies de liaison $D_{\text{Cl-Cl}}$ et $D_{\text{H-H}}$ et l'enthalpie standard de formation à 298 K du chlorure d'hydrogène $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{HCl, gaz})$, calculer l'energie de liaison $D_{\text{H-Cl}}$.

Données : $D_{\text{Cl-Cl}} = 239{,}7\ \text{kJ·mol}^{-1}$; $D_{\text{H-H}} = 432{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$;
$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{HCl, gaz}) = -92{,}3\ \text{kJ·mol}^{-1}$.

Réponse : en écrivant la réaction de formation du chlorure d'hydrogène et en dissociant les molécules des corps simples initiaux, nous obtenons le cycle thermodyna-

mique représenté à la figure 5.2. Nous avons :

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{HCl, gaz}) = \frac{1}{2} D_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl-Cl}} - D_{\text{H-Cl}}$$

soit :

$$D_{\text{H-Cl}} = \frac{1}{2}(D_{\text{H-H}} + D_{\text{Cl-Cl}}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{HCl, gaz})$$

ce qui donne numériquement :

$$D_{\text{H-Cl}} = \frac{1}{2}(432{,}0 + 239{,}7) + 92{,}3 = 428{,}1\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

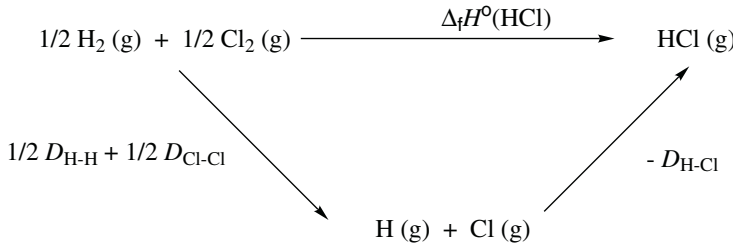


Figure 5.2 – Cycle thermodynamique reliant grandeur de formation et énergies de liaison pour le chlorure d'hydrogène

b) Énergie de liaison moyenne

Dans le cas de molécules possédant plusieurs liaisons *a priori* de même nature, la littérature indique la valeur moyenne de celles-ci. L'exemple traité ci-dessous illustre cette notion.

Exercice résolu

Énergie de la liaison H–O dans l'eau

La littérature indique l'énergie des liaisons O=O, H−H et l'enthalpie de formation de H_2O (gaz).

$$D_{\text{O=O}} = 493{,}6\ \text{kJ·mol}^{-1}$$
$$D_{\text{H-H}} = 432{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$$
$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O, gaz}) = -241{,}8\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

Calculer la valeur numérique de l'énergie de liaison O−H.

Réponse : nous avons :

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O, gaz}) = \frac{1}{2} D_{\text{O=O}} + D_{\text{H-H}} - 2D_{\text{O-H}}.$$

La grandeur D_{O-H} est l'énergie de liaison moyenne des liaisons O−H. Nous avons :

$$D_{O-H} = \frac{1}{2}.\left(\frac{1}{2}D_{O=O} + D_{H-H} - \Delta_f H^\circ_{298}(H_2O, \text{gaz})\right).$$

Application numérique :

$$D_{O-H} = \frac{1}{2}.\left(\frac{1}{2}493,6 + 432,0 + 241,8\right) = 460,3\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

Cette enthalpie n'est pas celle de la réaction :

$$H_2O\ (g) \quad = \quad HO\ (g) \quad + \quad H\ (g) \qquad \text{enthalpie de liaison } D_1$$

ni celle de la réaction :

$$HO\ (g) \quad = \quad O\ (g) \quad + \quad H\ (g) \qquad \text{enthalpie de liaison } D_2.$$

En revanche :

$$2\ D_{O\text{-}H} = D_1 + D_2.$$

c) Changement d'état et énergie de liaison

La notion d'énergie de liaison a pour but de préciser numériquement la force d'une liaison entre atomes dans une molécule. La réaction qui sert à définir cette notion doit clairement exclure toute autre forme d'énergie d'interactions. C'est pour cela que les atomes et groupes d'atomes sont tous en phase gazeuse, sans interaction entre molécules, car l'état standard choisi est celui du gaz parfait. Il faut donc être attentif, lors de l'utilisation simultanée des énergies de liaison et des enthalpies de formation, à l'état physique des différents participants.

Exercice résolu

Énergie de la liaison CO dans le monoxyde de carbone

Calculer cette grandeur, notée $D_{C\equiv O}$ à partir des données fournies ci-dessous.
Données : $D_{O=O} = 493,6\ \text{kJ·mol}^{-1}$; $\Delta_{sub}H^\circ(\text{C graphite}) = 716,7\ \text{kJ·mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO, gaz}) = -110,5\ \text{kJ·mol}^{-1}$.
Réponse : le cycle thermodynamique représenté à la figure 5.3 permet de visualiser la relation entre l'enthalpie standard de réaction, l'enthalpie de sublimation du graphite et l'énergie de la liaison triple C≡O. Nous avons :

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO, gaz}) = \frac{1}{2}D_{O=O} + \Delta_{sub}H^\circ(\text{C graphite}) - D_{C\equiv O}$$

et donc :

$$D_{\mathrm{C}\equiv\mathrm{O}} = \Delta_{\mathrm{sub}}H^{\circ}(\text{C graphite}) + \frac{1}{2}D_{\mathrm{O=O}} - \Delta_{\mathrm{f}}H^{\circ}_{298}(\text{CO, gaz})$$

soit *numériquement :*

$$D_{\mathrm{C}\equiv\mathrm{O}} = 716{,}7 + \frac{1}{2}493{,}6 + 110{,}5 = 1074\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}.$$

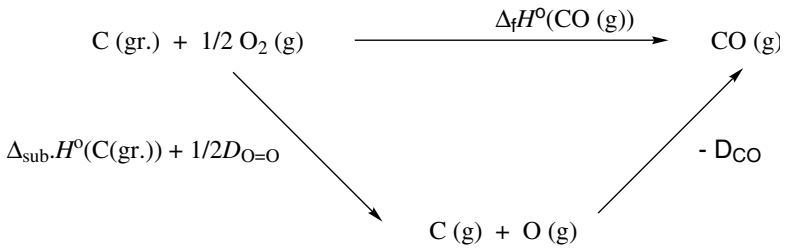


Figure 5.3 – Cycle thermodynamique reliant enthalpie de formation, enthalpie de changement d'état et énergie de liaison pour le monoxyde de carbone

4.4 Calcul des enthalpies standard de réaction à des températures différentes de 298 K

Il est désormais possible, avec les données de la littérature (entropies molaires absolues standard et enthalpies standard de formation données à 298 K), de calculer les enthalpies standard de réaction $\Delta_{\mathrm{r}}H^{\circ}_{298}$ et entropies standard de réaction $\Delta_{\mathrm{r}}S^{\circ}_{298}$. Si on souhaite disposer de ces grandeurs à une température différente, il faut utiliser les relations de KIRCHHOFF :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_{\mathrm{r}}H^{\circ}}{\mathrm{d}T} = \Delta_{\mathrm{r}}C^{\circ}_{p,\mathrm{m}} \qquad \text{et} \qquad \frac{\mathrm{d}\Delta_{\mathrm{r}}S^{\circ}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{r}}C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}}{T}.$$

La littérature indique les capacités thermiques molaires standard, à pression constante à la température de 298 K et parfois en fonction de la température. Il est donc souvent possible de calculer la grandeur $\Delta_{\mathrm{r}}C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}$, et d'accéder aux expressions (en général approchées) de $\Delta_{\mathrm{r}}H^{\circ}_{T}$ et $\Delta_{\mathrm{r}}S^{\circ}_{T}$.

Exercice résolu

Équilibre de BOUDOUARD

C'est la réaction où les réactifs sont le carbone graphite (solide) et le dioxyde de carbone (gaz) et le produit est le monoxyde de carbone (gaz).

a) En utilisant les données thermodynamiques, calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à $T = 298$ K ($\nu_{\mathrm{C}} = -1$).

b) Reprendre le calcul à $T = 500$ K. Quelles conclusions en tirer ?

Données : Grandeurs thermodynamiques à $T = 298$ K

Espèces chimiques	CO(g)	CO_2(g)	C(graphite)
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	$-110,5$	$-393,5$	
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	197,6	213,7	5,7
$C^\circ_{p,m}$ / J·K^{-1}·mol^{-1}	29,1	37,1	8,5

Réponse :
a) L'équilibre de BOUDOUARD s'écrit :

$$\text{C (graphite)} \quad + \quad \text{CO}_2\text{ (g)} \qquad = \qquad 2\text{ CO (g)}.$$

L'enthalpie standard de réaction se calcule par application de la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ \;=\; 2\Delta_f H^\circ(\text{CO (g)}) \;-\; \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2\text{ (g)})$$

soit *numériquement :*

$$\Delta_r H^\circ_{298} \;=\; -\,2.110,5 \;+\; 393,5 \;=+172,5\text{ kJ·mol}^{-1}.$$

De même pour l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ \;=\; 2S^\circ_m(\text{CO (g)}) \;-\; S^\circ_m(\text{CO}_2\text{ (g)}) \;-\; S^\circ_m(\text{C (graphite)})$$

soit *numériquement :*

$$\Delta_r S^\circ_{298} \;=\; 2.197,6 \;-\; 213,7 \;-\; 5,7 \;=+175,8\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

b) L'application des lois de KIRCHHOFF permet d'estimer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à une température différente de 298 K. Le calcul de la capacité thermique standard à pression constante de réaction donne :

$$\Delta_r C^\circ_{p,m} \;=\; 2C^\circ_{p,m}(\text{CO (g)}) \;-\; C^\circ_{p,m}(\text{CO}_2\text{ (g)}) \;-\; C^\circ_{p,m}(\text{C (graphite)})$$

soit *numériquement :*

$$\Delta_r C^\circ_{p,\,298} \;=\; 2.29,1 \;-\; 37,1 \;-\; 8,5 \;=+12,6\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

Pour l'enthalpie standard de réaction à la température T, l'intégration de la loi de KIRCHHOFF pour l'enthalpie donne :

$$\Delta_r H^\circ_T \;-\; \Delta_r H^\circ_{T_0} \;=\; \Delta_r C^\circ_{p,\,298}.(T \;-\; T_0)$$

soit, à $T = 500$ K :

$$\Delta_r H^\circ_{500} \;-\; \Delta_r H^\circ_{298} \;=\; 12,6.(500 \;-\; 298) \;=2,5\text{ kJ·mol}^{-1}$$

à comparer au 172,5 kJ·mol^{-1} de la grandeur à $T = 298$ K (1,4 %). Pour l'entropie standard de réaction à la température T, l'intégration de la loi de KIRCHHOFF pour l'entropie donne :

$$\Delta_r S^\circ_T \; - \; \Delta_r S^\circ_{T_0} \; = \; \Delta_r C^\circ_{p,\,298} . \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

soit, à $T = 500$ K :

$$\Delta_r S^\circ_{500} \; - \; \Delta_r S^\circ_{298} \; = \; 12,6 . \ln\left(\frac{500}{298}\right) \; = 6,5 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

à comparer au 175,8 J·K^{-1}·mol^{-1} de la grandeur à $T = 298$ K (3,7 %). Ces valeurs numériques indiquent, dans le cas particulier étudié ici, les ordres de grandeur des approximations faites lorsque l'approximation d'ELLINGHAM est utilisée.

Couplages diffusion de matière/réaction chimique

Diffusion de la matière

Le chapitre **4.** a mis en évidence que dans un milieu à plusieurs phases, le transfert de matière d'une phase vers une autre se fait de façon à tendre vers l'égalité des potentiels chimiques. Si on envisage une membrane séparant deux régions de l'espace occupées par un même solvant et autorisant le transfert de solvant et de soluté, la condition d'équilibre thermodynamique pour le transfert de soluté est l'égalité des concentrations de part et d'autre de la paroi. Le transfert de matière hors équilibre du soluté i est bien décrit par la loi de FICK (voir chapitre **10.**) :

$$\overrightarrow{J}_i \; = \; - D_i . \overrightarrow{\text{grad}} c_i$$

où D_i est un coefficient positif appelé coefficient de diffusion. Le potentiel chimique d'un soluté dans une phase stable étant une fonction croissante de la concentration, l'évolution naturelle est la tendance à l'homogénéisation des concentrations : la matière se déplace par diffusion des régions où elle est concentrée vers les régions où elle est moins concentrée.

Cellules biologiques

Une cellule vivante est délimitée par une membrane qui définit le milieu intérieur et le milieu extérieur. Le rôle de la membrane est de maintenir à l'intérieur de la membrane une composition chimique du milieu intérieur différente du milieu extérieur et d'autoriser des échanges de matière entre l'intérieur et l'extérieur.

Il est donc *a priori* étonnant que la membrane autorise des échanges qui se traduisent par un transfert de matière d'une région peu concentrée vers une région plus concentrée.
En fait, ce processus s'explique par l'existence de phénomènes couplés : d'une part la diffusion et d'autre part une réaction chimique. Le premier processus se traduit par un terme de création d'entropie négatif lorsque la diffusion apporte la matière vers les régions concentrées et la réaction chimique se traduit par un terme de création d'entropie positif : la somme des deux contributions reste bien sûr positive de façon à ne pas contrevenir au second principe. Ce type de transport est appelé *transport actif*.

Différents modes de transports actifs

Les études expérimentales suggèrent l'existence de plusieurs modes de couplage.

Transport actif primaire

L'espèce chimique transportée est directement impliquée dans la réaction chimique couplée. Ce cas s'explique alors dans le cadre des déplacements d'équilibre étudiés au chapitre suivant.

Transport actif secondaire

Une espèce chimique i est impliquée dans une réaction chimique. Elle induit le flux de matière pour une autre espèce chimique j. C'est ce processus qui est mis en jeu pour l'ingestion par les cellules de substances comme les sucres ou les acides aminés.

Couplage scalaire/vecteur

Des principes de symétrie très généraux (principe de CURIE) interdisent qu'une grandeur scalaire (l'affinité chimique de la réaction couplée) induise une grandeur vectorielle (le vecteur $\overrightarrow{J}_i$ de la loi de FICK). Afin de respecter ces critères de symétrie, il est probable que le processus de transport à travers la membrane met en jeu des enzymes, macromolécules dont l'orientation au sein de celle-ci n'est pas aléatoire et privilégie le déplacement dans un seul sens.

Un exemple

La situation réelle est encore plus complexe car les espèces transférées sont chargées. La description thermodynamique des espèces chargées sera reprise au chapitre **9**.

Citons ici l'exemple bien décrit des ions sodium et potassium : la plupart des cellules vivantes sont caractérisées par des concentrations internes en ions potassium 10 à 20 fois plus élevées que dans le milieu extérieur et des concentrations en ions sodium 10 à 20 fois plus faibles que dans le milieu extérieur. D'autre part il a été montré que les membranes autorisent les échanges avec le milieu extérieur.
Le mécanisme qui autorise une telle situation est l'existence d'un enzyme appelé ATPase qui catalyse la réaction de d'hydrolyse de l'ATP en ADP. Pour une molécule d'ATP hydrolysée, trois ions sodium sont excrétés et deux ions potassium sont transférés de l'extérieur vers l'intérieur ; ces ions interviennent bien sûr dans le fonctionnement de l'enzyme. C'est le transport de l'ATPase à travers la membrane qui assure le transport des ions.

EXERCICES

5.1 Élimination du monoxyde de carbone des effluents gazeux (Centrale MP 2007) (★★)

Le monoxyde de carbone est un gaz invisible, inodore mais très toxique : il est en effet susceptible de former un complexe avec l'hémoglobine du sang, empêchant ainsi la fixation et le transport du dioxygène par les globules rouges, ce qui peut provoquer la mort par asphyxie des différents organes. Il convient donc de contrôler le taux de CO des rejets et, le cas échéant, de l'éliminer. On envisage l'équilibre (1) en phase gazeuse :

$$CO \quad + \quad H_2O \quad = \quad CO_2 \quad + \quad H_2.$$

1. La constante d'équilibre de cette réaction diminue de 0,36% quand la température augmente de 1100 K à 1101 K. En déduire l'enthalpie standard de cette réaction à 1100 K.

2. Comparer ce résultat à la valeur obtenue en utilisant les données thermodynamiques fournies. Commenter.

3. On se place à 1500 K et 1,0 bar. Le taux de dissociation de la vapeur d'eau en dihydrogène et dioxygène est de $2,21.10^{-4}$. Quant au taux de dissociation du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone et dioxygène dans les mêmes conditions (pression de 1 bar et température de 1500 K), il vaut $4,8.10^{-4}$ (le taux de dissociation est égal à la quantité de matière dissociée divisée par la quantité de matière initiale).

Écrire ces réactions de dissociation - réactions (2) et (3) - puis calculer leur constante d'équilibre.

4. En déduire la constante d'équilibre de la réaction (1) à 1500 K.

On se propose à présent d'étudier l'importance des proportions initiales des produits sur le rendement de la réaction. Soit un mélange réactif ne comportant que du CO et H_2O, en proportions quelconques. Soit r le rapport $x(H_2O)/x(CO)$ des fractions molaires d'eau et monoxyde de carbone à l'équilibre. La température est fixée à 1500 K et la pression totale à p°.

5. Trouver la relation liant, à l'équilibre, $x(CO)$, r et K_1° (constante d'équilibre de la réaction (1)).

6. Déterminer les proportions initiales des réactifs pour qu'à l'équilibre la fraction molaire de dioxyde de carbone soit maximale.

Soit un mélange initial (rejet) contenant 10 mol de CO, 30 mol de CO_2 et 40 mol de N_2. On se place toujours à 1500 K et 1,0 bar.

7. Quelle quantité d'eau doit-on ajouter pour qu'il ne reste plus que 1 % du CO initial dans le mélange ? Ce procédé paraît-il rentable ?

8. Donner la composition finale, ainsi que les pressions partielles, du mélange obtenu.

Données à 298 K : constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Espèces chimiques	C(s)	CO(g)	CO_2(g)	O_2(g)	H_2O(g)
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}		$-110{,}4$	$-393{,}1$		$-241{,}8$
S_m° / J·K^{-1}·mol^{-1}	5,7	197,6	213,7	205,0	188,5

5.2 Réactions simultanées (★)

On envisage la conversion du méthane par la vapeur d'eau à $T = 900$ K, sous une pression totale p_{tot}, à partir d'un mélange initial contenant 4 mol d'eau et 1 mol de méthane. On doit envisager les deux équilibres chimiques suivants, dans lesquels les constituants sont des gaz parfaits :

$$\text{CH}_4\,(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{g}) = \text{CO}\,(\text{g}) + 3\,\text{H}_2\,(\text{g}) \qquad K_1^\circ = 1{,}306$$

$$\text{CO}\,(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{g}) = \text{CO}_2\,(\text{g}) + \text{H}_2\,(\text{g}) \qquad K_2^\circ = 2{,}204.$$

La phase gazeuse se comporte comme un mélange parfait de gaz parfaits.

1. Exprimer, lorsque les deux équilibres chimiques sont atteints, la quantité de matière de chaque participant, en fonction de la quantité de matière initiale en méthane ($n_0(CH_4)$) et en eau ($n_0(H_2O)$) et de l'avancement ξ_1 (respectivement ξ_2) de la réaction (1) (resp. (2)).

2. Exprimer les constantes d'équilibre en fonction de la pression totale p_{tot}, de la pression standard p°, des quantités de matière initiales $n_0(CH_4)$ et $n_0(H_2O)$ et des avancements ξ_1 et ξ_2.

3. Calculer la pression totale p_{tot} pour laquelle la quantité de matière de dioxyde de carbone à l'équilibre est égal à 0,5 mol. Quelle est alors la composition à l'équilibre ?

5.3 Hydroxylamine et ion hydroxylaminium (★)

En milieu aqueux et en solution acide, l'hydroxylamine NH_2OH est susceptible de fixer selon un équilibre instantané, un proton pour donner l'ion hydroxylaminium NH_3OH^+ (réaction de protonation) :

$$NH_2OH\,(aq) \quad + \quad H^+\,(aq) \qquad = \qquad NH_3OH^+\,(aq).$$

1. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction.

2. Calculer la constante d'équilibre de la réaction de protonation de l'hydroxylamine à 25 °C.

3. Dans un ouvrage de chimie analytique, on a noté qu'à 25 °C, le pK_A du couple NH_3OH^+/NH_2OH en milieu aqueux est égal à 6,0. Y a-t-il compatibilité entre les deux types d'informations ? Justifier.

Données : la température est $T = 298$ K. Les espèces sont des solutés dans le solvant eau.

Espèces chimiques	NH_2OH	NH_3OH^+	H^+
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	$-90,71$	$-128,30$	0
$\Delta_f G^\circ$ / kJ·mol^{-1}	$-23,35$	$-57,61$	0

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

5.4 Solubilité de la calcite (★)

Soit la réaction de dissolution de la calcite dans l'eau :

$$CaCO_3\,(s) \qquad = \qquad Ca^{2+}\,(aq) \quad + \quad CO_3^{2-}\,(aq).$$

1. À partir des données, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de solubilisation de la calcite à 298 K.

2. En déduire le produit de solubilité de la calcite.

Données : la température est $T = 298$ K. Les ions sont des solutés dans le solvant eau.

Espèces chimiques	$CaCO_3$(solide)	Ca^{2+}	CO_3^{2-}
$\Delta_f G^\circ$ / kJ·mol^{-1}	$-1128,8$	$-553,5$	$-527,9$

5.5 Le soufre à l'état gazeux (★)

L'élément soufre à l'état gazeux est sous forme S_m. Pour déterminer la valeur de m, on considère l'équilibre de dissociation de la molécule de sulfure de dihydrogène H_2S en S_m et H_2, en phase gazeuse. À la température $T = 1362$ K, l'équilibre est atteint sous une pression totale de 1 bar, la pression partielle de dihydrogène est alors de 0,235 bar, le taux de dissociation du sulfure d'hydrogène est de 26,5 %.

1. Écrire l'équilibre de dissociation du sulfure de dihydrogène avec $\nu_{H_2S} = -1$.

2. Déterminer la valeur numérique de m.

3. Déterminer la constante d'équilibre K° à la température considérée.

4. Proposer une formule de LEWIS pour la molécule S_m.

5.6 Procédé WACKER (★)

La préparation industrielle de l'éthanal CH_3CHO s'effectue à partir de l'éthylène C_2H_4 et de dioxygène dont l'équation bilan s'écrit :

$$C_2H_4\,(g) \quad + \quad \frac{1}{2}\,O_2\,(g) \qquad = \qquad CH_3CHO\,(g).$$

1. À partir des potentiels chimiques standard donnés à la température $T = 298$ K, déterminer, à cette même température, la constante d'équilibre standard de la réaction mise en œuvre dans le procédé WACKER avec $\nu_{CH_3CHO} = 1$.

2. En déduire le rendement d'une telle synthèse conduite sous une pression totale constante $p = 1$ bar et pour un mélange initial pris dans des proportions stœchiométriques.

Données ($T = 298$ K) :

Molécule	$C_2H_4(g)$	$O_2(g)$	$CH_3CHO(g)$
μ° / kJ·mol^{-1}	68,1	0	−134

5.7 Variation d'enthalpie libre au cours d'une réaction (★)

On considère l'oxydation en phase gazeuse du chlorure d'hydrogène par le dioxygène selon :

$$2\,HCl\,(g) \quad + \quad \frac{1}{2}\,O_2\,(g) \qquad = \qquad H_2O\,(g) \quad + \quad Cl_2\,(g).$$

1. Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K et à 600 K.

2. À pression constante $p = 1$ bar et à la température $T = 600$ K, une mole de dioxygène et une mole de chlorure d'hydrogène réagissent pour conduire à un état d'équilibre que l'on déterminera en calculant chaque pression partielle et la quantité de matière à l'équilibre de chaque participant. Le calcul étant un peu technique, on pourra vérifier que les valeurs suivantes des pressions partielles sont effectivement solutions du problème :

- $p_{H_2O} = 0{,}258$ bar ;
- $p_{Cl_2} = 0{,}258$ bar ;
- $p_{O_2} = 0{,}436$ bar ;
- $p_{H_2O} = 0{,}048$ bar.

3. Calculer la variation d'enthalpie pour l'étude précédente entre l'état initial et l'état final.

Données :

Espèces chimiques	HCl(g)	O_2(g)	H_2O(g)	Cl_2(g)
$\Delta_f H^\circ_{298}$ / kJ·mol^{-1}	$-92,3$		$-241,8$	
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	186,8	205,0	188,7	223,0

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

5.8 Pyrométallurgie du cuivre (Mines-Ponts PSI 2007) - sans calculatrice (★)

Cet exercice est à traiter sans calculatrice, ce qui explique l'utilisation de grandeurs approchées.

La première étape du procédé d'élaboration du cuivre par pyrométallurgie consiste à concentrer le minerai par des procédés de flottation. La seconde étape consiste à faire fondre dans un four tous les composants à une température suffisante pour obtenir deux phases liquides en fin de processus. Au cours des opérations intervient la transformation modélisée par l'équation de réaction suivante, entre espèces solides non miscibles :

$$Cu_2O\,(s) \quad + \quad FeS\,(s) \quad = \quad Cu_2S\,(s) \quad + \quad FeO\,(s).$$

1. Déterminer un ordre de grandeur (à 10 % près) de la température minimale à partir de laquelle un système constitué des quatre solides évolue dans le sens direct. Dans ces conditions, quel est l'état final ? On se placera dans l'approximation d'ELLINGHAM.

2. Écrire l'équation de la réaction entre Cu_2S et le dioxygène gazeux, conduisant à l'obtention du cuivre métallique. Proposer une application industrielle du co-produit gazeux obtenu.

Données à 298 K :

Espèces chimiques	$Cu_2O(s)$	$FeS(s)$	$Cu_2S(s)$	$FeO(s)$
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	-169	-100	-80	-164
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	93	60	121	59

5.9 Stabilité d'un oxyde de chrome (Centrale TSI 2007) (★)

On considère les oxydes de chrome CrO_3 et Cr_2O_3. Chaque solide est supposé seul dans sa phase.

1. Quel est le degré d'oxydation du chrome dans chacun des deux oxydes ? Justifier.
L'oxyde CrO_3 est utilisé dans la synthèse des rubis artificiels. On s'intéresse à sa stabilité en présence de dioxygène. L'enthalpie libre standard de réaction, calculée dans l'approximation d'ELLINGHAM, pour l'équilibre :

$$4\ CrO_3\ (s) \quad = \quad 2\ Cr_2O_3\ (s) \quad + \quad 3\ O_2\ (g)$$

vaut $\Delta_r G^\circ = 80 - 485.10^{-3} T$ / kJ·mol^{-1}.

2. On se place dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM. Que signifie cette phrase ?

3. Que valent les enthalpie et entropie standard de réaction ? Pouvait-on prévoir le signe de $\Delta_r S^\circ$?

4. Exprimer, puis calculer l'affinité chimique de la réaction à température ambiante (298 K) en présence d'air ($p_{O_2} = 0{,}2$ bar). Conclure.

On donne $R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1}

5.10 Étude thermodynamique de la liaison hydrogène (Centrale PSI 2007) (★★)

L'existence de charges partielles dans le groupement hydroxyle -OH permet la formation de liaisons intermoléculaires appelées liaisons hydrogène entre l'atome $H^{+\delta}$ d'une molécule d'alcool et l'atome $O^{-\delta}$ d'une autre molécule d'alcool, à proximité immédiate de la première.
On se propose d'évaluer par des calculs thermodynamiques l'enthalpie molaire d'une liaison hydrogène dans une molécule d'alcool.
On considère l'association en phase liquide, dans un solvant aprotique, d'un grand nombre de molécules d'alcool *R*OH, formant une solution diluée. On supposera que s'établissent les équilibres indiqués page suivante.
On notera a_1 la valeur en mol·L^{-1} de la concentration $[R\text{OH}]$, a_2 celle de $[(R\text{OH})_2]$, a_n celle de $[(R\text{OH})_n]$, etc. et a_0 la valeur en mol·L^{-1} de la concentration totale en alcool.

$$
\begin{array}{rcrcll}
 & & 2\,R\mathrm{OH} & = & (R\mathrm{OH})_2 & \text{de constante } K_1^\circ \\
(R\mathrm{OH})_2 & + & R\mathrm{OH} & = & (R\mathrm{OH})_3 & \text{de constante } K_2^\circ \\
(R\mathrm{OH})_3 & + & R\mathrm{OH} & = & (R\mathrm{OH})_4 & \text{de constante } K_3^\circ \\
 & & & & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \\
(R\mathrm{OH})_n & + & R\mathrm{OH} & = & (R\mathrm{OH})_{n+1} & \text{de constante } K_n^\circ \\
 & & & & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots &
\end{array}
$$

1. Justifier qu'on puisse considérer que toutes les constantes K_1°, K_2°...K_n° soient toutes égales à K°. Écrire la relation liant a_n à a_1 et K°.

2. En écrivant la conservation de la matière, déduire une équation permettant d'obtenir a_1 en fonction de a_0. On posera $y = K^\circ.a_1$ et on pourra considérer que $y < 1$. On rappelle que dans ces conditions : $\sum_{n=0}^{\infty} y^n = \dfrac{1}{1-y}$.

3. Exprimer a_1 en fonction de a_0.

4. À 25 °C, on a $K^\circ = 0,24$ et $a_0 = 0,2$. Calculer a_1, a_2 et a_3. Les approximations précédentes sont-elles justifiées ?

5. À 33 °C, on a $K^{\circ\prime} = 0,18$. En déduire l'enthalpie molaire d'une liaison hydrogène dans une molécule d'alcool.

On prendra $R = 8{,}314\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.

5.11 Préparation du titane (Mines-Ponts PC 2006) (★)

Dans cet exercice, les phases condensées sont supposées pures et les phases gaz supposées gaz parfaits. Les métaux alcalins étant très réducteurs, ils permettent la préparation d'autres métaux à partir de la forme oxydée correspondante. On s'intéresse à la préparation du titane métal à partir de son chlorure $TiCl_4$.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation du chlorure de sodium dans l'intervalle de température $[400\ \mathrm{K}, 1073\ \mathrm{K}]$ (notée réaction (1), à partir de sodium liquide et de dichlore gazeux).

2. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'ELLINGHAM.

3. Donner dans le cadre de cette approximation, l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$ de la réaction (1) en fonction de la température, entre 400 K et 1073 K.

On considère de plus l'équation de réaction suivante :

$$\mathrm{Ti\ (s)} \quad + \quad 2\ \mathrm{Cl_2\ (g)} \quad = \quad \mathrm{TiCl_4\ (g)}$$

notée réaction (2) pour laquelle $\Delta_r G_2^\circ(T) = -800 + 0,120.T$ (en $\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$) sur l'intervalle de température $[409\ \mathrm{K}, 1933\ \mathrm{K}]$.

4. Écrire l'équation-bilan de la réaction de réduction du chlorure de titane par le sodium à $T_0 = 800$ K (réaction (3)). Cette réaction conduit à la formation de titane et de chlorure de sodium. On prendra pour le coefficient stœchiométrique de $TiCl_4$ la valeur 1. Déterminer la valeur du logarithme décimal de la constante thermodynamique d'équilibre K_3° de cette réaction à $T_0 = 800$ K. On prendra $R\ln 10 \approx 20$ avec R en unités S.I.

5. Industriellement, cette réaction est effectuée sous atmosphère d'argon. Quelle est la valeur minimale de la pression partielle en chlorure de titane qu'il faut maintenir dans le réacteur pour que la réduction de $TiCl_4$ soit possible à $T_0 = 800$ K ?

Données :

Espèce chimiques	Na(ℓ)	Cl_2(g)	NaCl(s)
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	≈ 0	0	-400
S_m° / J·K^{-1}·mol^{-1}	60	220	70

Températures de fusion : 801 °C (NaCl) ; 97,8 °C (Na). Températures d'ébullition : 1465 °C (NaCl) ; 882 °C (Na).

PROBLÈMES

5.12 Réduction du trichlorosilane en présence de dihydrogène (CCP MP 2002) (★)

À 1000 °C, le trichlorosilane ultra-pur est réduit par le dihydrogène suivant la réaction :

$$SiHCl_3\ (g) \quad + \quad H_2\ (g) \quad = \quad Si\ (s) \quad + \quad 3\ HCl\ (g).$$

Le silicium ultra-pur, produit par cette réaction, est déposé sur un barreau de silicium.

1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à 298 K.

2. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à 1000 °C. En déduire les valeurs de l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre de la réaction à 1000 °C.

3. Établir l'expression du quotient de réaction Π, en fonction des pressions partielles des différents gaz présents.

4. Établir l'expression de la constante d'équilibre en fonction du coefficient de dissociation α de $SiHCl_3$, de β (rapport du nombre de mole initial de dihydrogène H_2 sur le nombre initial de mole de $SiHCl_3$, $\beta \geqslant 1$) et de la pression totale p_T.

5. Pour une pression totale de 1 bar, et pour $\beta = 1$, estimer (grossièrement) la valeur du coefficient de dissociation et les pressions partielles à l'équilibre. De même estimer la valeur du coefficient de dissociation pour $\beta = 10$ (le dihydrogène est introduit

en excès dans le réacteur). Estimer ensuite la valeur du coefficient de dissociation à l'équilibre pour $\beta = 1$ et $p_T = 0{,}1$ bar (correspondant à une manipulation sous pression réduite).

Données :

Espèces chimiques	$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}
HCl(g)	$-92{,}0$	186,6
H_2(g)		130,5
$SiHCl_3$(g)	$-488{,}6$	312,9
Si(s)		18,8

Capacités thermiques molaires standard à pression constante :

$$C_{p,m}(\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) = a + bT + cT^{-2}$$

où T est la température exprimée en kelvin :

Espèces chimiques	a	$b.10^3$	$c.10^{-5}$
HCl(g)	26,2	5,2	1,3
H_2(g)	27,3	3,3	0,5
$SiHCl_3$(g)	95,3	6,0	$-19{,}9$
Si(s)	24,0	2,6	$-4{,}2$

5.13 Étude d'un équilibre entre gaz (CCP TSI 1997) (★★)

Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits, on étudie l'équilibre en phase gazeuse :

$$2\,HI\,(g) \quad = \quad I_2\,(g) \quad + \quad H_2\,(g).$$

à la température $T = 900$ K. Dans un récipient vide de volume $V = 6$ L, on introduit 2 mol d'iodure d'hydrogène gazeux, HI(g). La température est maintenue constante égale à $T_1 = 900$ K. À l'équilibre, la pression partielle en dihydrogène H_2, p_{H_2} est égale à 3,1 bar.

1. Calculer la pression initiale dans le récipient. En déduire la pression totale à l'équilibre p_T.

2. Exprimer la constante d'équilibre K°_1 en fonction de p_{H_2} et p_T. Calculer sa valeur.

3. Calculer la valeur du coefficient de dissociation de l'iodure d'hydrogène HI à l'équilibre (le coefficient de dissociation d'une espèce A est le rapport de la quantité de matière de A qui a réagi sur la quantité de matière de A initiale).

4. Le mélange gazeux initial est constitué de 2 mol d'iodure d'hydrogène HI, 1 mol de dihydrogène H_2 et 1 mol de diiode I_2 (on a toujours $V = 6$ L et $T_1 = 900$ K). Le système est-il à l'équilibre ? Sinon dans quel sens évolue-t-il ? (On pourra utiliser l'affinité chimique).

5. On renouvelle l'expérience à une autre température : $T_2 = 769$ K. On trouve pour la constante d'équilibre $K_1^\circ(T_2) = 2,18.10^{-2}$. Déduire le signe de l'enthalpie standard de la réaction. Calculer numériquement sa valeur (préciser l'approximation réalisée).

6. Calculer l'entropie standard de la réaction.

On réalise une autre expérience en chauffant à température constante $T_2 = 769$ K, de l'iodure d'ammonium solide NH_4I(s) dans un récipient initialement vide de volume constant. NH_4I(s) est en excès (c'est-à-dire en quantité suffisante pour être toujours présent à l'état solide). L'équilibre :

$$NH_4I\ (s) \quad = \quad NH_3\ (g) \quad + \quad HI\ (g)$$

s'établit rapidement. La pression totale est alors égale à $p_1 = 2$ bar. On constate ensuite que la pression évolue car l'iodure d'hydrogène HI se dissocie lentement selon l'équilibre :

$$2\ HI\ (g) \quad = \quad I_2\ (g) \quad + \quad H_2\ (g).$$

Lorsque la pression se stabilise, il y a coexistence des deux équilibres.

7. Calculer la constante de l'équilibre :

$$NH_4I\ (s) \quad = \quad NH_3\ (g) \quad + \quad HI\ (g).$$

8. Qualitativement, prévoir si la pression à l'équilibre est inférieure ou supérieure à p_1.

9. Calculer à l'équilibre les pressions partielles de chaque gaz ainsi que la pression totale.

Donnée : $R = 8,31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.14 Décomposition thermique du gypse (CCP TSI 2003) (★★)

Nous étudions dans cet exercice la décomposition thermique du gypse (sulfate de calcium $CaSO_4$(s)) en présence de sable (constitué de silice SiO_2(s)) conduisant au silicate de calcium $CaSiO_3$(s). Le ciment (dit PORTLAND) est obtenu par cette voie en chauffant le mélange précédent en présence de charbon et d'argile. Ce procédé met en jeu les deux équilibres simultanés (1) et (2) :

$$\begin{aligned} CaSO_4\ (s) \quad + \quad SiO_2\ (s) \quad &= \quad CaSiO_3\ (s) \quad + \quad SO_3\ (g) \\ 2\ SO_3\ (g) \quad &= \quad 2\ SO_2\ (g) \quad + \quad O_2\ (g). \end{aligned}$$

À $T = 1400$ K, les constantes des équilibres (1) et (2) sont respectivement $K_1^\circ = 0,95$ et $K_2^\circ = 400$.

1. Nous supposons initialement que le milieu contient uniquement $CaSO_4(s)$ et $SiO_2(s)$. Exprimer K_1° et K_2° en fonction des seules pressions partielles p_{SO_3} et p_{O_2} à l'équilibre et de la pression standard p°.

2. En déduire alors les valeurs de p_{SO_3}, p_{O_2}et p_{SO_2} à l'équilibre à 1400 K. Dans un récipient de volume fixé $V = 10$ L initialement vide on introduit 1 mol de $CaSO_4(s)$ et 1 mol de $SiO_2(s)$ à la température $T = 1400$ K maintenue constante. On constate que les deux solides $CaSO_4(s)$ et $SiO_2(s)$ sont présents à l'équilibre.

3. Calculer à l'équilibre les avancements respectifs ξ_1 et ξ_2 des réactions (1) et (2). En déduire la quantité de matière de $CaSO_4(s)$ et de $SiO_2(s)$ présentes à l'équilibre. On augmente le volume du récipient en maintenant la température fixée à 1400 K.

4. À partir de quelle valeur du volume observera-t-on la décomposition totale de 1 mol de $CaSO_4(s)$ et 1 mol de $SiO_2(s)$ à 1400 K ? À 1400 K le gypse peut aussi se décomposer en oxyde de calcium selon la réaction (3) de constante d'équilibre $K_3^\circ = 7.10^{-6}$:

$$CaSO_4\ (s) \quad = \quad CaO\ (s) \quad + \quad SO_3\ (g).$$

5. Exprimer l'affinité chimique $\mathscr{A}$ de la réaction (3). La calculer dans les conditions de la question **2**. CaO(s) se forme-t-il ?

Donnée : $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.15 Oxydes de vanadium (d'après Centrale M 95) (★★)

On étudie dans un premier temps la transition :

$$V_2O_4\ (\alpha) \quad = \quad V_2O_4\ (\beta)$$

sous une pression de 1 bar, on passe de la variété cristalline $V_2O_4(\alpha)$ à l'autre variété solide $V_2O_4(\beta)$ à $\theta_i = 72$ °C.

1. Que représente la température θ_i ?

2. Calculer l'affinité chimique standard $\mathscr{A}^\circ(\alpha \to \beta)$, ainsi que l'entropie molaire standard $S_m^\circ(V_2O_4(\beta))$ à 298 K.

Commenter les signes de $\mathscr{A}^\circ$ et de $S_m^\circ(V_2O_4(\alpha)) - S_m^\circ(V_2O_4(\beta))$, à 298 K.

L'oxyde $V_2O_5(s)$ est utilisé comme catalyseur dans la synthèse du trioxyde de soufre (procédé de contact). L'équilibre est noté :

$$2\ SO_2\ (g) \quad + \quad O_2\ (g) \quad = \quad 2\ SO_3\ (g)$$

l'enthalpie standard de réaction à 298 K vaut $\Delta_r H^\circ = -198\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On mélange à la température $\theta = 767$ °C et sous la pression de 1 bar, maintenue constante, 3 mol de trioxyde de soufre SO_3, 2 mol de dioxyde de soufre SO_2 et de l'air (1 mol de dioxygène O_2 et 4 mol de diazote N_2) dans une enceinte athermane. À la température $\theta = 767$ °C, l'affinité chimique standard $\mathscr{A}^\circ$ vaut 0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. Que représente la température 767 °C ? Dans quel sens évolue le système s'il n'est pas initialement à l'équilibre ?
On considère maintenant à $\theta_2 = 427$ °C et sous $p = 1$ bar = constante le mélange constitué par 1 mol de dioxyde de soufre SO_2, 1 mol de dioxygène O_2, 4 mol de diazote N_2. Après réaction, l'équilibre étant réalisé, la constante d'équilibre $K^\circ_{2(427\,^\circ\mathrm{C})} = 264$.

4. En déduire la valeur du taux de dissociation α du dioxyde de soufre SO_2 ; quelles conclusions peut on en tirer ?

5. Par rapport au cas précédent on modifie seulement la température $\theta_3 = 767$ °C. Donner la nouvelle valeur de la constante d'équilibre $K^\circ_{3(767\,^\circ\mathrm{C})}$. Conclure quant à l'intérêt d'utiliser le catalyseur V_2O_5(s) dans cette synthèse.

Données : $C^\circ_{p,\mathrm{m}}(V_2O_4(\beta)) - C^\circ_{p,\mathrm{m}}(V_2O_4(\alpha)) = 1{,}25\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.
Entropie molaire standard $S^\circ_{\mathrm{m}}(V_2O_4(\alpha)) = 10{,}50\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.
Enthalpie standard de transition à 72 °C : $\Delta_r H^\circ = 8610\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$ pour :

$$V_2O_4\ (\alpha) \qquad = \qquad V_2O_4\ (\beta).$$

$R = 8{,}31\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.

5.16 Réaction chimique et création d'entropie (d'après E3A 2001) (★★★)

Tous les systèmes réactionnels envisagés dans ce problème sont fermés et en contact avec un thermostat de température $T_0 = 298$ K et un réservoir de pression $p^\circ = 1$ bar. Dans toutes les transformations considérées, les états initiaux et finaux sont des états d'équilibre physique où le système est à la température T_0 et à la pression $p^\circ = 1$ bar. Tous les gaz sont supposés parfaits et les mélanges considérés sont tous idéaux. $R = 8{,}31\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.

1. Préliminaires. Au cours d'une réaction chimique, le système réactionnel subit une transformation durant laquelle son entropie varie de ΔS, son enthalpie de ΔH et son enthalpie libre de ΔG, et au cours de laquelle il échange un transfert thermique Q avec le thermostat. On note par ailleurs S_{cr} l'entropie créée au cours du processus, que l'on appelle aussi parfois « création d'entropie », « entropie produite » ou « variation d'entropie de l'Univers ».

a. Exprimer S_{cr} en fonction de ΔS, Q et T_0. Comment s'exprime le deuxième principe de la thermodynamique ? Indiquer en quoi il s'agit d'un principe d'évolution.

b. Démontrer soigneusement que $\Delta H = Q$.

c. Exprimer ΔG en fonction de T_0 et S_{cr}. Que peut-on dire du signe de ΔG ?

2. Formation du chlorure d'hydrogène. Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène de $n_0 = 1$ mol de H_2(g) et 1 mol de Cl_2(g). Ces

deux gaz peuvent réagir selon la réaction :

$$\mathrm{H_2\ (g)} \quad + \quad \mathrm{Cl_2\ (g)} \qquad = \qquad 2\ \mathrm{HCl\ (g)} \qquad (1)$$

pour laquelle on donne $\Delta_r H^\circ = -185\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$ et $\Delta_r S^\circ = 20\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.

a. Évaluer numériquement la constante d'équilibre standard $K^\circ_{(1)}$ de la réaction (1) à la température $T = T_0 = 298$ K. Dans toute la suite du problème, on suppose la réaction totale. Commenter.

b. Quelle est la variation d'enthalpie ΔH du système réactionnel entre l'état initial et l'état d'équilibre ? Commenter son signe. On rappelle que pour un mélange d'espèces physico-chimiques indexées par i, contenant une quantité de matière n_i de l'espèce i, l'enthalpie libre s'écrit $G = \sum_i n_i \mu_i$, où μ_i désigne le potentiel chimique de l'espèce i dans le mélange considéré.

c. Rappeler sans démonstration l'expression du potentiel chimique μ_i d'un gaz parfait i dans un mélange idéal de gaz parfaits, à la température T, à la pression totale p en fonction de son potentiel chimique standard $\mu_i^\circ(T)$, de sa fraction molaire x_i en phase gazeuse, de la température et de la pression.

d. Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG du système réactionnel en fonction de n_0, $\Delta_r G^\circ$, R, et T_0. En déduire numériquement l'entropie créée S_{cr}, puis la variation d'entropie ΔS du système. Comparer la variation d'entropie ΔS à l'entropie créée S_{cr}. Quelle est la source principale de création d'entropie dans le processus ?

3. Dissociation du tétraoxyde de diazote $\mathbf{N_2O_4(g)}$. On envisage maintenant la réaction de dissociation :

$$\mathrm{N_2O_4\ (g)} \qquad = \qquad 2\ \mathrm{NO_2\ (g)} \qquad (2).$$

Le système réactionnel comprend initialement la quantité de matière $n_0 = 1$ mol de tétraoxyde de diazote.

Données : ($T = 298$ K)

Espèces chimiques	$N_2O_4(g)$	$NO_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	9,16	33,2
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	304	240

a. Calculer numériquement l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction de la réaction (2). Comparer l'entropie standard de réaction de la réaction (1) à celle de la réaction (2). Interpréter physiquement.

b. Calculer la constante d'équilibre standard de la réaction à la température $T_0 = 298$ K.

c. Calculer numériquement l'avancement $\xi^{éq}$ de la réaction à l'équilibre. Déterminer les quantités de matière de chaque participant.

d. Exprimer la variation d'enthalpie ΔH entre l'état initial et l'état final d'équilibre en fonction de l'avancement $\xi^{éq}$ et de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. Interpréter physiquement le résultat obtenu.

e. Un calcul similaire à celui effectué à la question **2.d.** conduit à une entropie créée $S_{cr} = 3{,}1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer numériquement ΔS et le comparer à S_{cr}. Quelle est ici la source principale de création d'entropie ? Comparer le résultat à celui obtenu au **2.d.**

5.17 Étude de la solubilité du chlorure de potassium dans l'eau (d'après ENGEES 2002) (★)

1. Solubilité du chlorure de potassium dans l'eau pure

Dans un bain thermostaté réglable, on introduit une solution aqueuse saturée de chlorure de potassium. Après agitation, on laisse décanter et on prélève un échantillon de solution dans lequel on détermine la quantité de chlorure de potassium présente de la manière suivante. Pour chaque température étudiée, on prélève 10 mL de solution qu'on dilue à 1 L (solution S). On dose alors l'ion chlorure présent dans cette solution par la méthode de MOHR : à 10 mL de la solution S, on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de chromate de potassium K_2CrO_4 puis on y verse progressivement à l'aide d'une burette une solution étalon de nitrate d'argent de molarité $0{,}05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à un volume versé V correspondant à une teinte rose persistante dans le bécher.

1 a. Expliquer le principe du dosage de l'ion chlorure par la méthode de MOHR.

1 b. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

θ / °C	5	10	20	30	40	50	60
V / mL	7,1	7,4	8,1	8,65	9,05	9,55	10,55

En déduire la valeur de la concentration c (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) du chlorure de potassium dans la solution saturée pour chaque température θ étudiée.

1 c . En déduire le signe de l'enthalpie standard de réaction de dissolution du chlorure de potassium dans l'eau, puis un ordre de grandeur de sa valeur. Justifier pour quelle raison cette détermination n'est qu'approchée.

1 d. Cette enthalpie standard peut également être évaluée par calorimétrie. Dans un calorimètre de capacité thermique $\Gamma = 88\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, on introduit 5,0 g de chlorure de potassium solide et 200 mL d'eau, l'un et l'autre à la même température. Après dissolution, on mesure un abaissement de température égal à 1,2 °C. En déduire un ordre de grandeur de l'enthalpie standard de dissolution du chlorure de potassium dans l'eau.

1 e. Comparer les deux valeurs obtenues précédemment entre elles, puis à celle calculée à l'aide des valeurs numériques données en annexe.

2. Comparaison de la solubilité du chlorure de potassium et du chlorure de sodium.

2 a. Le chlorure de sodium est beaucoup plus soluble dans l'eau que le chlorure de potassium, environ 400 $g{\cdot}L^{-1}$ à 20 °C. Interpréter qualitativement ce résultat.

2 b. Calculer à l'aide des valeurs fournies en annexe, l'enthalpie standard de dissolution du chlorure de sodium dans l'eau. En déduire le sens d'évolution de la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau en fonction de la température et comparer au résultat obtenu pour le chlorure de potassium.

2 c. En se servant des résultats précédents, déduire qualitativement ce qui se passe *a priori* lorsqu'on refroidit une solution aqueuse concentrée de chlorure de potassium et de chlorure de sodium.

2 d. Montrer qu'avec les approximations usuellement effectuées dans l'étude des phases condensées, les concentrations des ions sodium, potassium et chlorure ne dépendent que de la température lorsque les deux solides sont présents.

2 e. En déduire le moyen d'enrichir en chlorure de potassium un minerai solide contenant à la fois du chlorure de potassium et du chlorure de sodium.

2 f. Pour déterminer la teneur en chlorure de potassium d'un minerai enrichi, on utilise la méthode suivante : on dissout 5 g d'échantillon à analyser dans un litre d'eau, on prélève 10 mL de cette solution et on y ajoute 10 mL d'une solution aqueuse de tétraphénylborate de sodium $NaB(C_6H_5)_4$ à 65 $g{\cdot}L^{-1}$. Le précipité obtenu est filtré, séché puis pesé. Expliquer le principe du dosage.

2 g. Pour un échantillon de masse égale à 5 g, on a obtenu une masse de précipité $m = 0{,}228$ g. En déduire la teneur en chlorure de potassium dans l'échantillon (en g de chlorure de potassium pour 100 g de minerai).

Données : ($T = 298$ K)

Espèces chimiques	KCl(s)	NaCl(s)	K^+(aq)	Na^+(aq)	Cl^-(aq)
$\Delta_f H^\circ$ / $kJ{\cdot}mol^{-1}$	$-436,39$	$-411,54$	$-252,4$	$-240,1$	$-167,2$

Capacité thermique molaire de l'eau liquide : 75,47 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$.
Produits de solubilité : AgCl (blanc) $pK_s = 9,8$; Ag_2CrO_4 (rouge) $pK_s = 12$.

Éléments	C	H	O	Na	K	Cl	B($Z = 5$)
Masses atomiques molaires / $g{\cdot}mol^{-1}$	12	1	16	23	39,1	35,5	10,8

5.18 Réduction de l'oxyde de chrome (CCP TSI 2007) (★★)

L'oxyde de chrome(III) Cr_2O_3 est réduit en chrome métallique par le dihydrogène gazeux, qui est alors oxydé en vapeur d'eau. Les solides sont supposés non miscibles.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction de réduction d'une mole de Cr_2O_3 solide en chrome métallique solide par H_2 gazeux à 1300 K.

2. Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de cette réaction à 1300 K. Ne pas oublier les unités.

3. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier.

4. Exprimer et calculer la constante d'équilibre associée à 1300 K. Conclure. On prendra $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dans un récipient de volume $V = 10\,\text{L}$, initialement vide, on introduit 0,1 mol de dihydrogène gazeux et $5{,}0.10^{-4}$ mol de $Cr_2O_3(s)$. Le récipient est porté à 1407 K. La constante K° de la réaction est alors égale à 1.10^{-8}.

5. Calculer, à l'équilibre, les pressions partielles en dihydrogène restant et en vapeur d'eau formée. Déterminer la quantité de chrome formé.

6. Quelle doit être la température minimale du système pour observer la réduction totale de $5{,}0.10^{-4}$ mol de $Cr_2O_3(s)$ en chrome métallique en présence de 0,1 mol de dihydrogène gazeux ?

Données : à $T = 298$ K

Espèces chimiques	$H_2(g)$	$H_2O(g)$	$Cr(s)$	$Cr_2O_3(s)$
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}		-242		-1140
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	131	189	24	81

Les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies molaires standard S°_m sont supposées indépendantes de la température.

Chapitre 6

Déplacements d'équilibres

Les réactions chimiques sont souvent mises en œuvre pour élaborer des produits ou matériaux d'utilisation courante. Il est donc important, tant au plan théorique que pratique, de maîtriser les paramètres qui influent sur l'avancement d'une réaction chimique.
Il est important de préciser à la fois la nature des paramètres sur lesquels il est possible d'agir et la méthode générale qui permet de prévoir l'influence de ceux-ci sur la position de l'équilibre étudié.

1 Variance

La distinction qui s'applique en thermodynamique entre variables intensives et variables extensives est toujours valable lors de cette étude. Il est usuel de privilégier les variables (ou paramètres) intensifs car ceux-ci sont toujours indépendants de la taille du système et ont donc un caractère plus universel.
L'étude des équilibres chimiques montre que, pour un système donné, l'opérateur n'a qu'un choix limité de **paramètres intensifs indépendants**.
Dans le cas de l'équilibre liquide/vapeur,

$$H_2O\,(\ell) \quad = \quad H_2O\,(g)$$

on ne peut pas fixer arbitrairement la température et la pression.

Définition

On appelle variance d'un système le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système étudié.

1.1 Règle de GIBBS

Elle permet de calculer rapidement la variance d'un système, mais son utilisation n'est pas indispensable. Soit un système comportant c constituants chimiques, φ phases et r réactions chimiques indépendantes. L'ensemble du système est à température et pression fixées. L'état intensif du système est connu par la donnée des variables $T,\ p$ et x_i^k (fraction molaire du constituant i dans la phase k) où i varie de 1 à c et k de 1 à φ. Ce qui fait $2+c\varphi$ variables intensives. Elles ne sont pas toutes indépendantes. Nous nous donnons comme objectif de dénombrer ci-dessous le nombre de relations entre paramètres intensifs afin de trouver les grandeurs indépendantes qui peuvent donc être librement choisies.

Il existe φ relations du type $\sum_{i=1}^{i=c} x_i^k = 1$ pour chaque phase, donc chaque valeur de φ.

Pour chaque constituant i, l'équilibre pour le transfert de matière entre phases implique l'égalité des potentiels chimiques de ce constituant dans les différentes phases, soit $c(\varphi-1)$ relations. Un constituant chimique est donc caractérisé par une formule brute, sans préciser son état physique. Par exemple, l'eau compte pour un constituant chimique, qu'elle soit à l'état solide, liquide ou gazeux.

L'existence de r réactions chimiques se traduit par l'existence de r relations traduisant l'affinité chimique nulle de chacune. D'après la définition choisie pour un constituant chimique, un équilibre de phase ne compte pas pour un équilibre chimique.

Nous en déduisons la variance v :

$$v = c\varphi + 2 - \varphi - c(\varphi - 1) - r = c + 2 - \varphi - r.$$

On définit parfois le nombre de constituants chimiquement indépendants par :

$$c' = c - r$$

et la variance s'écrit :

$$v = c' + 2 - \varphi.$$

Notons que la variance peut se calculer directement, par analyse du système, sans nécessairement faire appel à la règle de GIBBS (voir les exercices résolus).

1.2 Influence des conditions initiales

Le calcul précédent correspond au calcul de la variance dans le cas général. Il existe cependant certaines situations où la façon particulière d'atteindre l'équilibre impose des **relations supplémentaires entre paramètres intensifs**. Il faut les prendre en compte dans le calcul de la variance réelle du système ainsi préparé.

Exercice résolu

Calculs de variance : équilibres homogènes

Calculer la variance :

a) pour la réaction de formation de l'ammoniac dans le cas général avec ou sans l'utilisation de la règle de GIBBS ;

b) pour la réaction de dissociation de l'ammoniac quand l'état initial est l'ammoniac pur avec ou sans utilisation de la règle de GIBBS.

Réponse :

a) Considérons la réaction de formation de l'ammoniac. La réaction étudiée est :

$$3\ H_2\ (g) \quad + \quad N_2\ (g) \qquad = \qquad 2\ NH_3\ (g).$$

Il existe une seule phase : $\varphi = 1$.

Il y a trois constituants chimiques ($c = 3$) et une réaction chimique ($r = 1$). Ce qui donne pour la variance, dans le cas général :

$$v = (3 - 1) + 2 - 1 = 3.$$

Ce résultat peut se retrouver directement de la manière suivante : l'existence de l'équilibre chimique se traduit par le fait que les activités des différents participants à la réaction sont reliées par la constante d'équilibre. Celle-ci s'écrit ici :

$$K_T^\circ = \frac{\overline{p_{NH_3}}^{\,2}}{\overline{p_{H_2}}^{\,3}.\overline{p_{N_2}}}$$

où :

$$\overline{p}_i = \frac{p_i}{p^\circ}.$$

Si on choisit librement les trois pressions partielles p_i, il n'y a plus libre choix de la température car la constante d'équilibre, qui ne dépend que de celle-ci, prend une valeur fixée et la pression totale est la somme des trois pressions partielles : on retrouve bien la variance 3.

b) La condition initiale est de partir d'ammoniac pur. Dans ce cas, quel que soit l'avancement de la réaction, il existe une relation entre pressions partielles :

$$p_{H_2} = 3p_{N_2}$$

qui constitue une relation supplémentaire entre paramètres intensifs.

La variance du système est alors diminuée d'une unité et est égale à :

$$v' = 2$$

Exercice résolu

Calculs de variance : équilibres hétérogènes

Calculer la variance du système siège de la réaction chimique où il y a équilibre entre le carbonate de calcium solide d'une part et l'oxyde de calcium solide et le dioxyde de carbone gazeux d'autre part :

– a) dans le cas général ;

– b) dans le cas particulier où l'état initial est le carbonate de calcium pur.

Réponse :

a) La réaction étudiée est :

$$CaCO_3\ (s) \quad = \quad CaO\ (s) \quad + \quad CO_2\ (g).$$

Trois phases coexistent : deux phases solides (les deux solides sont non miscibles) et une phase gazeuse. Les trois espèces chimiques ($c = 3$) sont liées par une réaction chimique ($r = 1$). La variance dans le cas général vaut :

$$v' = (3 - 1) + 2 - 3 = 1.$$

b) Si l'état initial est le carbonate de calcium solide pur, cela impose l'égalité de la quantité de matière de dioxyde de carbone CO_2 et de la quantité de matière de l'oxyde de calcium CaO quel que soit l'avancement de la réaction.

Mais notons que cette relation entre paramètres extensifs n'implique pas, comme c'était le cas dans l'étude précédente, de relation supplémentaire entre paramètres intensifs car les deux produits de la réaction sont dans deux phases distinctes. La variance n'est pas modifiée.

1.3 Conséquences sur l'évolution d'un système chimique

a) Système chimique homogène (une seule phase)

La variance d'un système comportant c constituants chimiques, une seule réaction chimique et une phase s'écrit :

$$v = (c - 1) + 2 - 1 = c.$$

Comme il y a au moins deux participants à une réaction chimique (au moins un réactif et au moins un produit), il est toujours possible de choisir librement la température et la pression, sans remettre en cause l'existence de l'équilibre chimique. Dans le cas où la température et la pression sont fixées par l'opérateur, la fonction qui est minimale

à l'équilibre est l'enthalpie libre et son évolution au cours de la réaction chimique est représentée par la courbe de la figure 6.1.

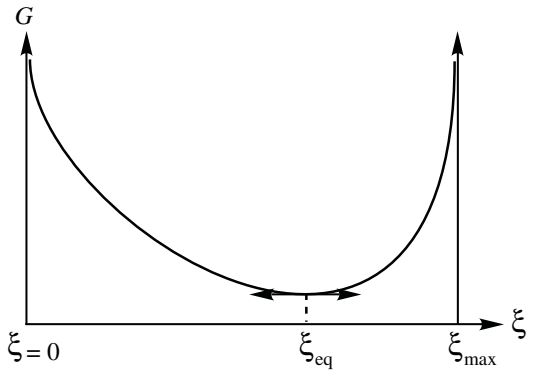


Figure 6.1 – Variation de l'enthalpie libre en fonction de l'avancement d'un système homogène siège d'une réaction chimique et évoluant à pression et température fixées

b) Système hétérogène

Plaçons-nous dans le cas où il existe plusieurs phases. Dans ce cas, la variance peut être inférieure à deux et le choix délibéré de la température et de la pression n'est plus compatible avec l'existence de l'équilibre chimique. Ceci se visualise par une courbe $G = f(\xi)$ de la forme indiquée à la figure 6.2

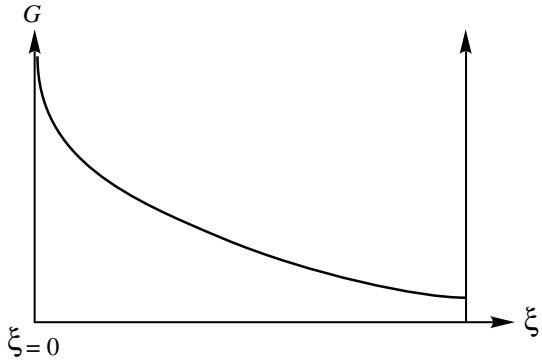


Figure 6.2 – Variation de l'enthalpie libre en fonction de l'avancement d'un système hétérogène siège d'une réaction chimique et évoluant à pression et température fixées

Il n'existe pas de point de la courbe où la dérivée s'annule : le système évolue jusqu'à atteindre le point d'enthalpie libre minimale qui correspond dans ce cas à la disparition totale des réactifs ($\xi = \xi^{\max}$) ou la disparition totale des produits ($\xi = \xi^{\min}$). C'est le cas de la dissociation du carbonate de calcium avec introduction d'une quantité de matière n_0 qui a lieu dans un récipient de volume fixé, à température fixée :

si le volume du récipient dépasse une valeur limite V_ℓ, l'état final du système est de l'oxyde de calcium en présence de dioxyde de carbone, sans carbonate de calcium, il n'y a pas d'équilibre chimique. On parle alors de **rupture d'équilibre chimique.**

2 Déplacements d'équilibre

2.1 Position du problème

Considérons un système qui est à l'équilibre thermodynamique.
Perturbons légèrement un paramètre influant la position de l'équilibre chimique. La question que l'on cherche à résoudre est de prévoir l'évolution du système après cette faible **perturbation**.
Les paramètres dont nous étudierons l'effet sur l'équilibre sont :

- la température ;
- la pression ;
- l'introduction dans le système d'une quantité de matière d'espèces chimiques participant ou non à la réaction chimique dans des conditions bien précisées.

Initialement, le système est d'**affinité chimique nulle** ($\mathscr{A} = 0$). Après perturbation et avant évolution, celle-ci devient $\mathrm{d}\mathscr{A}$ qui est *a priori* différente de zéro. Le signe de l'affinité $\mathrm{d}\mathscr{A}$ permet de prévoir l'évolution ultérieure du système.
Avant d'avancer, il faut disposer d'une expression de l'affinité chimique qui permet assez facilement de prendre en compte les perturbations évoquées ci-dessus. Comme nous n'envisageons que de faibles perturbations, un calcul différentiel de $\mathrm{d}\mathscr{A}$ faisant apparaître les éléments différentiels $\mathrm{d}T$, $\mathrm{d}p$ et $\mathrm{d}n_i$ sera donc particulièrement adapté à notre étude.

2.2 Expression de l'affinité chimique

Nous repartons de l'expression de l'affinité chimique en fonction des potentiels chimiques :

$$\mathscr{A} \;=\; -\sum \nu_i \mu_i \;=\; -\sum \nu_i (\mu_i^\circ \;+\; RT\ln(a_i)).$$

a) Cas des réactions faisant intervenir des gaz et des solides purs

Les participants solides étant purs et en négligeant l'influence de la pression sur leur potentiel chimique, nous avons :

$$\mu_i \;= \mu_i^\circ(T) \quad \text{et} \quad a_i \;=\; 1.$$

Pour les participants gazeux, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i \;=\; \mu_i^\circ(T) \;+\; RT\ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right) \;=\; \mu_i^\circ(T) \;+\; RT\ln\left(\frac{n_i}{N_{\mathrm{g}}^{\mathrm{tot}}}\frac{p_{\mathrm{tot}}}{p^\circ}\right)$$

où n_i est la quantité de matière du constituant i et N_g^{tot} la quantité de matière totale gazeuse.
Nous avons donc pour l'expression de l'affinité chimique :

$$\mathscr{A} = -\sum \nu_i \mu_i^\circ - \sum_{gaz} \nu_i RT \ln\left(\frac{n_i}{N_g^{tot}} \frac{p_{tot}}{p^\circ}\right)$$

$$\mathscr{A} = -\Delta_r G^\circ - \sum_{gaz} \nu_i RT \ln\left(\frac{p_{tot}}{N_g^{tot} p^\circ}\right) - \sum_{gaz} RT \ln(n_i^{\nu_i})$$

soit, en utilisant la relation entre enthalpie libre standard de réaction et constante d'équilibre et en posant :

$$\Delta\nu_g = \sum_{gaz} \nu_i.$$

$$\mathscr{A} = RT \ln K_T^\circ - RT \Delta\nu_g \ln\left(\frac{p_{tot}}{N_g^{tot} p^\circ}\right) - \sum_{gaz} RT \ln(n_i^{\nu_i}).$$

b) Cas des réactions faisant intervenir un solvant, des solutés et des solides purs

Il faut recenser les descriptions utilisées pour les différents participants :
- les solides sont traités comme au **2.2.a** ;
- le solvant est d'activité 1 ;
- les solutés sont décrits avec la référence soluté infiniment dilué et l'échelle des concentrations volumiques :

$$a_i = \frac{n_i}{V c_{réf}}$$

où V est le volume de la solution, $c_{réf}$ la concentration de référence ($c_{réf} = 1$ mol·L^{-1}).
L'affinité chimique s'écrit :

$$\mathscr{A} = RT \ln(K_T^\circ) + \left(\sum_{solutés} \nu_i\right) RT \ln(V c_{réf}) - \sum_{solutés} RT \ln(n_i^{\nu_i}).$$

2.3 Influence de la température

Le seul paramètre sur lequel on agit est la température : la pression totale n'est pas perturbée et il n'y a pas introduction de matière. Si on divise par la température les expressions obtenues pour l'affinité chimique, nous obtenons dans chaque cas la somme de trois termes dont seul le premier dépend de la température (on néglige ici,

dans le cas des réactions avec solutés et solvants, la variation éventuelle du volume qui dépend de la température).

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mathscr{A}}{T}\right) = R\mathrm{d}(\ln(K_T^\circ)) = \frac{\mathrm{d}\mathscr{A}}{T} - \frac{\mathscr{A}\,\mathrm{d}T}{T^2}.$$

Or l'état initial est un état d'équilibre, donc $\mathscr{A} = 0$. D'autre part, en tenant compte de la relation de VAN'T HOFF :

$$\frac{\mathrm{d}\ln(K_T^\circ)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{RT^2}$$

nous obtenons :

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mathscr{A}}{T}\right) = \frac{\mathrm{d}\mathscr{A}}{T} = \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{RT^2}\mathrm{d}T$$

soit :

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{A}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{RT}.$$

Conclusions :

- si $\mathrm{d}T$ est positif (augmentation de température) et si $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$ est positif (réaction endothermique), l'affinité chimique $\mathrm{d}\mathscr{A}$ est aussi positive et le système se déplace dans le sens $\longrightarrow$;
- si $\mathrm{d}T$ est positif (augmentation de température) et si $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$ est négatif (réaction exothermique), l'affinité chimique $\mathrm{d}\mathscr{A}$ est aussi négative et le système se déplace dans le sens $\longleftarrow$.

Autrement dit, une augmentation de température se traduit par un déplacement de la réaction dans le sens endothermique. Ce comportement suit la **loi de modération de LE CHÂTELIER** : un système soumis à une perturbation réagit de façon à minimiser cette perturbation.

Pour faire croître la température, on apporte au système un transfert thermique. En présence d'une réaction chimique, la réaction se déplace dans le sens endothermique de façon que le transfert thermique ne se traduise pas seulement par une augmentation de température.

Le raisonnement est symétrique pour une diminution de la température (évolution dans le sens exothermique).

Remarque. Ce comportement de modération est assez général, et se rencontre dans d'autres domaines de la Physique (par exemple la loi de LENZ en induction électromagnétique) et de la Chimie et traduit la stabilité du système.

2.4 Influence de la pression pour des réactions gaz/solide

Seule la pression totale est perturbée :

$$\mathrm{d}p_{\mathrm{tot}} \neq 0$$

tandis que les autres paramètres température et quantité de matière ne sont pas modifiés.
Nous avons :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = -RT\Delta\nu_{\mathrm{g}}\mathrm{d}\left(\ln\left(\frac{p_{\mathrm{tot}}}{N_{\mathrm{g}}^{\mathrm{tot}}p^{\circ}}\right)\right) = -RT\Delta\nu_{\mathrm{g}}\frac{dp_{\mathrm{tot}}}{p_{\mathrm{tot}}}.$$

Le signe de $\mathrm{d}\mathscr{A}$ est celui de $-\Delta\nu_{\mathrm{g}}\ \mathrm{d}p_{\mathrm{tot}}$
$\Delta\nu_{\mathrm{g}} > 0$ signifie que la réaction se déroule avec augmentation de la quantité de matière gazeuse. Dans ce cas une augmentation de pression ($\mathrm{d}p > 0$) se traduit par une affinité chimique négative et une évolution dans le sens $\longleftarrow$ avec diminution de la quantité de matière gazeuse.
Ici aussi le principe de modération de LE CHÂTELIER est suivi. L'action de l'opérateur qui cherche à faire croître la pression est de diminuer le volume du système. Pour limiter l'augmentation de pression qui serait observée s'il n'y avait pas de réaction chimique possible, la réaction se déplace de façon à faire disparaître de la quantité de matière gazeuse.

2.5 Influence de la dilution des réactions faisant intervenir un solvant, des solutés et des solides purs

La température est maintenue constante et il n'y a pas d'introduction de matière. Le seul terme responsable de la variation de l'affinité chimique est :

$$\left(\sum_{\text{solutés}}\nu_i\right)RT\ln(Vc_{\mathrm{ref}}).$$

En posant $\Delta\nu_{\mathrm{sol.}} = \sum_{\text{solutés}}\nu_i$, nous avons :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = RT\Delta\nu_{\mathrm{sol.}}\frac{\mathrm{d}V}{V}.$$

Le signe de $\mathrm{d}\mathscr{A}$ est donc celui de $\Delta\nu_{\mathrm{sol.}}\ \mathrm{d}V$.
$\Delta\nu_{\mathrm{sol.}} > 0$ signifie que la réaction se déroule avec augmentation de quantité de matière de solutés. Dans ce cas, une augmentation du volume se traduit par une affinité chimique positive et le système évolue dans le sens $\longrightarrow$. Il s'agit encore d'un principe de modération : le système lutte ici contre la dilution du soluté.

2.6 Introduction de constituants chimiques

Les systèmes étudiés sont les systèmes gaz/solides. Il faut, dans cette partie très clairement préciser les conditions d'addition des constituants. Les deux façons pratiques sont soit des introductions à **température et volume fixés**, soit à **température et pression fixées**. D'autre part, les constituants sont soit actifs (ils participent à la réaction chimique), soit inertes (ils ne participent pas à la réaction chimique).

a) Introduction d'un constituant inerte

Solide pur dans sa phase

Le potentiel chimique n'est pas modifié, l'activité est toujours égale à 1 et l'affinité chimique est inchangée ($\mathscr{A} = 0$). L'équilibre chimique ne se déplace pas.

Gaz introduit à température et volume fixés

Cela modifie la valeur de N_g^{tot}. Le mélange gazeux est traité comme un mélange parfait de gaz parfaits. Nous avons donc :

$$p_{tot}V = N_g^{tot}RT \qquad \text{et donc :} \qquad \frac{p_{tot}}{N_g^{tot}} = \frac{RT}{V}.$$

La différentielle de l'affinité chimique s'écrit :

$$d\mathscr{A} = -RT\Delta\nu_g d\left(\ln\left(\frac{p_{tot}}{N_g^{tot}p^\circ}\right)\right) = -RT\Delta\nu_g d\left(\ln\left(\frac{RT}{p^\circ V}\right)\right) = 0$$

car la température et le volume sont fixés.

Une autre façon de résoudre le problème est de remarquer que les activités des participants sont soit égales à un pour les solides purs, soit égales au rapport des pressions partielles à la pression de référence pour les gaz. L'introduction d'un constituant gazeux inerte à volume et température constants ne modifie pas les pressions partielles des autres constituants. En conséquence le système n'est pas perturbé.

Gaz introduit à température et pression constantes

La différentielle de l'affinité chimique s'écrit :

$$d\mathscr{A} = RT\Delta\nu_g d\ln(N_g^{tot}) = RT\Delta\nu_g \frac{dN_g^{tot}}{N_g^{tot}}.$$

L'affinité chimique est donc du signe de $\Delta\nu_g\ dN_g^{tot}$ avec $dN_g^{tot} > 0$ car il s'agit d'introduction de matière, donc du signe de $\Delta\nu_g$.

L'évolution du système est donc :

- si $\Delta\nu_g > 0$, l'affinité chimique est positive et le système se déplace dans le sens $\longrightarrow$;
- si $\Delta\nu_g < 0$, l'affinité chimique est négative et le système se déplace dans le sens $\longleftarrow$.

b) Introduction d'un constituant actif

Solide pur

L'activité du solide est égale à un, indépendamment de la quantité de matière présente dans la phase. L'introduction d'un participant actif solide pur ne modifie pas la position de l'équilibre.

Constituant gazeux introduit à température et volume fixés

Considérons l'influence de cette opération sur l'affinité chimique du système perturbé. Le terme $RT\ln(K_T^\circ)$ n'est pas perturbé car la température est fixée.

De façon identique à ce qui a été fait au **2.6.a.** :

$$\frac{p_{\text{tot}}}{N_{\text{g}}^{\text{tot}}} = \frac{RT}{V}$$

est donc constant car température et volume sont fixés.

Ainsi, le terme :

$$-RT\Delta\nu_{\text{g}}\ln\left(\frac{p_{\text{tot}}}{N_{\text{g}}^{\text{tot}}p^\circ}\right)$$

n'est pas perturbé.

La seule contribution non nulle est due au terme $RT\ln(n_i^{\nu_i})$ dont la contribution à la différentielle de l'affinité chimique est :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = -RT\nu_i\frac{\mathrm{d}n_i}{n_i}.$$

Ici, $\mathrm{d}n_i$ est positif (addition du constituant) et donc le signe de $\mathrm{d}\mathscr{A}$ est celui de $-\nu_i$:

- si i est un réactif, ν_i est négatif et l'affinité chimique après introduction de i est positive : le système se déplace dans le sens $\longrightarrow$;
- si i est un produit, ν_i est positif et l'affinité chimique après introduction de i est négative : le système se déplace dans le sens $\longleftarrow$.

Nous retrouvons l'idée générale de **modération** : le système perturbé réagit de façon à consommer le réactif introduit. Nous verrons dans ce qui suit que cette idée est loin d'être évidente et doit être clarifiée.

Constituant gazeux introduit à température et pression fixées

L'affinité chimique élémentaire est désormais somme de deux contributions :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = RT\Delta\nu_{\text{g}}\frac{\mathrm{d}N_{\text{g}}^{\text{tot}}}{N_{\text{g}}^{\text{tot}}} - RT\nu_i\frac{\mathrm{d}n_i}{n_i}.$$

La seule cause de variation de l'affinité est l'addition du constituant i. Nous avons donc :

$$\mathrm{d}N_{\text{g}}^{\text{tot}} = \mathrm{d}n_i.$$

Exprimons N_g^{tot} en fonction de n_i en introduisant la fraction molaire du constituant i en phase gazeuse :

$$n_i = x_i^g N_g^{tot} \qquad \text{soit :} \qquad x_i^g = \frac{n_i}{N_g^{tot}}.$$

L'affinité chimique s'écrit :

$$d\mathscr{A} = RT\left(\Delta\nu_g \frac{dN_g^{tot}}{N_g^{tot}} - \nu_i \frac{dn_i}{n_i}\right) = RT\left(\frac{\Delta\nu_g}{N_g^{tot}} - \frac{\nu_i}{n_i}\right) dn_i$$
$$= RT\left(\Delta\nu_g\, x_i^g - \nu_i\right)\frac{dn_i}{n_i}.$$

L'affinité chimique du système après perturbation (introduction de i, donc $dn_i > 0$) est donc du signe de $(\Delta\nu_g\, x_i^g - \nu_i)$:

- si $(\Delta\nu_g\, x_i^g - \nu_i) > 0$, l'introduction du constituant i se traduit par une affinité chimique positive, donc un déplacement dans le sens $\longrightarrow$;
- si $(\Delta\nu_g\, x_i^g - \nu_i) < 0$, l'introduction du constituant i se traduit par une affinité chimique négative, donc un déplacement dans le sens $\longleftarrow$.

Dans la situation étudiée, l'effet de l'introduction d'un constituant n'est pas facilement prévisible ; un calcul précis s'impose. Cette relative complexité s'explique par deux contributions à l'affinité chimique. La différentielle de l'affinité chimique est ici la somme de deux termes qui peuvent être de signe contraire : $\Delta\nu_g$ et ν_i sont de signe quelconque. Il est intéressant de donner une signification la plus claire possible à l'origine de ces deux contributions :

- le terme $-RT\nu_i \dfrac{dn_i}{n_i}$ est attribué à un effet « chimique » qui tend à déplacer le système dans le sens de la consommation du constituant introduit ;
- le terme $RT\Delta\nu_g \dfrac{dN_g^{tot}}{N_g^{tot}}$ est attribué à un effet « physique » qui tend à s'opposer à la dilution du milieu réactionnel lors de l'introduction d'un constituant gazeux (actif ou inerte).

Ainsi, lors de l'addition d'un constituant gazeux, l'effet de cette opération sur l'évolution ultérieure du système peut dépendre de la composition du mélange initial par la valeur du terme x_i^g.

Exercice résolu

Étude de la synthèse de l'ammoniac

Cette réaction présente un intérêt industriel et permet d'illustrer dans un cas précis l'étude précédente.

La réaction étudiée est :

$$\frac{1}{2}\,N_2\,(g) \quad + \quad \frac{3}{2}\,H_2\,(g) \quad = \quad NH_3\,(g).$$

La réaction se déroule en phase gazeuse et :

$$\Delta\nu_g = 1 - \frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -1.$$

Étudier l'effet de l'introduction des différents participants à la réaction chimique sur la position de l'équilibre dans des conditions isobares et isothermes.
Réponse :
a) Introduction du produit NH_3
Nous avons $\nu_{NH_3} = 1$ et donc :

$$\Delta\nu_g x^g_{NH_3} - \nu_{NH_3} = -1 - x_{NH_3}.$$

Comme une fraction molaire est comprise entre 0 et 1, nous avons :

$$\Delta\nu_g x^g_{NH_3} - \nu_{NH_3} < 0.$$

Donc quelles que soient les conditions initiales, c'est-à-dire la composition du mélange que l'on soumet à perturbation, l'affinité chimique est négative et donc l'ajout d'ammoniac se traduit par le déplacement du système vers la gauche, c'est-à-dire dans le sens de la disparition d'ammoniac (constituant introduit).
b) Introduction du réactif H_2
Nous avons $\nu_{H_2} = -\frac{3}{2}$ et donc :

$$\Delta\nu_g x^g_{H_2} - \nu_{H_2} = \frac{3}{2} - x_{H_2} \qquad \text{et donc :} \qquad \Delta\nu_g x^g_{H_2} - \nu_{H_2} > 0.$$

Donc quelles que soient les conditions initiales, l'ajout de dihydrogène se traduit par le déplacement du système vers la droite, c'est-à-dire dans le sens de formation d'ammoniac (disparition du constituant introduit).
c) Introduction du réactif N_2
Nous avons $\nu_{N_2} = -\frac{1}{2}$ et donc :

$$\Delta\nu_g x^g_{N_2} - \nu_{N_2} = \frac{1}{2} - x_{N_2}.$$

Il apparaît ici, que selon la composition du mélange initial, le signe de l'affinité chimique change :

- si $\frac{1}{2} - x_{N_2} > 0$, c'est-à-dire $x_{N_2} < \frac{1}{2}$, alors l'affinité chimique est positive et l'ajout de diazote se traduit par le déplacement du système vers la formation d'ammoniac : il y a disparition du participant introduit, dans ce cas l'effet chimique l'emporte ;

- si $\frac{1}{2} - x_{N_2} < 0$, c'est-à-dire $x_{N_2} > \frac{1}{2}$, alors l'affinité chimique est négative et l'ajout de diazote se traduit par le déplacement du système vers la formation de diazote : il y a apparition du participant introduit.

Ceci peut sembler en contradiction avec un principe de modération. La contradiction apparente s'explique par l'effet de dilution. Ajouter un constituant revient, à pression constante, à diluer le système. Celui-ci réagit de façon à lutter contre la dilution, c'est-à-dire en se déplaçant dans le sens de la création de quantité de matière gazeuse. Ici, l'effet « physique » (lutte contre la dilution) et l'effet « chimique » (disparition du constituant introduit) sont antagonistes et il est possible de trouver des conditions initiales ou l'un ou l'autre des deux phénomènes l'emporte.

En conclusion, chaque fois que l'on ajoute un constituant gazeux qui participe au membre où la somme des nombres stœchiométriques de matière gazeuse est le plus grand, il peut exister éventuellement des conditions initiales qui déplaceront le système dans le sens de formation de ce constituant.

Déplacement d'équilibre et plongée sous-marine

Il existe plusieurs types de mélanges gazeux permettant la plongée sous-marine. L'utilisation de bouteilles d'air comprimé peut comporter un certain nombre d'inconvénients auxquels les plongeurs doivent être sensibilisés. La présence de diazote provoque à fortes pressions des modifications physiologiques importantes. Le sang en présence de diazote gazeux (poumons) est le siège d'un équilibre entre une forme dissoute et une forme gazeuse (rappelons que la loi de HENRY impose que la fraction molaire en diazote dissous est proportionnelle à la pression partielle en diazote gazeux). Cet équilibre est appelé équilibre de saturation du sang, il est noté :

$$N_2\,(g) \quad = \quad N_2\,(\text{dissous})$$

La plongée à des profondeurs importantes provoque une augmentation significative de la pression subie et donc un déplacement de la position de l'équilibre de saturation. Le problème lié au déplacement de l'équilibre est un passage excessif de diazote dans le sang, provoquant un dérèglement physiologique appelé narcose au diazote ou encore ivresse des profondeurs (la vitesse de chargement du sang en diazote est de l'ordre de 3 à 5 minutes, et de 180 minutes pour le cerveau).

Les symptômes ressentis par le plongeur apparaissent en général aux alentours d'une profondeur de 30 mètres et deviennent inévitables à partir d'une profondeur de 70 mètres. L'influx nerveux est ralenti, le plongeur est victime d'engourdissements, lassitude et diminution des capacités intellectuelles. Il perd alors ses notions d'orientation (il n'identifie plus le fond et la surface) et son état peut même le conduire à arracher son masque.

Un deuxième problème est rencontré au cours du processus de remontée à la surface car la brusque diminution de pression a pour conséquence une formation massive de diazote gazeux, c'est l'accident de décompression : les bulles de diazote formées obstruent les vaisseaux et compriment les tissus vitaux. Pour éviter pareil accident (pouvant aller jusqu'à provoquer la mort de l'individu) il convient de limiter la vitesse de remontée (on ne doit jamais excéder 15 mètres par minute). Par ailleurs si le temps de séjour en profondeur a permis d'accumuler une quantité importante de diazote dans le sang, il faudra remonter en ménageant un certain temps à une même profondeur (on parle de palier de décompression), ce temps permet aux poumons d'évacuer le diazote gazeux formé. Le nombre de paliers, ainsi que leur durée sont tabulés ; ceci est enseigné dans les écoles de plongée.

Afin d'éviter le problème lié à la présence de diazote et à l'équilibre de saturation, il est possible d'utiliser le mélange dioxygène-hélium comme gaz de plongée. En effet la solubilité de l'hélium dans le sang se révèle faible et l'équilibre alors rencontré est faiblement en faveur de la forme hélium dissoute. L'inconvénient lié à l'utilisation de l'hélium est d'une autre nature : l'hélium déforme la voix et les propos deviennent incompréhensibles au-dessous d'une certaine profondeur. Ce phénomène est lié au fait que le timbre de la voix dépend de la masse volumique du gaz au voisinage des cordes vocales : plus la masse volumique est faible, plus le timbre est aigu. L'hélium, de part sa faible masse molaire, possède d'une faible masse volumique engendrant le phénomène.

EXERCICES

6.1 Étude de l'équilibre de DEACON (CCP TSI 2006) (★)

Une partie du chlorure d'hydrogène, HCl, sous-produit des réactions de chloration des composés organiques, peut être récupérée puis transformée en dichlore par la réaction de DEACON :

$$4\,HCl\,(g) \quad + \quad O_2\,(g) \qquad = \qquad 2\,Cl_2\,(g) \quad + \quad 2\,H_2O\,(g)$$

Pour optimiser le rendement de cet équilibre, on peut étudier l'influence de différents facteurs du point de vue thermodynamique.

1. Calculer à 500 K l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ et l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$.

2. Prévoir l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur cet équilibre en justifiant qualitativement.

3. Prévoir l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur cet équilibre en justifiant qualitativement.

4. On envisage d'opérer en faisant réagir de l'air (mélange idéal de gaz parfaits contenant 20 % de $O_2(g)$ et 80 % de $N_2(g)$) sur le chlorure d'hydrogène, la température et la pression étant maintenues constantes.

4.a Exprimer le quotient Q de la réaction en fonction de la quantité de matière des constituants, de la quantité de matière totale, de la pression totale et de la pression standard.

4.b À partir d'un état d'équilibre on ajoute du diazote $N_2(g)$, gaz qui ne réagit pas, appelé gaz inerte. Dans quel sens varie alors le quotient Q ?

4.c En déduire le signe de l'affinité chimique $\mathscr{A}$ et conclure sur le sens de déplacement de l'équilibre de DEACON.

Données à 298 K : $R = 8{,}31\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$

Constante d'équilibre de la réaction de DEACON à 500 K : $K^\circ = 14{,}4.10^4$.

Enthalpie standard de la réaction : $\Delta_r H^\circ = -120\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ supposée indépendante de la température.

6.2 Préparation du mercure (★)

Le mercure se prépare exclusivement à partir du sulfure de mercure(II) HgS par grillage à l'air vers 700 °C, sous pression atmosphérique :

$$HgS\,(g) \quad + \quad O_2\,(g) \qquad = \qquad Hg\,(g) \quad + \quad SO_2\,(g).$$

1. Calculer la variance du système.

2. En prenant un mélange initial constitué d'une mole de sulfure de mercure(II) et de 5 moles d'air, déterminer le taux de conversion du sulfure de mercure(II) à $T = 700$ °C sous $p = 1$ bar.

3. Quel serait l'effet d'un ajout de dioxygène sur la position de l'équilibre ?

On justifiera la réponse par la variation instantanée d'affinité chimique, l'ajout se faisant à température et pression constante.

Données :
- Composition de l'air : 20 % en dioxygène et 80 % en diazote ;
- $\Delta_r G^\circ_{973} = -309\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

6.3 Décomposition thermique de PCl_5 (Mines-Ponts MP 2007) (★★)

Le pentachlorure de phosphore se décompose selon la réaction (1) suivante :

$$PCl_5 \quad = \quad PCl_3 \quad + \quad Cl_2.$$

Tous les composés sont ici gazeux et supposés parfaits. On notera K_p la constante de cet équilibre, qui vaut $1,85$ à la température de 525 K. On notera p° la pression standard.

1. Cas n°1. On met dans une enceinte, initialement vide, à $T = 525$ K maintenue constante, 1 mol de PCl_5 sous la pression totale maintenue constante $p_{tot} = 2$ bar.

Déterminer l'équation donnant l'avancement ξ de la réaction (1) à l'équilibre sous la forme $K_p = f_1(\xi)$.

2. Cas n°2. Dans une enceinte initialement vide maintenue à 525 K, on place 1 mol de PCl_5. Le volume de l'enceinte est constant et tel qu'avant toute réaction on a : $p_{tot}(0) = 2$ bar.

Déterminer l'équation donnant l'avancement de la réaction (1) une fois l'équilibre atteint sous la forme $K_p = f_2(\xi)$.

Exprimer la pression finale $p_{tot}(\xi)$ du système en fonction de cet avancement.

3. Cas n°3. On met dans une enceinte initialement vide maintenue à 525 K, 1 mol de PCl_5 et 1 mol d'argon, gaz inerte, sous une pression totale maintenue constante valant $p_{tot} = 2$ bar.

Déterminer l'équation donnant l'avancement de la réaction (1) à l'équilibre sous la forme $K_p = f_3(\xi)$.

4. Le tableau suivant regroupe les résultats numériques, avancements (ξ) et pressions à l'équilibre (en bar), correspondants aux 3 cas précédents :

Cas	$p_{éq}$	ξ
1	2,00	0,693
2	3,21	0,605
3	2,00	0,769

En comparant les fonctions $f_2(\xi)$ et $f_3(\xi)$ à $f_1(\xi)$, justifier la valeur plus faible de l'avancement à l'équilibre dans le cas 2 par rapport au cas 1, et sa valeur plus forte dans le cas 3 par rapport au cas 1.

Donner une interprétation physique à ces évolutions.

6.4 Équilibre d'estérification (Agrégation interne 2006) (★★)

On introduit dans un réacteur 2,00 mol d'acide éthanoïque (noté A) et 2,00 mol de pentan-1-ol (noté P). On obtient à l'équilibre, à 298 K, sous $p = 1$ bar, 1,32 mol d'acétate d'amyle (noté E).

On assimilera, par souci de simplification, l'activité de tout constituant à sa fraction molaire globale dans le mélange.

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :

$$A \quad + \quad P \quad = \quad E \quad + \quad H_2O.$$

1. Définir puis calculer la valeur de la constante K° de cet équilibre à 298 K.

2. À partir des données, évaluer l'enthalpie standard de réaction de la réaction d'estérification à 298 K.

3. En déduire la valeur de l'entropie standard de réaction à 298 K.

4. Quelle est l'influence, à pression constante, d'une augmentation élémentaire de température sur le rendement de cette transformation chimique ? Justifier qualitativement.

5. L'équilibre étant réalisé, on ajoute à température et pression constante, 2,00 mol d'acide éthanoïque.

Prévoir le sens d'évolution du système physicochimique et déterminer la composition à l'équilibre. Un raisonnement quantitatif est attendu.

Données à 298 K : $R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

Enthalpie standard de dissociation de liaison à 298 K, $\Delta_{diss}H^\circ$:

liaison	C-H	C-O	C=O	C-C	O-H
$\Delta_{diss}H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	411	358	743	346	460

Enthalpie standard de vaporisation, $\Delta_{vap}H^\circ$:

Espèce chimique	$CH_3COOH(\ell)$	$C_5H_{11}OH(\ell)$	ester(ℓ)	eau(ℓ)
$\Delta_{vap}H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	41,6	52,2	43,9	44,0

6.5 Synthèse du méthanol (★★)

Le méthanol peut être préparé par action du dihydrogène sur le monoxyde de carbone selon :

$$CO\ (g) \quad + \quad 2\ H_2\ (g) \qquad = \qquad CH_3OH\ (g).$$

1. On part d'un état d'équilibre caractérisé par la température T, le pression totale p et les quantités de matière $n_i^{éq}$ de chaque participant i.
Étudier l'effet de l'introduction d'une quantité de matière dn_i à température et pression constantes sur la position de l'équilibre.

2. Le mélange initial est constitué de 1 mol de dihydrogène et a mol de monoxyde de carbone.
Quelle est la valeur numérique du paramètre a qui permet d'obtenir à l'équilibre, une fraction molaire maximale en méthanol ?

3. Reprendre l'étude de la question **2.** en recherchant la valeur du paramètre a qui permet d'avoir l'avancement maximum.

6.6 Transformation de l'uranite en hexafluorure d'uranium (d'après ENSAIT A, 1998) (★★)

On étudie l'équilibre hétérogène suivant à la température $T = 1000$ K :

$$UO_2\ (s) \quad + \quad 4\ HF\ (g) \qquad = \qquad UF_4\ (s) \quad + \quad 2\ H_2O\ (g)$$

À cette température, la constante d'équilibre standard de cet équilibre vaut $K^\circ_{1000} = 900$. UO_2 et UF_4 sont deux solides non miscibles.

1. Calculer, dans le cas général, la variance du système à l'équilibre.

2.1 Dans un système fermé à température constante, quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre envisagé ? Justifier la réponse.

2.2 Dans un système fermé à pression constante, quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre envisagé ? Justifier la réponse

3.1 On mélange, à 1000 K, sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar, 1 mol de fluorure d'hydrogène HF et 1 mol de dioxyde d'uranium UO_2.
Déterminer la composition finale du système lorsque l'équilibre chimique est atteint.

3.2 Quelle est la composition du système lorsque, dans les mêmes conditions, on mélange 1 mol de fluorure d'hydrogène HF et 0,1 mol de dioxyde d'uranium UO_2 ?

4.1 Déterminer comment évolue le système lorsqu'on ajoute au mélange du **3.1.**

1 mol d'un constituant inerte gazeux (la température et la pression sont maintenues constantes).

4.2 Déterminer comment évolue le système lorsqu'on ajoute au mélange du **3.1.** 1 mol de fluorure d'hydrogène HF gazeux (la température et la pression sont maintenues constantes).

Données :

Espèces chimiques	UO_2	UF_4	HF(g)	H_2O(g)
$\Delta_f H^\circ_{1000}$ / kJ·mol^{-1}	-1085	-1921	-271	-242

PROBLÈMES

6.7 Bromation du méthane (Centrale-Supélec TSI 2000) (★)

Le bromométhane est utilisé comme nématocide et pesticide. L'équation-bilan de sa réaction de synthèse est :

$$CH_4\,(g) \quad + \quad Br_2\,(g) \quad = \quad CH_3Br\,(g) \quad + \quad HBr\,(g).$$

1. Calculer la variance v associée à cet équilibre.

2. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K, l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K puis la capacité thermique standard de cette réaction. Conclure.

3. Calculer la constante de cet équilibre à 527 °C.

4. Quelle est l'influence sur cet équilibre :
– d'une diminution isotherme de pression ;
– d'une augmentation isobare de température ;
– de l'ajout de diazote (gaz inerte) en opérant à température et pression constantes d'une part, à température et volume constant d'autre part ?

On opère à la température de 527 °C et à la pression de 2 bar maintenues constantes. La réaction a lieu en phase gazeuse. Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

5. Dans un réacteur initialement vide on introduit 10 mol de méthane et 10 mol de dibrome.

Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?

6. À l'état d'équilibre précédent on ajoute 2 mol de dibrome.

Quelle est la composition du mélange lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint ?

7. Par un calcul d'affinité chimique, montrer que le déplacement d'équilibre observé lors de l'ajout de dibrome était prévisible.

Données à 298 K : $R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

Espèces chimiques	$Br_2(g)$	$CH_4(g)$	$CH_3Br(g)$	$HBr(g)$
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	30,9	$-74,8$	$-37,5$	$-36,4$
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	245,4	186,2	245,9	198,6
$C^\circ_{p,m}$ / J·K^{-1}·mol^{-1}	36,0	35,3	42,5	29,1

6.8 Formation du trioxyde de soufre (d'après ESIM 2003) (★★)

Nous allons nous intéresser au passage du dioxyde de soufre au trioxyde de soufre. Ce passage se fait essentiellement au contact d'un catalyseur spécifique, le pentaoxyde de vanadium V_2O_5.

Considérons l'équilibre homogène gazeux :

$$2\ SO_2\ (g) \quad + \quad O_2\ (g) \qquad = \qquad 2\ SO_3\ (g).$$

1. Calculer son enthalpie standard de réaction et son entropie standard de réaction à 298 K. Rappeler la nature de l'approximation d'ELLINGHAM.

2. Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction pour toute température T.

Calculer la température d'inversion de l'équilibre et préciser l'expression numérique de $\ln K^\circ_T$ pour toute température (K°_T désigne la constante d'équilibre).

Les industriels travaillent vers 430 °C sous $p = 1$ bar avec un léger excès de dioxygène provenant de l'air par rapport à la quantité stœchiométrique 2 SO_2 pour 1 O_2. Nous allons interpréter ces choix.

3. Partons de λ mol de dioxygène pur et de $1-\lambda$ mol de dioxyde de soufre.

Dresser un tableau d'avancement et donner la relation liant à l'équilibre le paramètre λ, l'avancement ξ, la constante d'équilibre K°_T et la pression totale p.

4. À T et p fixées, pour quelle valeur de λ a-t-on un avancement ξ maximal ?

5. Nous supposons que nous partons désormais des proportions stœchiométriques 2 mol de dioxyde de soufre pour 1 mol de dioxygène et que l'équilibre est atteint.

Quelle est l'influence d'un ajout de diazote à T et p constantes sur l'état d'équilibre ?

Conclure sur la meilleure composition théorique du mélange initial.

Comment comprendre les choix industriels ?

6. Dans quelle zone de température faut-il travailler ?

7. Préciser l'influence de la pression totale sur l'équilibre réalisé. Comment interpréter le choix de la pression atmosphérique par les industriels ?

Données : $R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

Espèces chimiques	$SO_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_3(g)$
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	-297	0	-396
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	248	205	257

6.9 Dissociation du peroxyde de baryum (Mines MP 2001) (★★)

La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :

$$2\ BaO_2\ (s) \quad = \quad 2\ BaO\ (s) \quad + \quad O_2\ (g).$$

1. Calculer la variance de cet équilibre après l'avoir définie.

2. Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique K°_T associée à cet équilibre chimique.

Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression en dioxygène à l'équilibre dans un système contenant $BaO_2(s)$, $BaO(s)$ et $O_2(g)$:

T / °C	727	794	835	927
p / bar	0,166	0,497	0,945	1,245

Dans un récipient indilatable, vide d'air, de 2,4 L on introduit 8,45 g de $BaO_2(s)$. La température est portée à 727 °C.

Les gaz sont supposés parfaits et on donne $R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

3. Quelles sont la pression en dioxygène (en bar) et les quantités de $BaO_2(s)$ et $BaO(s)$ (en mole) quand le système est en équilibre ?

Au système précédent en équilibre on ajoute du dioxygène gazeux.

4. Que se passe-t-il ?

5. Même question si de l'oxyde $BaO(s)$ est introduit en petite quantité.

6. La réaction est elle endo ou exothermique ?

7. Quelles sont les phases en présence (parmi $BaO_2(s)$, $BaO(s)$ et $O_2(g)$) si la pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre ? Quelle est la variance dans ces conditions ?

8. Le système en équilibre de la question **3.** est porté à 927 °C.

Quelles sont la pression en dioxygène, en bar, et les quantités de $BaO_2(s)$ et $BaO(s)$, en mole, au bout d'un temps suffisamment long pour que le système n'évolue plus ?

9. Dans le même récipient, à 927 °C, on introduit n mol de dioxygène gazeux. La pression s'établit à 1,66 bar au bout d'un certain temps.

Quelles sont alors, en mole, les quantités de $BaO_2(s)$ et $BaO(s)$? Calculer la valeur de n en mole.

Données : masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$ Ba : 137 ; O : 16.

6.10 Raffinage du nickel par carbonylation (procédé MOND) (d'après agrégation de Physique 2001) (★★★)

Du nickel de très haute pureté peut être obtenu par l'intermédiaire du nickel carbonyle (tétracarbonylenickel) $Ni(CO)_4$. Ce complexe se forme à température modérée et pression ordinaire par simple passage de monoxyde de carbone gazeux sur des pastilles de nickel. Aucun autre métal n'est susceptible de réagir dans les mêmes conditions.

$$\text{Ni (s)} \quad + \quad \text{4 CO (g)} \quad = \quad \text{Ni(CO)}_4 \qquad \text{réaction (1).}$$

Après séparation, le nickel carbonyle est décomposé selon la réaction inverse pour donner du métal d'une pureté proche de 99,9 %.

1. À l'aide des données thermodynamiques fournies, établir, en fonction de la température absolue T, les expressions de l'enthalpie libre standard de la réaction (1), dans les domaines de température 0-43 °C et 43-200 °C.

Pouvait-on prévoir le signe du coefficient de T dans l'expession de l'enthalpie libre standard de réaction ? Quelles sont les données supplémentaires nécessaires si on veut tenir compte de la variation des enthalpies et des entropies standard de réaction avec la température T ? Comment les utilise-t-on ?

2. Tracer le graphe de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T.

Quelle est la température d'inversion de l'équilibre ?

3. Quelle est la variance d'un système à l'équilibre constitué de nickel solide, de monoxyde de carbone et de nickel carbonyle gazeux ? Quel est l'effet sur ce système d'une augmentation de pression à température constante ?

4. Quelle est la variance d'un système à l'équilibre constitué de nickel solide, de monoxyde de carbone et de nickel carbonyle liquide ? Quel est l'effet sur ce système d'une augmentation de température à pression constante ?

5. Pour une pression totale de 1 bar, à quelle température sera-t-il judicieux de se placer pour former le nickel carbonyle et le séparer facilement des impuretés, peu volatiles, contenues dans le métal ?

On choisira entre 20 °C, 40 °C, 50 °C, 100 °C, 150 °C ou 200 °C.

6. Quelle température conviendra le mieux pour décomposer le nickel carbonyle sous une pression totale de 1 bar ?

On choisira entre 20 °C, 40 °C, 50 °C, 100 °C, 150 °C ou 200 °C.

7. En pratique, on se place sous une pression totale de 20 bar. En se plaçant ainsi sous une pression plus élevée, il est possible de faire la synthèse du nickel carbonyle à une plus haute température.
7.1 Quel peut être l'intérêt de faire cette synthèse à plus haute température ?
7.2 Déterminer la température de vaporisation du nickel carbonyle sous une pression de 20 bar. Quel sera l'état physique du nickel carbonyle à 160 °C et 20 bar ?
7.3 Établir l'équation donnant la fraction molaire x en nickel carbonyle du mélange gazeux en équilibre avec du nickel en excès, sous une pression de 20 bar à 160 °C. La teneur du mélange est-elle proche de 90, 70, 50 ou 30 % en nickel carbonyle ?

Données :
Température d'ébullition du tétracarbonylenickel sous $p = 1$ bar : $T_{éb} = 43$ °C.
Enthalpie standard de vaporisation du tétracarbonylenickel : $\Delta_{vap}H^\circ = 30\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Espèces chimiques	Ni(s)	CO(g)	$Ni(CO)_4(\ell)$
$\Delta_f H^\circ_{298}$ / kJ·mol^{-1}		−111	−632
$S^\circ_{m,\,298}$ / J·K^{-1}·mol^{-1}	30	198	320

6.11 Hydrates de sel (Mines-Ponts MP 2003) (★★★)

L'équilibre entre la forme anhydre (S), une forme hydratée $(S, n\text{H}_2\text{O})$ d'un sel solide et la vapeur d'eau s'écrit :

$$S, n\text{H}_2\text{O} \quad = \quad n\ \text{H}_2\text{O (g)} \quad + \quad S\ \text{(s)}.$$

Soit ε la quantité moyenne d'eau fixée (exprimée en moles), à l'état solide, par mole de S (par exemple $\varepsilon = n$ pour l'hydrate S,$n\text{H}_2\text{O}$(s) pur). Cette grandeur permet de caractériser globalement le système mais on rencontre, selon la nature de sel S, deux situations très différentes :

- certains sels forment des solides, de composition fixée S,$n\text{H}_2\text{O}$ (appelés composés définis) : une valeur de ε strictement comprise entre 0 et n correspondra donc à un mélange de deux solides totalement non miscibles S et $S, n\text{H}_2\text{O}$;
- d'autres sels forment des solutions solides dont la composition varie continûment de S à $S, n\text{H}_2\text{O}$. Dans ce cas, il n'y a qu'un solide de composition $S, \varepsilon\text{H}_2\text{O}$, ε pouvant varier de 0 à n.

Nous allons chercher à déterminer dans quelle catégorie se situe le sulfate de cadmium $CdSO_4$.

Étude isotherme

1. Proposer un dispositif expérimental permettant de mesurer ε en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau $p_{\text{H}_2\text{O}}$, à l'équilibre et à température constante.

2. Définir la variance, fournir une relation permettant de la calculer.

Calculer la variance si l'on suppose que coexistent les deux phases solides S et $S, n\mathrm{H_2O}$ à l'équilibre.

Que peut-on en conclure si la température est imposée ?

3. Répondre aux mêmes questions si l'on suppose qu'il n'existe qu'une seule phase solide $S, \varepsilon\mathrm{H_2O}$.

La courbe expérimentale obtenue pour $T = 165$ °C est représentée figure 6.3.

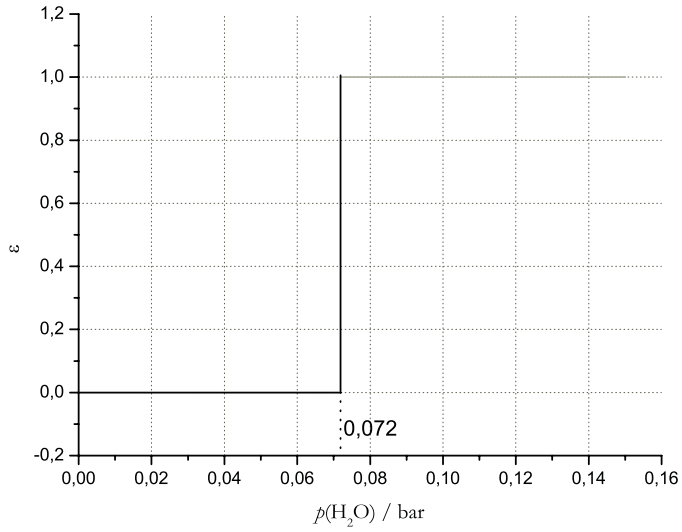


Figure 6.3 – Étude isotherme de la déshydratation d'un hydrate de sulfate de cadmium

4. À partir de cette courbe, déterminer à quel type de système (parmi les deux évoqués en introduction) appartient le sulfate de cadmium.

Indiquer quelles sont les phases en présence pour $p_{\mathrm{H_2O}} < 0{,}072$ bar, pour $p_{\mathrm{H_2O}} = 0{,}072$ bar et pour $p_{\mathrm{H_2O}} > 0{,}072$ bar.

Justifier l'allure de la courbe décrivant l'évolution de ε avec $p_{\mathrm{H_2O}}$.

Étude isobare

On considère maintenant une expérience où on fait varier la température à pression de vapeur d'eau constante (égale à 0,072 bar).

La température initiale est de 200 °C, et on fait diminuer par paliers successifs jusqu'à 25 °C.

Après chaque décrément de température, on attend suffisamment longtemps pour que le système soit à l'équilibre. Le résultat expérimental obtenu est représenté figure 6.4.

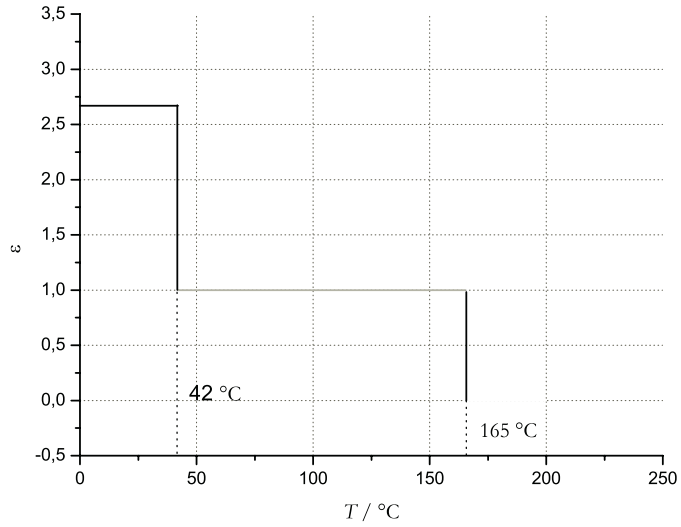


Figure 6.4 – Étude isobare de la déshydratation d'hydrates de sulfate de cadmium

5. Déduire de ce résultat expérimental l'existence d'un troisième solide, dont on donnera la composition et le domaine d'existence à $p_{H_2O} = 0{,}072$ bar.

Chapitre 7

Diagrammes d'ELLINGHAM

Un vaste domaine d'application de la thermodynamique est la recherche des conditions optimales pour l'élaboration des métaux à partir des solides contenant l'élément correspondant à l'état oxydé (oxydes, chlorures, sulfures, carbonates,...). Ces processus ont été initiés voici quelques millénaires lorsque l'homme est passé de l'âge de pierre (paléolithique puis néolithique) à celui de l'utilisation des métaux (élaboration du cuivre et du fer).
Nous analysons dans ce chapitre l'apport de la thermodynamique à l'étude et à l'optimisation des processus industriels, en particulier pour l'étude de la réduction des oxydes.

1 Écriture des réactions d'oxydation

1.1 Choix d'une convention d'écriture

Pour des raisons qui apparaîtront clairement par la suite, l'étude des réactions d'oxydation par le dioxygène se fait de façon rationnelle en choisissant le même nombre stœchiométrique pour le réactif O_2. Celui-ci est dans l'état physique gaz et le choix usuel est :

$$\nu_{O_2} = -1.$$

Les réactions sont soit des oxydations de métaux en oxydes, soit des oxydations d'oxydes en autres oxydes.

Remarque. Le choix $\nu_{O_2} = -\frac{1}{2}$ est parfois rencontré.

Exemples

$$4\,Na + O_2 = 2\,Na_2O$$

$$2\,Mg + O_2 = 2\,MgO$$

$$\frac{3}{2}\,Fe + O_2 = \frac{1}{2}\,Fe_3O_4$$

$$4\ Fe_3O_4 \quad + \quad O_2 \qquad = \qquad 6\ Fe_2O_3.$$

Une étude thermodynamique nécessite de préciser l'état physique des participants : le dioxygène est toujours gazeux, les autres participants sont solides, liquides ou gazeux.

1.2 Grandeurs standard de réaction

Pour chaque couple oxydant/réducteur pour lequel on écrit la réaction avec la convention du **1.1.**, il est possible de calculer l'**enthalpie libre standard de réaction** $\Delta_r G^\circ_T$ à partir des tables thermodynamiques.
L'**approximation d'ELLINGHAM** consiste à considérer une représentation affine de l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ_T \ = \ A \ - \ BT$$

où A et B sont des constantes. Le choix de ces constantes peut être guidé, soit par un souci de simplicité, soit par un souci de précision dans un intervalle de température considéré.
La simplicité consiste à utiliser les données des tables thermodynamiques qui donnent des informations à $T = 298$ K. Dans ce cas :

$$A \ = \ \Delta_r H^\circ_{298} \qquad \text{et} \qquad B \ = \ \Delta_r S^\circ_{298}.$$

Néanmoins, la plupart des questions relatives à l'oxydation des métaux par le dioxygène et à leur réduction se déroulent à des températures notablement supérieures à $T = 298$ K. Dans ce cas, une meilleure approximation de l'enthalpie libre linéaire consiste à choisir des constantes correspondant à l'enthalpie de réaction et à l'opposé de l'entropie standard de réaction pour une température T_m bien choisie dans l'intervalle de température d'étude (par exemple la demi-somme des températures extrêmes du domaine).

Exercice résolu

Réactions d'oxydation du carbone

Trouver une approximation linéaire de l'enthalpie libre standard des réactions d'oxydation mettant en jeu l'élément carbone à partir des données numériques suivantes.
Données numériques :

Espèces chimiques	CO (g)	CO_2 (g)	O_2 (g)	C (graphite)
$\Delta_f H^\circ_{298}$ / kJ.mol^{-1}	− 110,5	− 393,5		
$S^\circ_{m,\ 298}$ / J.K^{-1}.mol^{-1}	197,7	213,8	205,2	5,7

Réponse :
Nous étudierons les trois réactions suivantes :

C (graphite)	+	O_2 (g)	=	2 CO (g)	réaction (1)
2 CO (g)	+	O_2 (g)	=	2 CO_2 (g)	réaction (2)
C (graphite)	+	O_2 (g)	=	CO_2 (g)	réaction (3)

Les données ne permettent pas de faire mieux que de proposer une expression linéarisée à partir des données à 298 K. Nous proposons donc, pour la réaction (1) :

$$\Delta_r H^\circ_{298}(1) = 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO (g)}) = -221 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298}(1) = 2S^\circ_{\text{m, 298}}(\text{CO (g)}) - 2S^\circ_{\text{m, 298}}(\text{C (graphite)}) - S^\circ_{\text{m, 298}}(\text{O}_2\text{ (g)})$$

$$\Delta_r S^\circ_{298}(1) = 2(197,7 - 5,7) - 205,2 = 178,8 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

ce qui donne, pour l'expression linéarisée de l'enthalpie libre standard de la réaction (1) :

$$\Delta_r G^\circ_T(1) = -221 - 0,1788.T \text{ / kJ·mol}^{-1}.$$

Remarquons que l'entropie standard de réaction notablement positive est due à l'augmentation du désordre (augmentation de la quantité de matière gazeuse) au cours de la réaction.
Pour la réaction (2) :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ_{298}(2) &= 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2\text{ (g)}) - 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO (g)}) = -566 \text{ kJ·mol}^{-1}\\ \Delta_r S^\circ_{298}(2) &= 2\,S^\circ_{\text{m,298}}(\text{CO}_2\text{ (g)}) - 2\,S^\circ_{\text{m,298}}(\text{CO (g)}) - S^\circ_{\text{m,298}}(\text{O}_2\text{ (g)})\\ &= -173 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\end{aligned}$$

ce qui donne, pour l'expression linéarisée de l'enthalpie libre standard de la réaction (2) :

$$\Delta_r G^\circ_T(2) = -566 + 0,173.T \text{ / kJ·mol}^{-1}.$$

Ici, l'entropie standard de réaction notablement négative traduit l'augmentation de l'ordre due à la disparition d'une unité de quantité de matière gazeuse au cours de la réaction chimique.
Pour la réaction (3) :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ_{298}(3) &= \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2\text{ (g)}) = -393,5 \text{ kJ·mol}^{-1}\\ \Delta_r S^\circ_{298}(3) &= S^\circ_{\text{m,298}}(\text{CO}_2\text{ (g)}) - S^\circ_{\text{m,298}}(\text{C (graphite)}) - S^\circ_{\text{m,298}}(\text{O}_2\text{ (g)})\\ &= 2,9 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\end{aligned}$$

ce qui donne, pour l'expression linéarisée de l'enthalpie libre standard de la réaction (3) :

$$\Delta_r G^\circ_T(3) = -393,5 - 2,9.10^{-3}.T \text{ / kJ·mol}^{-1}.$$

Ici, l'entropie standard de réaction proche de zéro s'explique par l'absence de variation de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction chimique.

1.3 Calcul de la variance

Considérons une réaction d'oxydation par le dioxygène gazeux où oxydant et réducteur sont purs dans leur phase, donc d'activité égale à un (le choix de la référence corps pur pour l'expression des potentiels chimiques s'impose à l'évidence). La constante d'équilibre standard s'écrit alors :

$$K_T^\circ = \left(\frac{p_{O_2}^{éq}}{p^\circ}\right)^{-1} = \left(\overline{p}_{O_2}^{éq}\right)^{-1}.$$

On adoptera cette notation condensée dans la suite du chapitre. Il existe donc une relation entre température et pression de dioxygène : la **variance** est bien égale à 1. La grandeur $p_{O_2}^{éq}$ est appelée **pression de corrosion** du métal. Ce résultat peut s'obtenir en appliquant la règle des phases de GIBBS :

$$v = (c - r) + 2 - \varphi.$$

Pour chaque réaction, il y a trois constituants chimiques $(c = 3)$ et une seule réaction $(r = 1)$, donc deux constituants chimiquement indépendants. La variance v est donc égale à :

$$v = 4 - \varphi$$

où φ est le nombre de phases présentes.

Un cas souvent rencontré est celui où l'oxydant et le réducteur sont présents en phases condensées indépendantes (par exemple deux solides non miscibles). Le dioxygène est toujours gazeux et dans ce cas $\varphi = 3$ et $v = 1$.

2 Construction et signification du diagramme d'ELLINGHAM

2.1 Une première démarche

a) Représentation graphique

Il s'agit dans un premier temps de représenter graphiquement la variation des enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G_T^\circ$ pour les différentes réactions d'oxydation (écrite avec $\nu_{O_2} = -1$) que l'on souhaite étudier, dont la forme générique est :

$$\beta\ Red \quad + \quad O_2\ (g) \quad = \quad \alpha\ Ox.$$

Avec l'hypothèse d'ELLINGHAM, le diagramme d'ELLINGHAM pour la formation des oxydes est représenté à la figure 7.1 et apparaît sous la forme d'un ensemble de segments de droite.

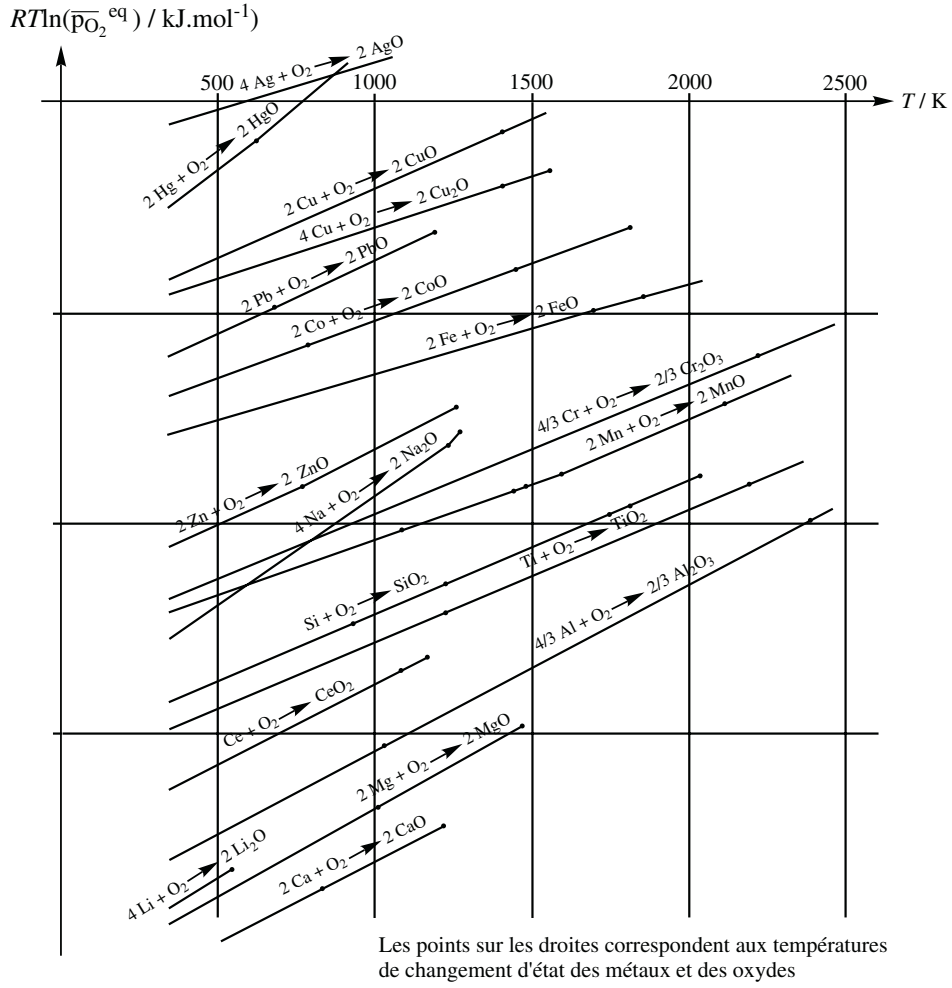


Figure 7.1 – Diagramme d'ELLINGHAM pour la formation des oxydes

b) Coefficients directeurs des segments

Ces segments sont dans la plupart des cas de coefficient directeur positif, souvent voisins de 200 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Cette situation se rencontre dans le cas où oxydant et réducteur sont des phases condensées. Nous avons :

$$\Delta_r S^\circ = \alpha S^\circ_m(\text{oxydant}) - \beta S^\circ_m(\text{réducteur}) - S^\circ_m(O_2\,(g))$$

où α et β sont les nombres stœchiométriques respectifs de l'oxydant et du réducteur. Le terme $\alpha S^\circ_m(\text{oxydant}) - \beta S^\circ_m(\text{réducteur})$ est en général faible devant $S^\circ_m(O_2\ (g))$ et apparaît donc comme un terme correctif. Ceci explique les coefficients directeurs comparables et de l'ordre de $S^\circ_m\big(O_2(g)\big)$;

c) Existence de points anguleux

Les ruptures de coefficient directeur pour un couple réducteur/oxydant sont dues aux **changements d'état** des différents participants.
Le passage solide → liquide pour le réducteur (par exemple, la fusion d'un métal) se traduit par une légère augmentation du coefficient directeur car $S^\circ_m(\text{liquide}) > S^\circ_m(\text{solide})$.
Le passage liquide → gaz se traduit par une brutale augmentation du coefficient directeur car $S^\circ_m(g)$ est notablement supérieur à $S^\circ_m(\text{liquide})$.
Le passage solide → liquide pour l'oxydant (fusion de l'oxydant, plus rare et observée pour des températures notablement plus élevées que pour les métaux), se traduit, lui, par une diminution du coefficient directeur.

2.2 Une réinterprétation du diagramme

Si on se contente de la représentation $\Delta_r G^\circ_T = f(T)$, seuls les points des segments de droite ont une signification. Plaçons-nous dans le cas fréquent où la variance de l'équilibre d'oxydation est égale à 1. Dans ce cas, la constante standard de l'équilibre s'écrit :

$$K^\circ_T = \frac{1}{\overline{p}^{\text{éq}}_{O_2}}$$

où $\overline{p}^{\text{éq}}_{O_2}$ est le rapport de la pression du dioxygène à l'équilibre à la température T (appelée aussi pression de dissociation de l'oxydant ou comme cela a été déjà vu, pression de corrosion) sur la pression de référence.
Que se passe-t-il si l'opérateur fixe délibérément deux paramètres intensifs : la pression en dioxygène et la température ? La signification de la variance montre que le système ne peut rester en l'état (existence de l'équilibre), et il évoluera spontanément, soit vers la formation totale de l'oxydant, soit vers la formation totale du réducteur et du dioxygène. L'affinité chimique de la réaction d'oxydation est :

$$\mathscr{A} = -\sum \nu_i \mu_i = -\sum \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \overline{p}_{O_2}.$$

En tenant compte de la relation entre constante d'équilibre et enthalpie libre standard de réaction, nous avons :

$$\mathscr{A} = -\Delta_r G^\circ_T + RT \ln(\overline{p}_{O_2}) = RT \ln(K^\circ_T) + RT \ln(\overline{p}_{O_2}) = RT \ln\left(\frac{\overline{p}_{O_2}}{\overline{p}^{\text{éq}}_{O_2}}\right)$$

soit :

$$\mathscr{A} = RT \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{éq}}\right).$$

Nous en déduisons :

- si $p_{O_2} > p_{O_2}^{éq}$, $\mathscr{A} > 0$ et le système est totalement déplacé dans le sens $\longrightarrow$: seul l'oxydant du couple est présent (éventuellement en présence d'un excés de dioxygène) ;
- si $p_{O_2} < p_{O_2}^{éq}$, $\mathscr{A} < 0$ et le système est totalement déplacé dans le sens $\longleftarrow$: le réducteur et le dioxygène sont présents.

À la lumière de cette conclusion, modifions la grandeur portée en ordonnée. Remplaçons $\Delta_r G_T^\circ = RT \ln(\overline{p}_{O_2}^{éq})$ par $RT \ln(\overline{p}_{O_2})$. Dans ce cas, nous conservons la signification des courbes tracées : les points des segments de droite représentent des états d'équilibre. En revanche, un point quelconque du plan représente un état $(T,\ \overline{p}_{O_2})$.

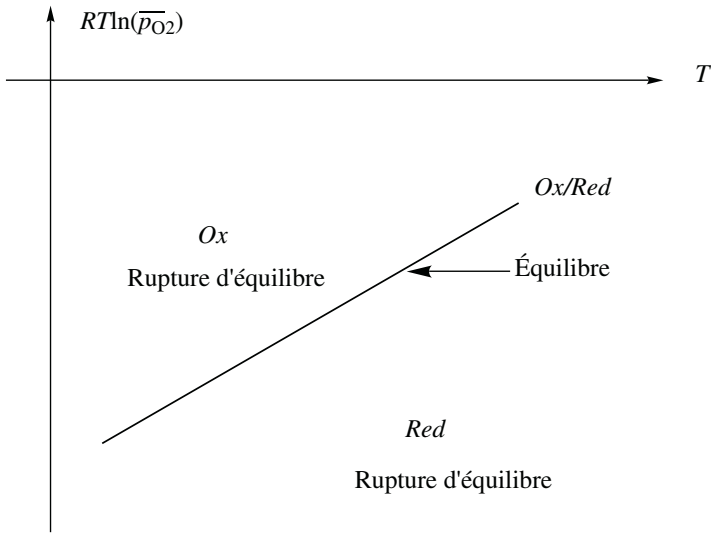


Figure 7.2 – Principe de la partition du plan $(T,\ RT \ln(\overline{p}_{O_2}))$ de part et d'autre d'une droite d'équilibre pour un couple Ox/Red

- si $p_{O_2} > p_{O_2}^{éq}(T)$, c'est-à-dire si le point est au-dessus de la courbe d'équilibre, le système est totalement déplacé vers la formation de l'oxydant. Ce résultat a été obtenu par utilisation de l'affinité chimique et il est possible de lui donner une signification chimique : le milieu est en effet plus oxydant que celui requis pour assurer la coexistence de l'oxydant et du réducteur ;
- si $p_{O_2} < p_{O_2}^{éq}(T)$, c'est le réducteur qui est l'espèce présente.

Ceci permet de faire une partition du plan $(T,\ RT\ln(\overline{p}_{O_2}))$.

⚠ Si la variance de l'équilibre est supérieure à 1, le diagramme doit être interprété différemment : la courbe $\Delta_r G^\circ_T = f(T)$ est une frontière séparant deux domaines, l'un ou l'oxydant prédomine (au-dessous de la courbe), l'autre où c'est le réducteur.

2.3 Partition du plan pour un élément et ses oxydes

Nous avons vu qu'il est désormais possible d'attribuer une espèce chimique à une région du plan (cf. figure 7.2). Quelle démarche devons-nous suivre désormais si nous étudions un élément et ses différentes formes oxygénées (différents oxydes) ? Il faut attribuer une région du plan pour chaque oxyde. Pour illustrer ce point, nous choisirons l'étude de deux exemples.

a) Le carbone

Nous avons étudié au **1.2.** les couples CO/C, CO_2/C et CO_2/CO. Le tracé des droites d'ELLINGHAM conduit au schéma représenté figure 7.3.

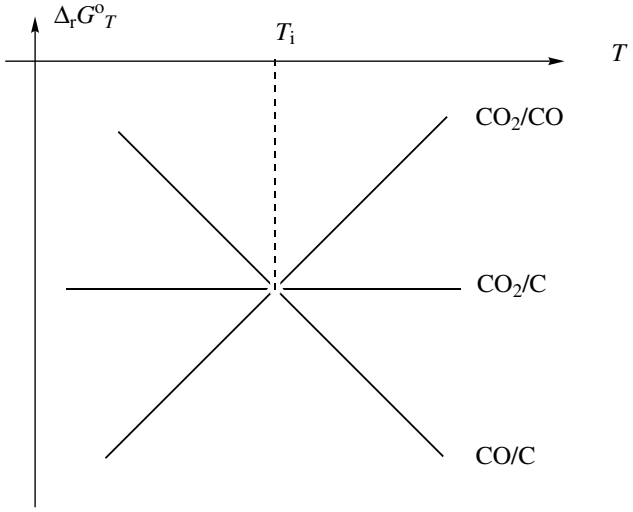


Figure 7.3 – Premier tracé du diagramme d'ELLINGHAM pour l'élément carbone et ses oxydes monoxyde de carbone et dioxyde de carbone

Faire une **partition du plan** consiste à attribuer une **espèce majoritaire** pour un domaine délimité par des segments de droite. Or ici, il y a trois espèces contenant du carbone et de l'oxygène : C, CO et CO_2. Ceci correspond à trois domaines. Il est donc nécessaire de supprimer des segments de droite afin d'obtenir une partition cohérente du plan.

Calculons les coordonnées du point d'intersection des trois droites (cf. figure 7.3).

Soit T_i la température où les trois droites se coupent. Celle-ci vérifie :

$$-221 - 0,1788.T_i = -566 + 0,173.T_i$$

ce qui donne :

$$T_i = \frac{(566 - 221)}{0,173 + 0,1788} = 981 \text{ K}.$$

Il est possible d'obtenir graphiquement la partition correcte : au-dessus d'une droite, c'est la forme oxydée qui est majoritaire, en-dessous, c'est la forme réduite. Dans un domaine donné, une seule espèce doit être majoritaire. Seule la partition donnée à la figure 7.4 donne satisfaction.

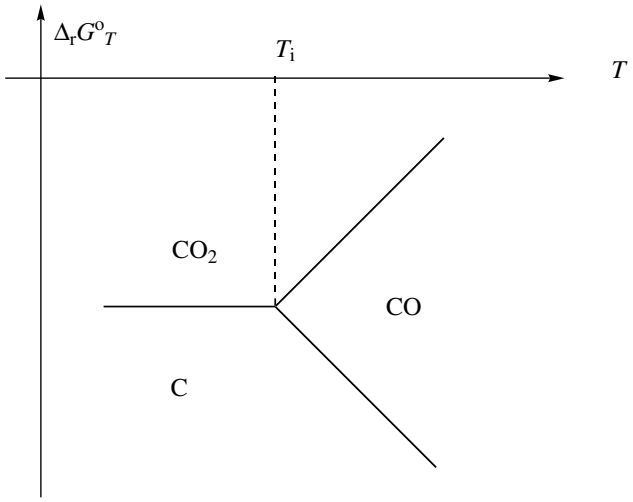


Figure 7.4 – Diagramme d'ELLINGHAM : partition du plan pour l'élément carbone

En appliquant la notion de nombre d'oxydation d'un élément, l'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, le nombre d'oxydation du carbone dans le monoxyde de carbone est +II et +IV dans le dioxyde de carbone. La réaction de BOUDOUARD peut ainsi être interprétée comme une réaction de dismutation dans le sens de formation de carbone et de dioxyde de carbone et comme une réaction de médiamutation dans l'autre sens.

b) Le fer

La littérature fournit les informations suivantes :

Espèces chimiques (solide)	Fe	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	O_2 (g)
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}		$-266,4$	-1119	$-824,6$	
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	27,3	57,5	146,5	87,4	205,2

Considérons les quatre réactions d'oxydation :

$$\begin{aligned}
2\ \text{Fe (s)} + \text{O}_2\ \text{(g)} &= 2\ \text{FeO (s)} && \text{(réaction (1'))}\\
6\ \text{FeO (s)} + \text{O}_2\ \text{(g)} &= 2\ \text{Fe}_3\text{O}_4\ \text{(s)} && \text{(réaction (2'))}\\
\tfrac{3}{2}\ \text{Fe (s)} + \text{O}_2\ \text{(g)} &= \tfrac{1}{2}\ \text{Fe}_3\text{O}_4\ \text{(s)} && \text{(réaction (3'))}\\
4\ \text{Fe}_3\text{O}_4\ \text{(s)} + \text{O}_2\ \text{(g)} &= 6\ \text{Fe}_2\text{O}_3\ \text{(s)} && \text{(réaction (4'))}.
\end{aligned}$$

Le dioxygène est gazeux et tous les autres participants sont solides (la température est inférieure à la température de fusion du fer).

Étude de la réaction (1')

$$\Delta_r H^\circ(1') = 2\Delta_f H^\circ(\text{FeO}) = -532,8\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(1') = 2S^\circ_m(\text{FeO}) - 2S^\circ_m(\text{Fe}) - S^\circ_m(\text{O}_2\ \text{(g)})$$

$$\Delta_r S^\circ(1') = 2(57,5 - 27,3) - 205,2 = -144,8\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

L'expression linéarisée de l'enthalpie libre standard de la réaction (1') est donc :

$$\Delta_r G^\circ(1') = -532,8 + 0,1448.T\ /\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

Étude de la réaction (2')

$$\Delta_r H^\circ(2') = 2\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 6\Delta_f H^\circ(\text{FeO}) = -639,6\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(2') = 2S^\circ_m(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 6S^\circ_m(\text{FeO}) - S^\circ_m(\text{O}_2\ \text{(g)})$$

$$\Delta_r S^\circ(2') = 2.146,5 - 6.57,5 - 205,2 = -257,2\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

L'expression linéarisée de l'enthalpie libre standard de la réaction (2') est donc :

$$\Delta_r G^\circ(2') = -639,6 + 0,2572.T\ /\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

Étude de la réaction (3')

$$\Delta_r H^\circ(3') = \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -559,5\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(3') = \frac{1}{2}S^\circ_m(\text{Fe}_3\text{O}_4) - \frac{3}{2}S^\circ_m(\text{Fe}) - S^\circ_m(\text{O}_2\ \text{(g)})$$

$$\Delta_r S^\circ(3') = \frac{1}{2}.146,5 - \frac{3}{2}.27,3 - 205,2 = -172,9\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

L'expression linéarisée de l'enthalpie libre standard de la réaction (3') est donc :

$$\Delta_r G^\circ(3') = -559,5 + 0,1729.T\ /\ \text{kJ.mol}^{-1}.$$

Étude de la réaction (4')

$$\Delta_r H^\circ(4') = 6\Delta_f H^\circ(Fe_2O_3) - 4\Delta_f H^\circ(Fe_3O_4) = -471,6\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(4') = 6S^\circ_m(Fe_2O_3) - 4S^\circ_m(Fe_3O_4) - S^\circ_m(O_2\ (g))$$

$$\Delta_r S^\circ(4') = 6.87,4 - 4.146,5 - 205,2 = -266,8\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

L'expression linéarisée de l'enthalpie libre standard de la réaction (4') est donc :

$$\Delta_r G^\circ(4') = -471,6 + 0,2668.T\ /\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

Intersection des courbes (1') et (2')

Notons T_i la température du point d'intersection. Celui-ci est défini par :

$$-532,8 + 0,1448.T_i = -639,6 + 0,2572.T_i$$

soit :

$$T_i = \frac{(639,6 - 532,8)}{(0,2572 - 0,1448)} = 950\ \text{K}.$$

Intersection des courbes (2') et (3')

Notons T_i' la température du point d'intersection. Celui-ci est défini par :

$$-639,6 + 0,2572.T_i' = -559,5 + 0,1729.T_i'$$

soit :

$$T_i' = \frac{(639,6 - 559,5)}{(0,2572 - 0,1729)} = 950\ \text{K} \qquad \text{soit} \qquad T_i' = T_i.$$

Les courbes se coupent bien en un même point, ce qui traduit le fait que les réactions (1'), (2') et (3') ne sont pas indépendantes.

Partition du plan pour les espèces Fe, FeO et Fe_3O_4

Une première méthode consiste à éliminer les propositions incohérentes, qui attribueraient une même espèce à des régions disjointes du plan. On commence par tracer les 4 droites d'ELLINGHAM : celles-ci sont représentées au diagramme 7.5 (a). Pour chaque droite, on place au-dessus l'oxydant du couple et le réducteur en dessous. À un domaine du diagramme doit correspondre une espèce chimique stable (et réciproquement). Or il y a ici 4 espèces chimiques prises en compte : Fe, FeO, Fe_3O_4 et

Fe_2O_3 et beaucoup plus de domaines délimités par des segments de droites. L'assignation précédente fait apparaître des incohérences (signalées sur le diagramme) : il est donc nécessaire de supprimer des segments afin d'arriver à une partition cohérente (à une région du diagramme correspond une seul espèce stable), celle indiquée à la figure 7.5 (b).

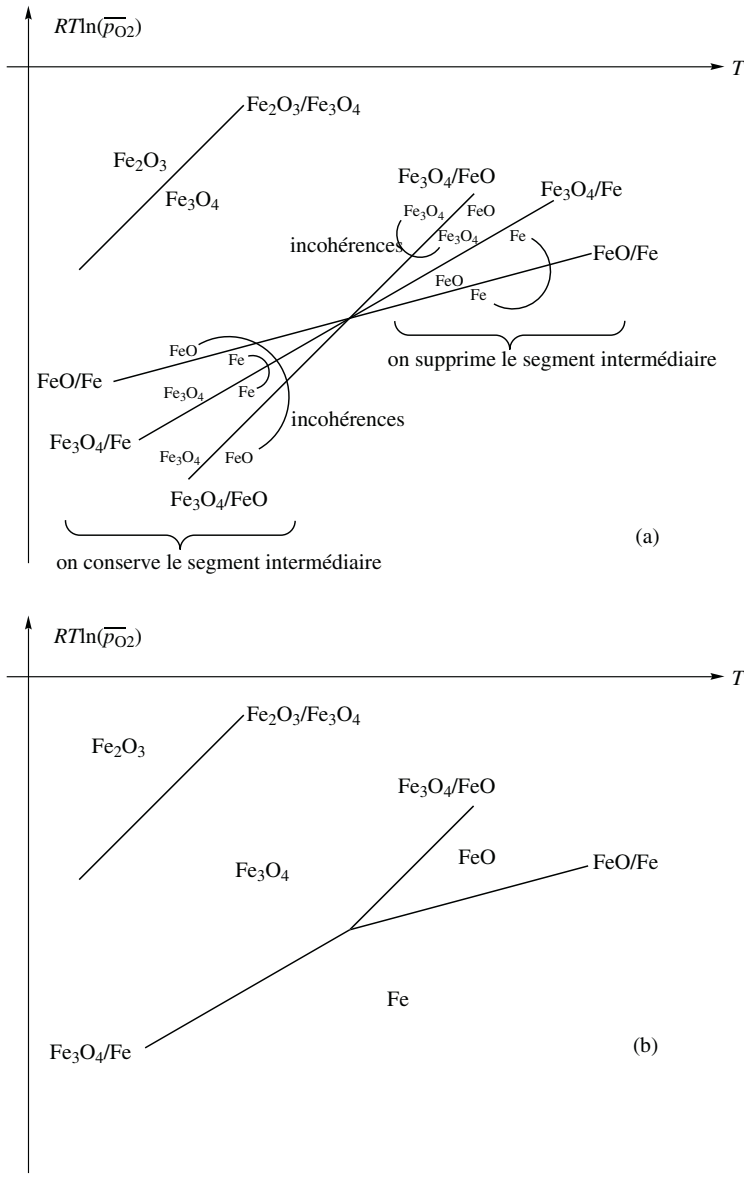


Figure 7.5 – Principe de la partition du plan $(T,\ RT\ln(\overline{p}_{O_2})$ pour le fer et ses oxydes FeO, Fe_3O_4 et Fe_2O_3

Pour des températures inférieures à T_i, la courbe (1') assigne la partie au-dessus de la courbe correspondante pour le domaine de FeO, tandis que c'est la région en-dessous de la droite (3') qui représenterait le domaine de stabilité de FeO. Ces deux domaines sont disjoints et en conséquence les droites (1') et (3') n'ont pas de signification pour $T < T_i$. En revanche, pour des températures supérieures à T_i, le domaine compris entre les droites (1') et (3') correspond au domaine de stabilité de FeO.
Une seconde méthode est l'étude des réactions entre phases solides, c'est-à-dire entre les espèces Fe, FeO et Fe_3O_4.
Soit la réaction (5') :

$$4\,FeO \quad = \quad Fe \quad + \quad Fe_3O_4$$

$$\Delta_r H^\circ(5') \;=\; \Delta_f H^\circ(Fe_3O_4) \;-\; 4\Delta_f H^\circ(FeO) \;= -53{,}4\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(5') \;=\; S^\circ_m(Fe_3O_4) \;+\; S^\circ_m(Fe) \;-\; 4S^\circ_m(FeO)$$

$$\Delta_r S^\circ(5') \;=\; 146{,}5 \;+\; 27{,}3 \;-\; 4.57{,}5 \;= -56{,}2\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

L'expression linéarisée de l'enthalpie libre standard de la réaction (5') est donc :

$$\Delta_r G^\circ(5') \;=\; -\,53{,}4 \;+\; 0{,}0562.T \;/\; \text{kJ·mol}^{-1}.$$

Soit T_i'' la température d'inversion de cet équilibre, c'est-à-dire la température pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction est nulle :

$$T_i'' \;=\; \frac{53{,}4}{0{,}0562} \;= 950\ \text{K}.$$

Il s'agit bien du point d'intersection des courbes (1'), (2') et (3') : $T_i'' = T_i$. En négligeant comme d'habitude l'effet de la pression sur les propriétés thermodynamiques des phases condensées, l'activité de chaque phase solide pure est égale à 1. Donc, dans ce cadre, la constante prend une valeur unique : 1 et l'équilibre n'existe qu'à la température T_i. Remarquons que l'existence de phases pures impose pour chaque participant à la réaction :

$$\mu_i \;=\; \mu_i^\circ$$

et donc l'affinité chimique $\mathscr{A}$ prend une valeur constante à température fixée :

$$\mathscr{A} \;=\; -\,\Delta_r G \;=\; -\,\Delta_r G^\circ \;=\; -\,53{,}4 \;+\; 0{,}0562.T \;/\; \text{kJ·mol}^{-1}$$

- si $T > T_i$, $\mathscr{A} < 0$ et le système est déplacé dans le sens $\longleftarrow$, et FeO est stable pour des températures supérieures à T_i ;
- si $T < T_i$, $\mathscr{A} > 0$ et le système est déplacé dans le sens $\longrightarrow$: FeO n'est pas stable pour des températures inférieures à T_i.

c) Généralisation à d'autres éléments et leurs oxydes

Considérons trois couples oxydant/réducteur, A/B, B/C et A/C pour un élément donné. Les différents cas de figure suivants sont possibles.

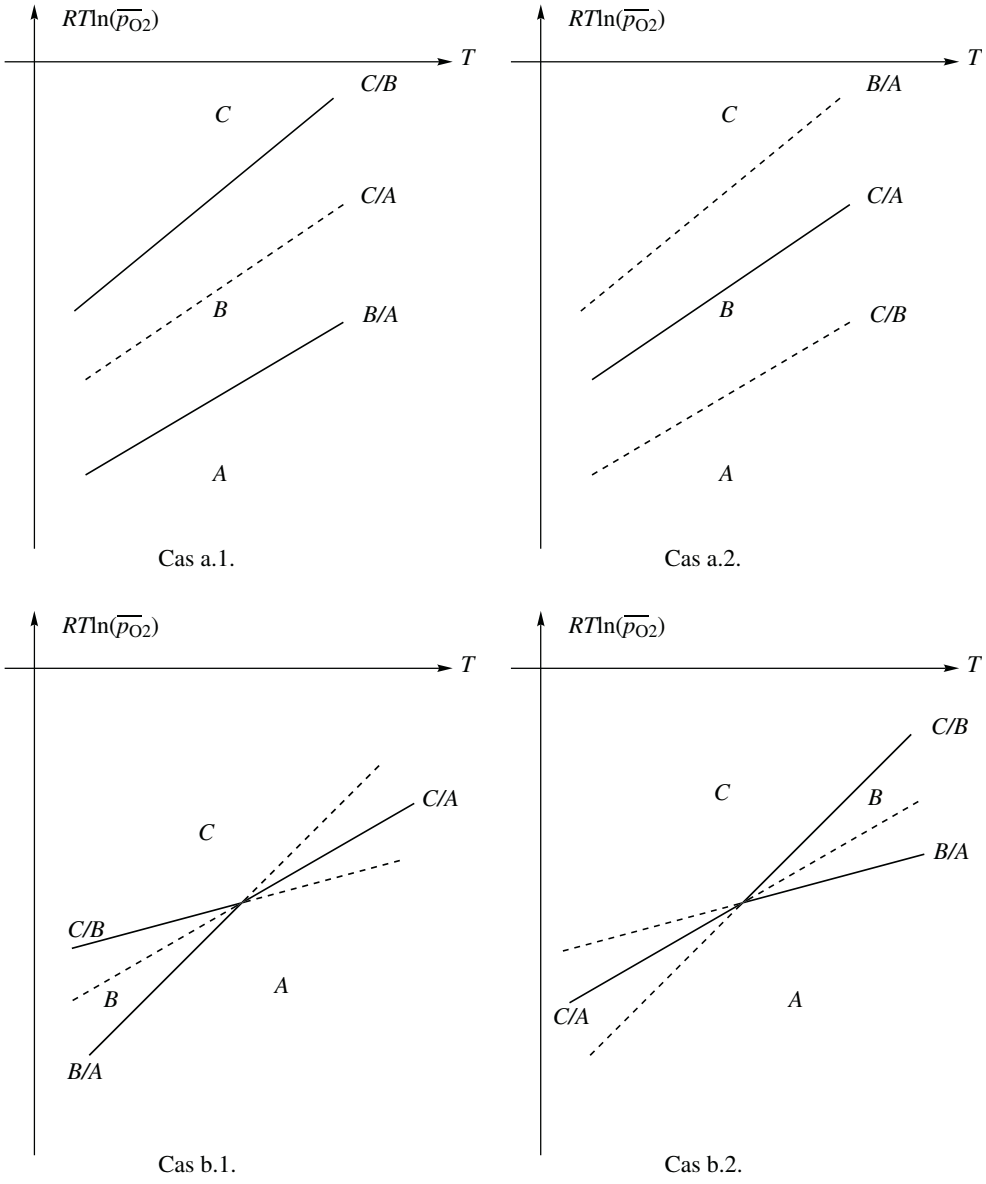


Figure 7.6 – Diagrammes d'ELLINGHAM possibles pour 3 espèces A, B et C d'un même élément

Une première situation correspond à l'absence d'intersection entre les trois droites. Deux possiblités sont envisageables :

1) Les trois droites représentatives ne se coupent pas.
   Dans le cas a.1. (voir figure 7.6), il existe trois domaines disjoints correspondant aux domaines de stabilité des différentes espèces. Tous peuvent exister si on choisit correctement la température et la pression en dioxygène. C'est le cas du cuivre (*A*), de l'oxyde de cuivre(I) Cu_2O (*B*) et de l'oxyde de cuivre(II) CuO (*C*). Cette situation est représentée figure 7.6 (a.1).
   Dans le cas a.2., il n'existe pas de domaine de stabilité pour l'oxyde *B* : celui-ci n'est pas stable (figure 7.6 (b)) ;
2) Les trois droites se coupent.
   Dans le cas b.1., l'oxyde *B* est stable aux températures inférieures à la température où se croisent les droites.
   Dans le cas b.2., l'oxyde *B* est stable aux températures supérieures à la température où se croisent les droites.

2.4 Structure générale des diagrammes d'ELLINGHAM

a) Stabilités des oxydes

Pour les oxydes, on trouve, dans le bas du diagramme, les métaux les plus réducteurs, ceux qui donnent les oxydes les plus stables :

$$CaO/Ca \qquad MgO/Mg \qquad Al_2O_3/Al$$

Au milieu du diagramme se trouvent les alcalins et les métaux de transition :

$$MnO/Mn \qquad V_2O_3/V \qquad ZnO/Zn \qquad \text{le fer et ses oxydes}$$

Dans le haut du diagramme se trouvent les métaux difficilement oxydables (métaux nobles dont les oxydes sont peu stables) :

$$HgO/Hg \qquad Ag_2O/Ag \qquad PtO/Pt$$

b) Généralisation à d'autres réactions

Nous avons présenté à la figure 7.1 le diagramme d'ELLINGHAM pour le réactif O_2 et la formation des oxydes. Cette idée peut se généraliser à d'autres réactifs : le dichlore (formation de chlorures) (figure 7.7), le soufre (formation de sulfures sur la figure 7.8), etc.

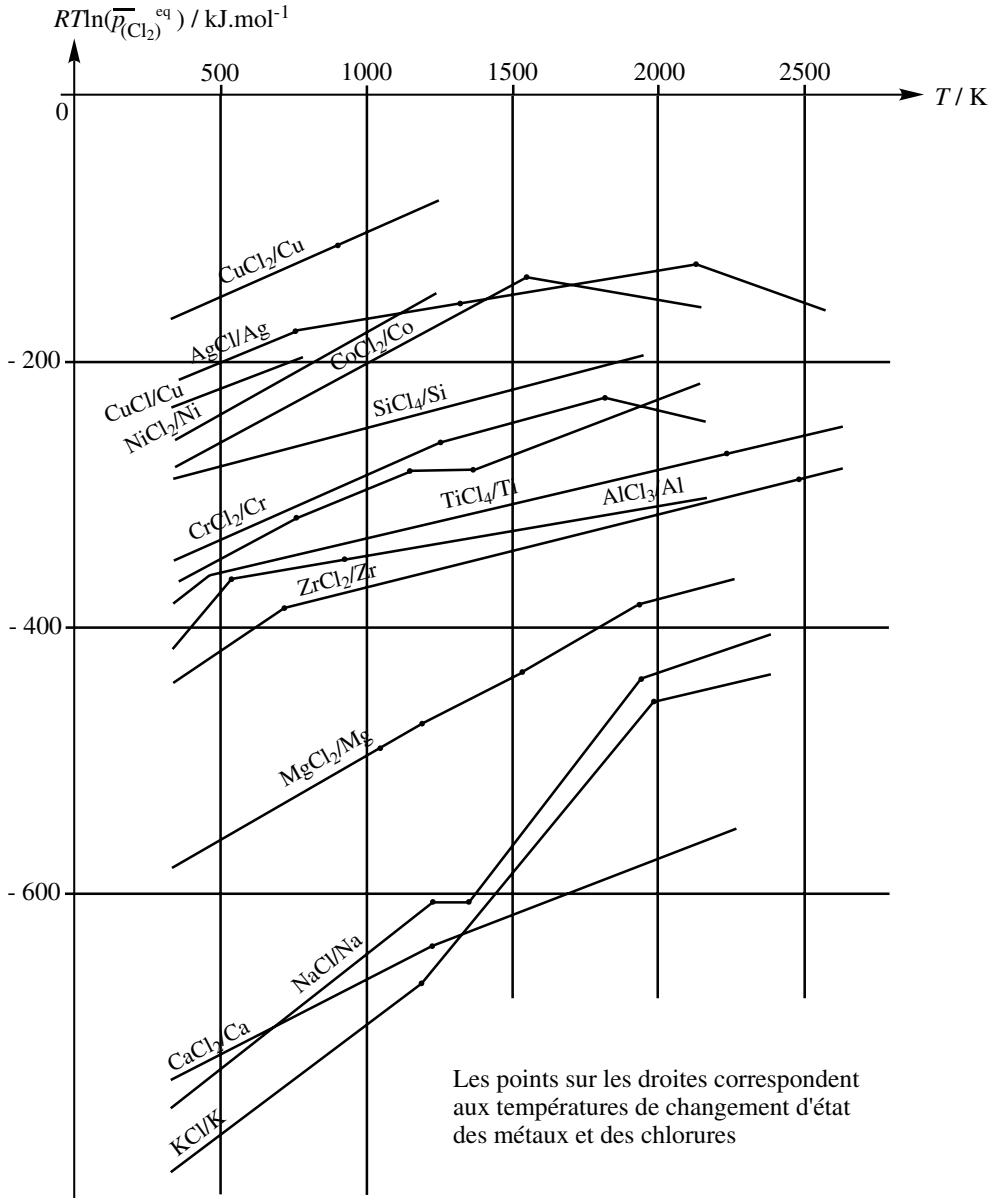


Figure 7.7 – Diagramme d'ELLINGHAM pour la formation des chlorures

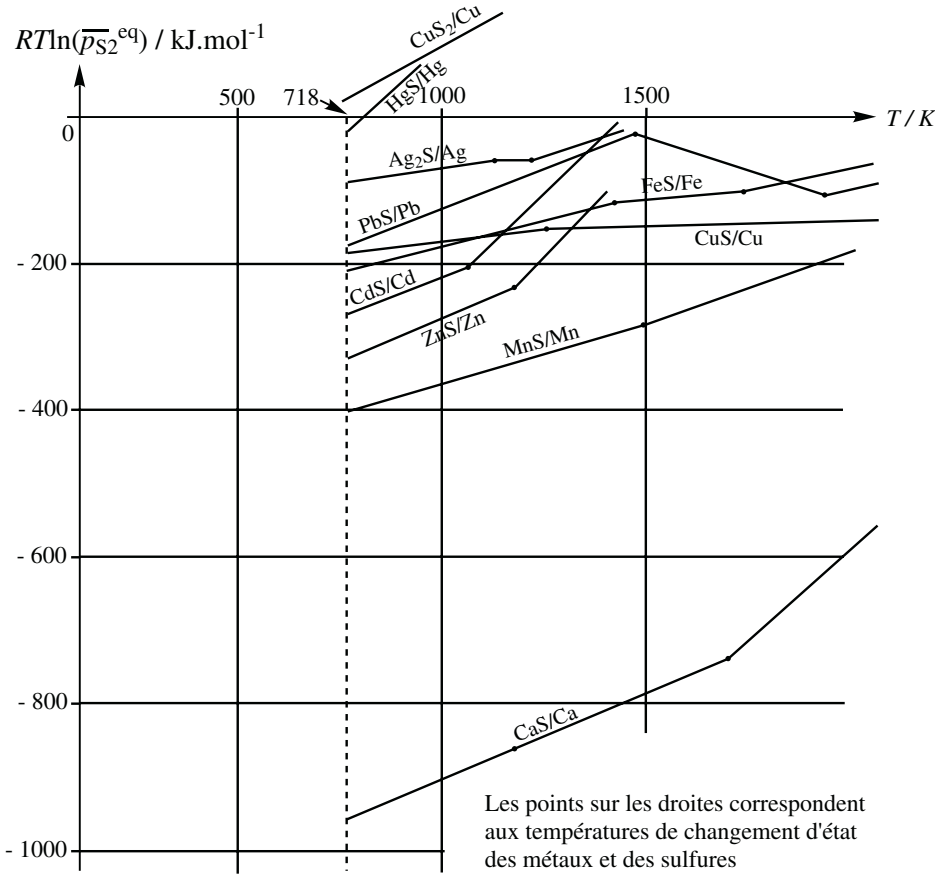


Figure 7.8 – Diagramme d'ELLINGHAM pour la formation des sulfures

3 Utilisation du diagramme pour la prévision des conditions de réduction d'un oxyde

3.1 Cas de réaction entre solides

Considérons la réduction d'un oxyde solide par un métal solide mettant en jeu deux couples : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2.

Appliquons la règle des phases de GIBBS :

$$c = 4, \quad v = (4 - 1) + 2 - 4 = 1.$$

La pression est choisie à $p = p^\circ = 1$ bar.
Donc la coexistence des quatre espèces solides est observée à une seule température (lorsque la pression est fixée), notée $T_{éq}$. En dehors de cette température, l'équilibre

n'existe plus et le système est totalement déplacé vers la gauche ou vers la droite. La partition du plan permet de préciser la nature des phases solides présentes. La situation est représentée figure 7.9

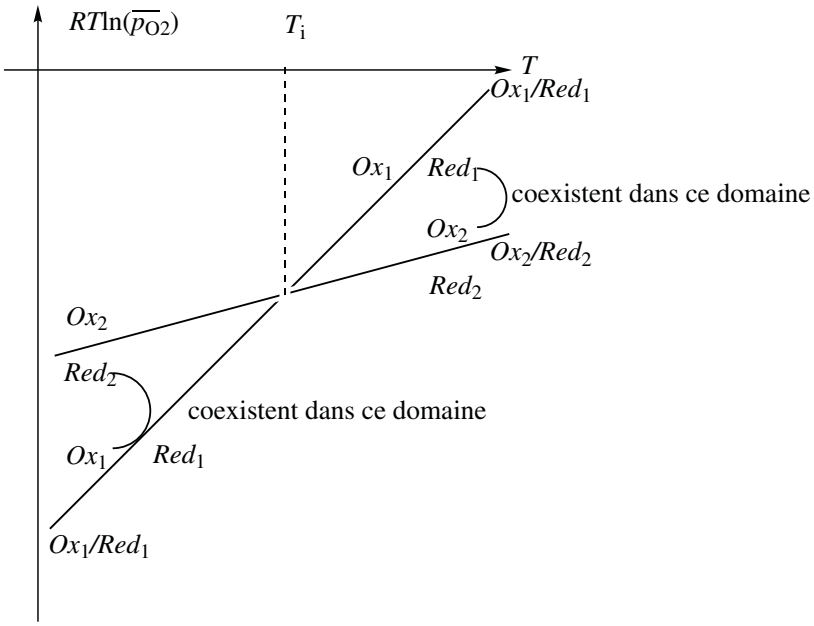


Figure 7.9 – Recherche des conditions opératoires pour obtenir la réduction d'un oxyde (1) par un réducteur (2)

- pour $T < T_i$, Ox_1 et Red_2 coexistent ;
- pour $T > T_i$, Ox_2 et Red_1 coexistent ;
- pour $T = T_i$, les quatre espèces chimiques coexistent.

Il est possible de retrouver ce résultat à partir de l'étude de l'affinité chimique de la réaction entre Ox_1 et Red_2.

$$\alpha_1\ Ox_1 \quad + \quad \beta_2\ Red_2 \quad = \quad \alpha_2\ Ox_2 \quad + \quad \beta_1\ Red_1$$

$$\beta_1\ Red_1 \quad + \quad O_2\ (g) \quad = \quad \alpha_1\ Ox_1 \qquad \Delta_r G_T^\circ(1)$$

$$\beta_2\ Red_2 \quad + \quad O_2\ (g) \quad = \quad \alpha_2\ Ox_2 \qquad \Delta_r G_T^\circ(2).$$

Nous en déduisons pour l'enthalpie libre standard de la réaction de réduction :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r G_T^\circ(2) - \Delta_r G_T^\circ(1).$$

Or, l'affinité chimique, opposée de l'enthalpie libre de réaction, s'identifie ici à l'opposé de l'enthalpie libre standard de réaction car tous les participants sont purs dans

leur phase.
Nous avons donc :

$$\mathscr{A} = \mathscr{A}^\circ = \Delta_r G_T^\circ(1) - \Delta_r G_T^\circ(2)$$

et donc :

$$\mathscr{A} > 0 \Rightarrow \Delta_r G_T^\circ(1) > \Delta_r G_T^\circ(2).$$

Ainsi, pour avoir Red_1 stable (en présence de Ox_2), la courbe (1) doit être au-dessus de la courbe (2), soit, dans le cas particulier tracé ici, pour $T > T_i$. Les conclusions obtenues ici n'ont pas une importance pratique considérable car les réactions entre solides posent des problèmes de mise en œuvre, en particulier pour des raisons cinétiques (ces réactions sont en général assez lentes).
Dans ce qui suit, nous étudierons, dans le cas des oxydes de fer, la réduction par un réactif gazeux, choix industriel beaucoup plus fréquent.

3.2 L'exemple de la réduction des oxydes de fer

a) Application de la règle des phases

Le réducteur utilisé dans l'industrie est le monoxyde de carbone gazeux. L'oxydant conjugué est le dioxyde de carbone. Comme le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO_2 appartiennent à la même phase, la variance des équilibres de réduction d'un solide pur en un autre solide pur est :

$$v = (4 - 1) + 2 - 3 = 2.$$

Il faut donc une description plus précise des réactions pour bien choisir les conditions de réduction.

b) Réactions à étudier

Il faut envisager les réactions :

$$\begin{aligned}
2\,CO\,(g) + O_2\,(g) &= 2\,CO_2\,(g)\\
2\,Fe + O_2\,(g) &= 2\,FeO\\
6\,FeO + O_2\,(g) &= 2\,Fe_3O_4\\
\frac{3}{2}\,Fe + O_2\,(g) &= \frac{1}{2}\,Fe_3O_4\\
4\,Fe_3O_4 + O_2\,(g) &= 6\,Fe_2O_3.
\end{aligned}$$

Le fer et ses oxydes sont supposés solides. Les réactions de réduction étudiées sont donc :

$$2\,FeO + 2\,CO\,(g) = 2\,Fe + 2\,CO_2\,(g) \qquad \text{(réaction (a))}$$

$$2\,Fe_3O_4 \;+\; 2\,CO\,(g) \;=\; 6\,FeO \;+\; 2\,CO_2\,(g) \qquad \text{(réaction (b))}$$

$$\frac{1}{2}\,Fe_3O_4 \;+\; 2\,CO\,(g) \;=\; \frac{3}{2}\,Fe \;+\; 2\,CO_2\,(g) \qquad \text{(réaction (c))}$$

$$6\,Fe_2O_3 \;+\; 2\,CO\,(g) \;=\; 4\,Fe_3O_4 \;+\; 2\,CO_2\,(g) \qquad \text{(réaction (d))}$$

c) Expressions des enthalpies libres standard de réaction

Les grandeurs sont calculées pour des températures inférieures à la température de fusion du fer (et donc des autres solides). À l'exception du dioxygène qui est gazeux, les autres participants sont solides.
En utilisant les données numériques indiquées au **1.2.** et au **2.3.b).**, nous avons :

$$\Delta_r G_T^\circ(a) \;=\; \Delta_r G_T^\circ(2) \;-\; \Delta_r G_T^\circ(1') \;=\; -\,33{,}2 \;+\; 0{,}0282.T \;/\; \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_T^\circ(b) \;=\; \Delta_r G_T^\circ(2) \;-\; \Delta_r G_T^\circ(2') \;=\; 73{,}6 \;-\; 0{,}0842.T \;/\; \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_T^\circ(c) \;=\; \Delta_r G_T^\circ(2) \;-\; \Delta_r G_T^\circ(3') \;=\; -\,6{,}5 \;+\; 10^{-4}.T \;/\; \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_T^\circ(d) \;=\; \Delta_r G_T^\circ(2) \;-\; \Delta_r G_T^\circ(4') \;=\; -\,94{,}4 \;-\; 0{,}0938.T \;/\; \text{kJ·mol}^{-1}$$

d) Tracé du diagramme $\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Pour chaque réaction, la constante d'équilibre standard s'exprime en fonction des pressions partielles d'équilibre :

$$K_T^\circ \;=\; \left(\frac{p_{CO_2}^{éq}}{p_{CO}^{éq}}\right)^2$$

et donc, en utilisant la relation entre constante d'équilibre standard et enthalpie libre standard de réaction :

$$\ln\left(\frac{p_{CO_2}^{éq}}{p_{CO}^{éq}}\right) \;=\; \frac{-\,\Delta_r G_T^\circ}{2RT}.$$

Nous obtenons donc l'équation de quatre droites :

$$\ln\left(\frac{p_{CO_2}^{éq}}{p_{CO}^{éq}}\right)_a \;=\; \frac{1996}{T} \;-\; 1{,}696$$

$$\ln\left(\frac{p_{CO_2}^{éq}}{p_{CO}^{éq}}\right)_b \;=\; -\,\frac{4426}{T} \;+\; 5{,}064$$

$$\ln\left(\frac{p_{CO_2}^{éq}}{p_{CO}^{éq}}\right)_c \;=\; \frac{390{,}9}{T} \;-\; 0{,}006$$

$$\ln\left(\frac{p^{\text{éq}}_{\text{CO}_2}}{p^{\text{éq}}_{\text{CO}}}\right)_d = \frac{5677}{T} + 5{,}641.$$

Trois de ces droites se coupent à la température T_i et ici encore, comme pour les diagrammes d'ELLINGHAM, il est possible d'assigner une espèce chimique stable en une région du plan c'est-à-dire quand la température et le rapport $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$ sont délibérément choisis par l'opérateur.
Les courbes (a), (b) et (c) sont représentées à la figure 7.10.

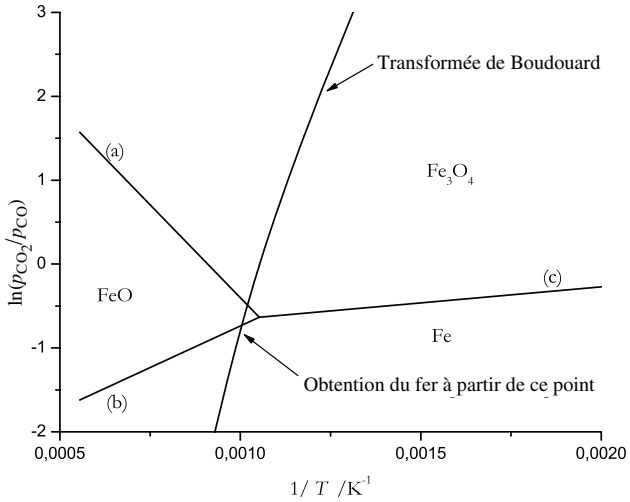


Figure 7.10 – Recherche des conditions opératoires pour obtenir la réduction des oxydes de fer en fer métallique par le mélange monoxyde de carbone/dioxyde de carbone fixé par l'équilibre de BOUDOUARD

e) Étude du rapport $\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right)_{\text{Boud.}}$ imposé par l'équilibre de BOUDOUARD

L'équilibre de BOUDOUARD est l'équilibre qui existe entre le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et le carbone graphite solide :

$$\text{C (graphite)} + \text{CO}_2\text{ (g)} = 2\text{ CO (g)} \qquad \text{équilibre (e)}$$

$$\Delta_r G^\circ_T(\text{e}) = \frac{\Delta_r G^\circ_T(1) - \Delta_r G^\circ_T(2)}{2} = 172{,}5 - 0{,}1759.T \ / \ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

Notre objectif est de calculer le rapport $\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right)_{\text{Boud.}}$ existant lorsque l'équilibre existe. La constante standard de l'équilibre de BOUDOUARD s'écrit :

$$K^\circ_T(\text{Boud.}) = \frac{(\overline{p_{\text{CO}}}^{\text{éq}})^2}{(\overline{p_{\text{CO}_2}}^{\text{éq}})}.$$

Soit p la pression totale. Nous avons :

$$p = p_{CO} + p_{CO_2}.$$

Donc, à température et pression fixées, la pression de monoxyde de carbone est donnée par la résolution de l'équation :

$$K_T^\circ(\text{Boud.}) = \frac{(\overline{p_{CO}}^{\,eq})^2}{(\overline{p} - \overline{p_{CO}}^{\,eq})}$$

c'est-à-dire :

$$\overline{p_{CO}}^{\,eq} = \frac{1}{2}\left(- K_T^\circ + \sqrt{(K_T^\circ)^2 + 4K_T^\circ \overline{p}}\right)$$

et la pression en dioxyde de carbone est donnée par :

$$p_{CO_2}^{eq} = p - p_{CO}^{eq}.$$

L'expression numérique de la constante standard de l'équilibre de BOUDOUARD est :

$$K_T^\circ(\text{Boud.}) = \exp\left(21,15 - \frac{20748}{T}\right).$$

Application numérique pour $p = 1$ bar.
Pour chaque température du tableau ci-dessous a été calculée, la constante d'équilibre, puis la pression d'équilibre du monoxyde de carbone, puis celle du dioxyde de carbone, le rapport des pressions et enfin le logarithme népérien de ce rapport.

Température / K	700	750	800	850	900	950	1000
$\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)_{Boud.}$	4,238	3,2288	2,3468	1,5319	0,7598	$-0,0021$	$-0,7795$

Le tracé de la courbe $\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)_{Boud.}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est appelée **transformée de BOUDOUARD** et permet de mettre en relation, à une température et une pression donnée, l'oxyde de fer (ou le fer) stable en présence du couple dioxyde de carbone/monoxyde de carbone avec du graphite : la courbe qui traduit l'équilibre de BOUDOUARD traverse un **domaine de stabilité** pour l'élément fer où seul l'oxyde FeO ou le fer Fe est stable. Remarquons que cette courbe dépend de la pression totale dans le milieu et est tracée ici pour une pression totale de 1 bar.
Cette étude permet, en reportant la transformée de BOUDOUARD sur le diagramme construit au **3.2.d.**, de déterminer la valeur minimale de température à atteindre pour

observer la formation de fer métallique. Une température d'environ 1000 K est nécessaire. Néanmoins, dans un **haut-fourneau**, réacteur industriel où le fer est élaboré, la pression est supérieure à la pression atmosphérique, et donc défavorise la réduction et nécessite une température supérieure. D'autre part, pour des raisons pratiques évidentes, le fait d'obtenir du fer liquide au terme de l'opération de réduction permet de récupérer le produit de réduction par gravité, en bas du réacteur.
Dans le haut-fourneau sont introduits les réactifs (couches alternées d'oxydes de fer et de coke, anthracite dégazé). De l'air ou de l'oxygène chauffé sont injectés par le bas du réacteur. Les différents paramètres (par exemple, le débit gazeux) sont ajustés de façon que la combustion du graphite conduise au monoxyde de carbone et que la température soit ajustée à une valeur supérieure à la température de fusion du fer. Dans ces conditions, un liquide s'écoule par le bas du réacteur : il s'agit de **fonte**, **alliage fer-carbone** et non de fer pur (le problème de la formation d'alliage métal/carbone est fréquent lorsque le carbone est présent lors de la réduction).

Aspects industriels de l'élaboration du zinc

L'exploitation industrielle du zinc a commencé en Angleterre en 1740 ; actuellement, la production annuelle mondiale de zinc est d'environ 8 millions de tonnes. Il est utilisé dans l'industrie pour la protection des aciers (zincage), l'obtention d'alliages cuivreux (laitons) et la fabrication de tôles (toitures). Les minerais de zinc se trouvent dans la nature sous deux formes principales : les sulfures (blende et wurtzite) et les oxydes. Les cinq principaux pays producteurs sont la Chine, le Canada, le Japon, la Russie et l'Espagne. Dans les minerais, le zinc est très souvent associé à du plomb et à du cadmium ainsi qu'à du fer, du cuivre, du bismuth, de l'antimoine, de l'arsenic, du germanium et de l'indium. Les minerais de zinc sont la principale source de germanium et d'indium, éléments utilisés dans la fabrication de semi-conducteurs.
La pyrométallurgie est la voie d'obtention du zinc utilisée pour les minerais riches en plomb et en autres impuretés métalliques valorisables. L'oxyde de zinc est réduit en présence de carbone à haute température (procédé Imperial Smelting). La première étape de la pyrométallurgie du zinc est le grillage des minerais : les sulfures sont transformés en oxyde par un grillage en présence d'air. L'anhydride sulfureux (SO_2) dégagé est utilisé pour la production d'acide sulfurique (2 tonnes de H_2SO_4 par tonne de zinc produite). La réaction est effectuée à une température voisine de 1000 – 1200 °C afin d'une part de limiter la teneur en soufre résiduel des oxydes obtenus (moins de 0,5 %) et d'autre part pour permettre la volatilisation d'une grande partie du cadmium contenu dans le minerai.

a) Grillage de la blende

$$ZnS\ (s) \quad + \quad \frac{3}{2}\ O_2 \quad = \quad ZnO\ (s) \quad + \quad SO_2\ (g).$$

Des réactions parasites sont susceptibles de se produire, principalement la formation de sulfate selon des réactions qui ont lieu à 500 / 600 °C :

$$ZnO\ (s) \quad + \quad SO_2\ (g) \quad + \quad \frac{1}{2}\ O_2\ (g) \quad = \quad ZnSO_4\ (s)$$

$$ZnS\ (s) \quad + \quad 2\ O_2\ (g) \quad = \quad ZnSO_4\ (s).$$

Le sulfate formé est décomposé vers 900 °C en ZnO et SO_2. L'oxyde de zinc obtenu (la calcine) est ensuite réduit soit par voie thermique (10 % de la production), soit par voie électrochimique (90 % de la production).

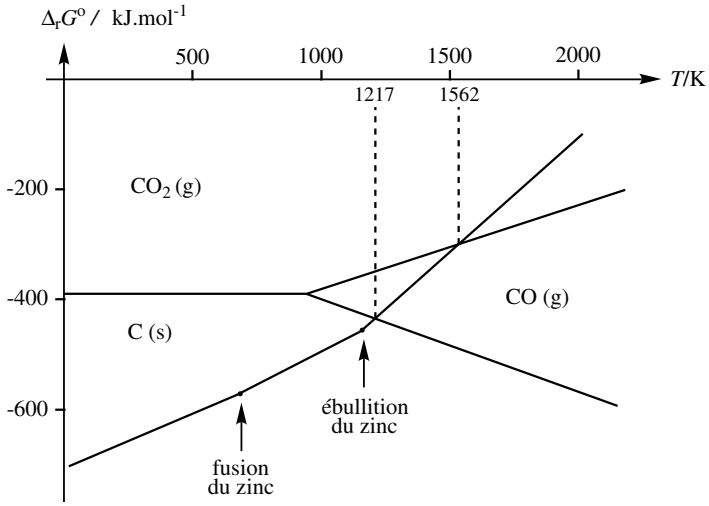


Figure 7.11 – Diagramme d'ELLINGHAM du zinc et du carbone

b) Réduction de la calcine : dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, les équations correspondant au zinc sont :

$$2\ Zn\ (\ell) \quad + \quad O_2\ (g) \quad = \quad 2\ ZnO\ (s)$$
$$\Delta_r G^\circ \ = \ -\ 714\,400 \ + \ 220,3.T \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ pour } T \ < \ 1\,180 \text{ K}$$
$$2\ Zn\ (g) \quad + \quad O_2\ (g) \quad = \quad 2\ ZnO\ (s)$$
$$\Delta_r G^\circ \ = \ -\ 944\,000 \ + \ 414,9.T \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ pour } T \ > \ 1\,180 \text{ K}$$

La superposition des diagrammes d'ELLINGHAM du zinc et du carbone (cf cours) indique l'existence de deux points d'intersection, un à $T = 1217$ K, l'autre à $T = 1562$ K. Deux réducteurs peuvent ainsi être utilisés :

- le carbone du couple CO/C si $T > 1217$ K ;
- le monoxyde de carbone du couple CO_2/CO si $T > 1562$ K.

Dans les deux cas, le zinc est obtenu à l'état gazeux. Dans le procédé du haut fourneau (procédé en continu), le four est alimenté par le gueulard en minerai grillé, coke et produits fondants. L'air est injecté à la base du four, à la température de 700 - 750°C, et provoque la combustion du carbone avec production de monoxyde de carbone. Cette réaction est exothermique et permet aux réactions endothermiques de réduction de se produire.

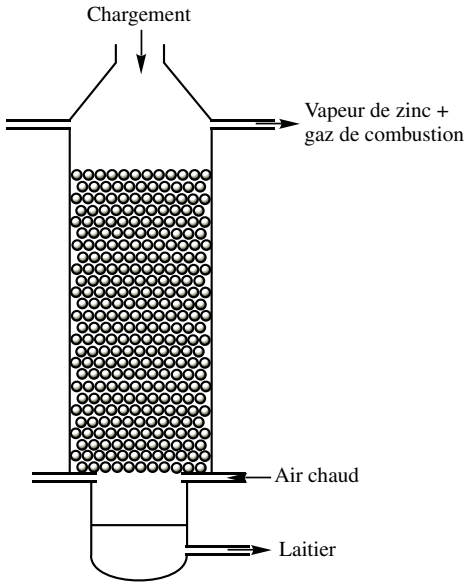


Figure 7.12 – Représentation schématique d'un haut fourneau pour l'élaboration du zinc

On recueille deux types de produits :

- en bas du haut fourneau le laitier contenant le fondant et la gangue ainsi que le plomb liquide ;
- en haut, un mélange gazeux vers 1000 °C contenant le zinc ainsi que du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone.

Les gaz contenant les vapeurs de zinc sont dirigés dans deux condenseurs, où ils sont refroidis par une pluie de plomb à 450 °C.

Cette opération a pour but d'éviter que les vapeurs de zinc réagissent avec le dioxyde de carbone présent pour former l'oxyde de zinc (voir le diagramme d'ELLINGHAM). Le zinc condensé forme avec le plomb un alliage qui est envoyé dans un système de refroidissement où il se sépare en deux phases, l'une riche en plomb est recyclée dans le condenseur, l'autre riche en zinc contenant de 1,50 à 2 % de plomb. Ce zinc impur est raffiné par distillation fractionnée avant son utilisation. On obtient du zinc pur à 99,99 %.

EXERCICES

7.1 Pyrométallurgie du zinc (Centrale-Supélec TSI 2006) (★)

1. Dans le cadre de quelles approximations construit-on un diagramme d'ELLINGHAM ?

Données : pour le couple ZnO(s)/Zn(s) et l'équation de réaction :

$$\text{Zn (s)} \quad + \quad \frac{1}{2}\,\text{O}_2\,\text{(g)} \qquad = \qquad \text{ZnO (s)} \qquad (1)$$

$\Delta_r G_1^\circ$ (en J·mol^{-1}) $= -348,3 \times 10^3 + 100,5.T$ où T est la température en K.

$T_{\text{fusion}}(\text{Zn}) = 693$ K ; $\Delta_{\text{fusion}}H^\circ$ (Zn) $= 6,7$ kJ·mol^{-1} ; $T_{\text{vaporisation}}$ (Zn) $= 1180$ K ;

$\Delta_{\text{vaporisation}}H^\circ$ (Zn) $= 114,8$ kJ·mol^{-1} ; $T_{\text{fusion}}(\text{ZnO}) = 2248$ K.

2. Construire le diagramme d'ELLINGHAM du zinc pour : 273 K $< T <$ 1773 K ; on établira précisément les équations ; une représentation schématique du diagramme lui-même suffit.

On admettra des équations-bilans faisant figurer le dioxygène avec un coefficient stœchiométrique égal à -1.

Utilisation du carbone.

Pour le couple CO/C et l'équation de réaction :

$$\text{C (s)} \quad + \quad \frac{1}{2}\,\text{O}_2\,\text{(g)} \qquad = \qquad \text{CO (g)} \qquad (2)$$

on donne : $\Delta_r G_2^\circ$ (en J·mol^{-1}) $= -110,5 \times 10^3 - 89,5.T$ où T est la température en kelvin.

3. Écrire l'équation de la réaction de réduction de l'oxyde de zinc par le carbone.

4. Déterminer la température d'inversion de cette réaction. Dans quel domaine de température la réaction sera-t-elle thermodynamiquement favorisée ? On admettra qu'une réaction est favorisée lorsque la constante d'équilibre est supérieure à 1.

7.2 Oxydation par le chlorure d'hydrogène (★)

Un courant de chlorure d'hydrogène passe au-dessus de cuivre métallique à la température de 1000 K en l'absence de toute autre espèce chimique présente en phase gazeuse. La pression totale est fixée à un bar.

1. Écrire la réaction d'oxydation du cuivre solide en chlorure de cuivre(I) CuCl solide par le dichlore gazeux.

2. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction précédente en fonction de la température, dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

3. À l'aide des données thermodynamiques, établir la valeur numérique de la pression de corrosion en dichlore à la température T.

Application numérique à $T = 1000$ K.

4. Écrire la réaction de dissociation du chlorure d'hydrogène en dihydrogène et en dichlore. Calculer la pression en dichlore existant par la dissociation du chlorure d'hydrogène. Comparer cette valeur à la pression de corrosion calculée au **3.** et conclure quant à la corrosion du cuivre par le courant de chlorure d'hydrogène gazeux.

Espèces chimiques	Cu (s)	CuCl (s)	Cl_2 (g)	H_2 (g)	HCl (g)
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}		$-137,3$			$-92,3$
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	33,2	86,2	223,0	130,6	186,8

7.3 Aluminothermie (d'après Mines-Ponts PC 98) (★★)

Cet exercice étudie la réduction de l'oxyde de chrome(III) par l'aluminium métal. Cette étape constitue l'étape-clé de la métallurgie du chrome.

Si MOISSAN en 1893 mit au point la réduction de l'oxyde de chrome par le carbone, c'est GOLDSCHMIDT qui découvrit l'aluminothermie qui, seule, permettait de préparer de grandes quantités de chrome pur. Nous étudions avec les moyens actuels la thermodynamique de cette réaction. Les couples oxydant-réducteur engagés ici sont notés Cr_2O_3 / Cr et Al_2O_3 / Al.

1. Écrire les équations-bilans donnant la réaction de formation de chaque oxyde avec la convention choisie. L'allure du diagramme d'ELLINGHAM relatif à ces deux couples est indiquée figure 7.13.

2. Aux points *A*, *B* et *C* on observe un faible changement de coefficient directeur. À quel phénomène physique correspond chacun de ces points ? Donner le sens de variation du coefficient directeur, lorsque T augmente, pour le point *B* grâce à un raisonnement qualitatif que l'on exposera clairement.

3. Calculer la valeur numérique du coefficient directeur du segment *NB*, puis celui du segment *BC*. On précise qu'à l'état liquide ou solide les espèces Al, Al_2O_3, Cr et Cr_2O_3 sont totalement non miscibles.

4. Écrire l'équation-bilan de la réduction d'une mole de Cr_2O_3, oxyde de chrome (III) par l'aluminium à 300 K. Utiliser le diagramme pour déterminer la possibilité thermodynamique de la réduction et conclure sur l'évolution du système lorsqu'on part des espèces Cr_2O_3 et Al.

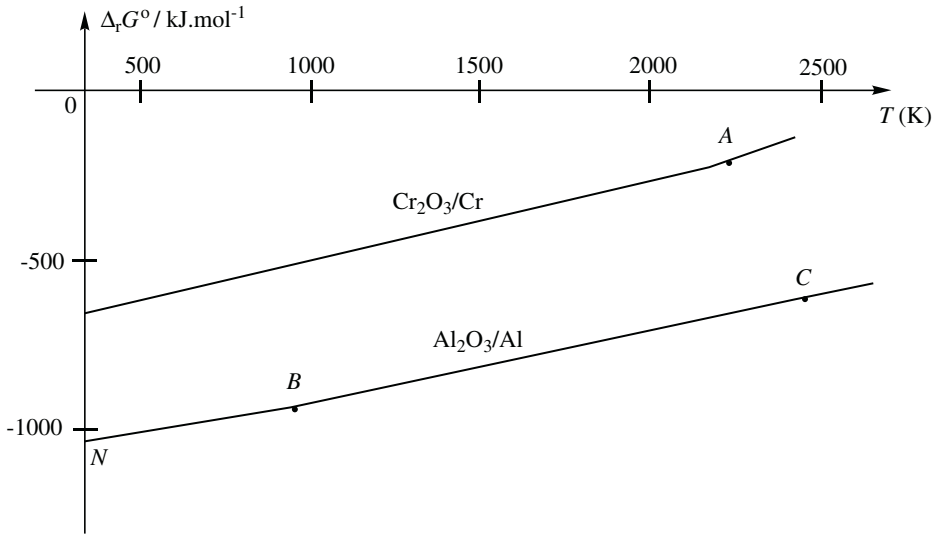


Figure 7.13 – Diagramme d'ELLINGHAM de l'aluminium et du chrome

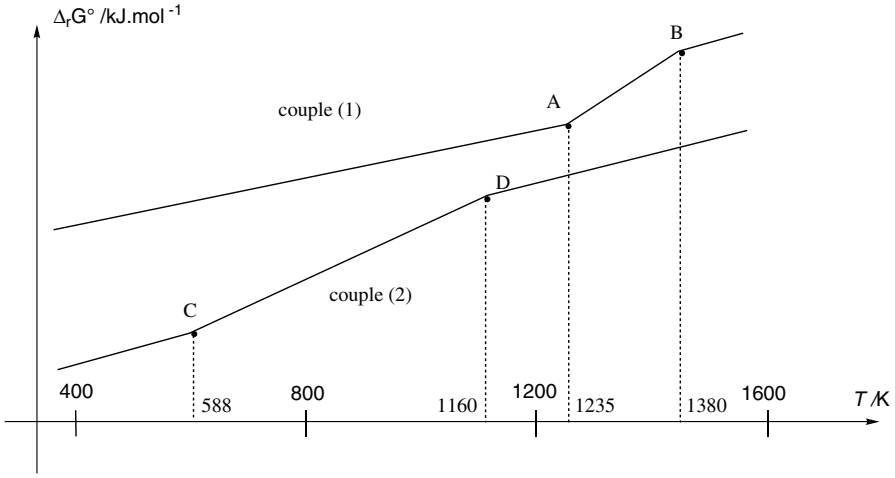
Données : Températures de changement d'état : fusion de Al (660 °C), fusion de Al_2O_3 (2050 °C), fusion du chrome (1910 °C).

formule	$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	$\Delta_{fus} H^\circ$ / kJ·mol^{-1}
Al (s)		27	10
Al_2O_3 (s)	−1700	51	110
Cr (s)		24	20
Cr_2O_3 (s)	−1140	81	
O_2 (g)		205	

7.4 Métallurgie de l'argent (E3A MP 2007) (★★)

L'argent à l'état natif ne constitue pas une source importante de ce métal. Près de la moitié de la production mondiale d'argent provient de gisements argentifères de plomb et de zinc. Au cours de l'élaboration industrielle de l'argent, le minerai est broyé puis enrichi. L'élimination du zinc s'effectue par distillation autour de 1500 K et l'argent et le plomb restants sont séparés au cours d'une ultime étape appelée

coupellation. Celle-ci consiste à oxyder le mélange fondu plomb – argent à une température de 1373 K. Afin d'étudier la coupellation, les diagrammes d'ELLINGHAM relatifs aux couples ci-dessous sont représentés sur la figure suivante :
– couple (1) : Ag_2O/Ag ;
– couple (2) : PbO/Pb.
Ces diagrammes ont été construits avec des équations d'oxydation écrites avec un nombre stœchiométrique égal à un pour le dioxygène.



1. Rappeler ce que signifie l'approximation d'ELLINGHAM.

2. Écrire les réactions d'oxydation pour les couples étudiés.

3. Reproduire rapidement le diagramme sur votre copie en identifiant les domaines des différents composés et en précisant leur état physique solide ou liquide en expliquant les ruptures de pente observées aux points particuliers.

4. Déterminer les équations des segments caractéristiques des couples (1) et (2) pour des températures inférieures à 1380 K puis compléter, dans le tableau suivant, les cases marquées d'un point d'interrogation.

T / K	298	373	588	1160	1235	1380
$\Delta_r G_1^\circ$ / kJ·mol^{-1}	?				?	?
$\Delta_r G_2^\circ$ / kJ·mol^{-1}	?		?	?		?

Récupération de l'argent métallique.

La pression atmosphérique est notée p° et vaut 1 bar.

5. Que vaut la pression partielle de dioxygène dans l'air libre ?

6. Déterminer la température minimale T_1 à laquelle il faut chauffer de l'oxyde d'argent à l'air libre pour obtenir sa décomposition.

7. Lors de la coupellation, le mélange argent - plomb est chauffé en présence d'air sec à la température $T = 1373$ K. Calculer l'affinité chimique de la réaction d'oxydation du plomb à cette température. Justifier ce procédé et expliquer comment la récupération de l'argent doit pouvoir s'effectuer.

On indique qu'à l'état liquide, l'argent est plus dense que l'oxyde de plomb.
Données à 298 K : $R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

	Ag(s)	Ag_2O(s)	Pb(s)	PbO(s)	O_2(g)
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}		$-31,1$		$-219,1$	
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	42,5	121,3	64,8	66,5	205,0
$\Delta_{fus} H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	11,3		5,1	11,7	
T_{fus} / K	1235	1380	588	1160	

PROBLÈMES

7.5 Corrosion sèche du nickel (E3A 2006) (★)

L'objet de cette partie est d'étudier sous quelles conditions de température et de pression, un métal M peut être oxydé suivant la réaction :

$$\textit{Métal} \quad + \quad O_2 \quad = \quad \textit{oxyde}[1].$$

1. Définir la variance v du système à l'équilibre. La calculer dans le cas où métal et oxyde sont dans des phases solides ou liquides non miscibles. Commenter le résultat obtenu. Le tracé du diagramme d'ELLINGHAM de l'argent (pour une mole de dioxygène) est reproduit sur la figure 7.14.

2. Que représentent sur ce diagramme l'ordonnée à l'origine et la pente d'une droite ? Comment explique-t-on un changement de pente sur une courbe d'ELLINGHAM ?

3. Dans l'intervalle de température [298 K – 2200 K], exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du nickel en fonction de la température, pour une mole de dioxygène, en se plaçant dans l'approximation d'ELLINGHAM. Tracer le diagramme correspondant au nickel sur cet intervalle de température.

4. Quelles sont les conséquences d'une augmentation de température à pression constante, puis d'une augmentation de pression à température constante, sur cet équilibre ? (justifier qualitativement la réponse)

5. Sur le même graphique tracer le graphe de $RT\ln[p(O_2)/p^\circ]$ en fonction de la température, pour les deux pressions partielles suivantes : $p(O_2) = 0{,}2$ bar et 10^{-10} bar, avec $p^\circ = 1$ bar.

6. En utilisant l'affinité chimique, retrouver les domaines d'existence du métal et de l'oxyde sur le diagramme d'ELLINGHAM, pour une pression partielle de dioxygène de 10^{-10} bar.

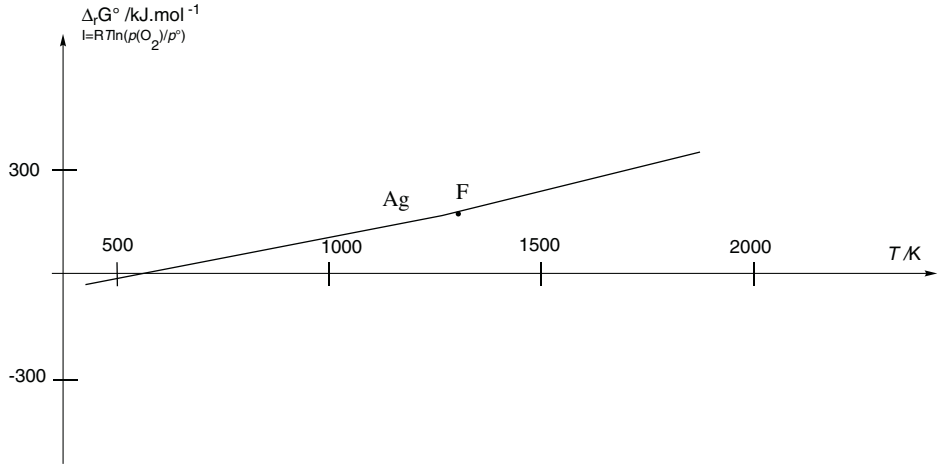


Figure 7.14 – Diagramme d'ELLINGHAM de l'argent

7. Évaluer, en utilisant la figure précédente :

a) pour l'argent, la température d'équilibre d'oxydation dans l'air ;

b) pour le nickel, la pression de dioxygène à l'équilibre, appelée pression de corrosion, à 1600 K. (Il est rappelé que l'air, sous une pression d'un bar et à la température de 298 K, renferme 20 % de dioxygène.)

8. Expliquer pourquoi la plupart des métaux subissent dans l'air une oxydation à la température ambiante. Dans quel domaine de pression de dioxygène devrait-on opérer pour que le nickel ne soit pas oxydé à 1000 K ?

9. Ces métaux subissant l'oxydation dans l'air doivent en être protégés. Citer deux méthodes usuelles pour éviter ce phénomène.

Données à 298 K :

Espèce chimique	NiO(s)	Ni(s)	O_2(g)	Ag(s)	Ag_2O(s)
$\Delta_f H°$ / kJ·mol^{-1}	$-244,6$				$-31,0$
$S°_m$ / J·K^{-1}·mol^{-1}	38,0	29,9	205,2	42,5	121,3

Température de fusion du nickel : $T_{fus} = 1725$ K ; enthalpie standard de fusion du nickel : $\Delta_{fus}H°\,(\text{Ni}) = 17{,}6$ kJ·mol^{-1}. $R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

7.6 Élaboration du magnésium par réduction de l'oxyde de magnésium (★★)

Le magnésium n'existe pas à l'état libre dans la nature mais l'abondance de ses composés est telle qu'il occupe la huitième place dans la lithosphère. La plus grande partie du magnésium produite dans le monde est préparée par électrolyse du chlorure de magnésium fondu. Le procédé électrolytique étant coûteux, la réduction de la magnésie (oxyde de magnésium MgO) par voie thermique s'est développée. On s'intéresse dans ce problème à la préparation du magnésium par le procédé *Magnétherm* dans lequel l'oxyde de magnésium est réduit par le silicium.

Données : $R = 8{,}314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits). Le domaine de température s'étend de 298 K à 2550 K. L'oxyde de magnésium reste toujours solide.

Espèces chimiques	Mg	Si	SiO_2
T_{fus} / K	923	1 700	1 973
T_{vap} / K	1380	2563	> 2600
$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	9,0	39,6	8,8

Dans un premier temps, ce problème souhaite vérifier l'utilisation de l'approximation d'ELLINGHAM en admettant qu'un modèle thermodynamique simplificateur est jugé satisfaisant si les valeurs auxquelles il conduit ne s'écartent pas de plus de 5 % de celles calculées sans approximation.

1.a On étudie la réaction :

$$\text{Si (s)} \quad + \quad \text{O}_2\text{ (g)} \qquad = \qquad \text{SiO}_2\text{ (s)} \qquad (1)$$

Donner les expressions littérales générales de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction ($\Delta_r H_1^\circ(T)$ et $\Delta_r S_1^\circ(T)$, aucun calcul n'est demandé). On notera $T_{\text{réf}}$ la température de référence et $C_{p,\text{m}}^\circ$ les capacités thermiques molaires standard à pression constante.

Établir sans approximation l'expression littérale donnant l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$.

1.b Le tableau suivant regroupe les valeurs numériques des capacités thermiques molaires standard à pression constante $C_{p,\text{m}}^\circ$, des entropies standard molaires S_m° et des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à la température de référence $T_{\text{réf}} = 298$ K.

Espèces chimiques	$C_{p,\text{m}}^\circ$ / J·K^{-1}·mol^{-1}	S_m° / J·K^{-1}·mol^{-1}	$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}
Si(solide)	19,8	18,8	0
SiO_2(solide)	44,6	41,5	$-910{,}7$
O_2(gaz)	29,4	205,0	0

On supposera les capacités thermiques molaires standard à pression constante indépendantes de la température sur le domaine étudié. Entre 298 K et 1700 K, vérifier que l'écart entre l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ(T)$ calculée sans approximation et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ(T_{réf})$ ne dépasse pas 5 %. Effectuer la même vérification pour l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ(T)$. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$ en kJ.mol^{-1} obtenue à partir de l'approximation d'ELLINGHAM. Dans la suite de l'exercice nous admettrons sans vérification que cette approximation est valable sur tout le domaine de température étudié.

2.a Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_i^\circ(T)$ associée aux réactions (2) et (3). On exprimera $\Delta_r G_i^\circ$ en kJ·mol^{-1} et T en K. Entre 1700 K et 1973 K :

$$\text{Si } (\ell) \quad + \quad \text{O}_2 \text{ (g)} \quad = \quad \text{SiO}_2 \text{ (s)} \qquad (2)$$

et entre 1973 K et 2550 K :

$$\text{Si } (\ell) \quad + \quad \text{O}_2 \text{ (g)} \quad = \quad \text{SiO}_2 \ (\ell) \qquad (3)$$

On indique pour les réactions (4), (5) et (6) les expressions des enthalpies libres standard $\Delta_r G_i^\circ(T)$ avec $\Delta_r G_i^\circ$ en kJ·mol^{-1} et T en K. Entre 298 K et 923 K :

$$2 \text{ Mg (s)} \quad + \quad \text{O}_2 \text{ (g)} \quad = \quad 2 \text{ MgO (s)} \qquad (4)$$
$$\Delta_r G_4^\circ = -1\,203,0 + 0,216.T.$$

Entre 923 K et 1380 K :

$$2 \text{ Mg } (\ell) \quad + \quad \text{O}_2 \text{ (g)} \quad = \quad 2 \text{ MgO (s)} \qquad (5)$$
$$\Delta_r G_5^\circ = -1\,221,0 + 0,236.T.$$

Entre 1380 K et 2550 K :

$$2 \text{ Mg (g)} \quad + \quad \text{O}_2 \text{ (g)} \quad = \quad 2 \text{ MgO (s)} \qquad (6)$$
$$\Delta_r G_6^\circ = -1\,493,0 + 0,433.T.$$

2.b. Représenter l'allure des droites $\Delta_r G_i^\circ = f(T)$ pour le domaine de température compris entre 298 K et 2550 K.

2.c Justifier le signe de la pente observée pour le couple SiO_2(s)/Si(s). Industriellement l'opération de réduction de la magnésie par le silicium a lieu dans un four à la température de 1773 K. On travaillera désormais à cette température.

3.a Écrire l'équation-bilan de la réaction industrielle de réduction de l'oxyde de magnésium en magnésium par le silicium en précisant l'état physique de chaque composé.

3.b Exprimer puis calculer, à 1773 K, l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$. On

considère les phases condensées non miscibles. Dans la suite, on note p la pression partielle du magnésium et $p_{éq}$ sa valeur à l'équilibre.
3.c Exprimer la constante d'équilibre K° associée à cette réaction en fonction de la pression partielle du magnésium à l'équilibre $p_{éq}$ et des activités des divers constituants. Calculer la valeur numérique de K° à 1773 K. En déduire $p_{éq}$.
3.d Donner l'expression de l'affinité chimique $\mathscr{A}$ en fonction de p et $p_{éq}$. Dans quelle gamme de pression la réaction se produit-elle dans le sens souhaité ?

7.7 Obtention du mercure (CCP TSI 1999) (★★)

L'élément mercure Hg existe à l'état naturel sous forme de sulfure mercurique HgS appelé cinabre. L'obtention du mercure nécessite le grillage du sulfure mercurique en présence de dioxygène pour former l'oxyde mercurique HgO qui se décompose facilement à chaud en mercure gazeux.
Données : Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits, le mercure est à l'état liquide à 25 °C sous $p^\circ = 1$ bar. Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Espèces chimiques	Hg(ℓ)	HgO(s)	O_2(g)
S°_m / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	76,0	70,3	205,0
$\Delta_{vap}H^\circ$ à 298 K / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	58,1		
Température d'ébullition sous p° / K	630		

La figure 7.15 représente les diagrammes d'ELLINGHAM donnant l'enthalpie libre standard de quelques réactions d'oxydation par le dioxygène, ramenées à une mole de dioxygène gazeux.

1. Que représentent l'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur d'une droite ?
Afin d'analyser la stabilité de l'oxyde mercurique HgO, on étudie le diagramme associé à la réaction

$$2\,\text{Hg} \quad + \quad \text{O}_2\,(\text{g}) \qquad = \qquad 2\,\text{HgO}$$

2. À l'aide du diagramme d'ELLINGHAM et du résultat de la question **1**, prévoir quelle est l'influence d'une augmentation de température, à pression et composition constantes sur l'équilibre (1) :

$$2\,\text{Hg}\,(\ell) \quad + \quad \text{O}_2\,(\text{g}) \qquad = \qquad 2\,\text{HgO}\,(\text{s}) \qquad (1)$$

3. Comment expliquer un changement de coefficient directeur sur un diagramme d'ELLINGHAM ? Calculer le coefficient directeur de la portion (a) et comparer au graphe.

4. Exprimer l'affinité chimique de la réaction (1) en fonction de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ de la réaction, de la pression p_{O_2} en dioxygène et de la température T. Peut-on obtenir du mercure Hg liquide par simple chauffage de HgO(s) sous $p_{O_2} = 0{,}2$ bar (pression en dioxygène dans l'air atmosphérique) ?

5. On souhaite obtenir du mercure Hg gazeux sous la pression partielle $p_{Hg} = 1$ bar. En considérant la réaction

$$2\,Hg\,(g) \quad + \quad O_2\,(g) \qquad = \qquad 2\,HgO\,(s) \qquad (1')$$

montrer que cette obtention est possible par simple chauffage de HgO(s) au-delà d'une température T_m, la pression en dioxygène étant toujours fixée à 0,2 bar.

Déterminer la valeur de T_m en utilisant le graphe.

6. Le zinc qui est situé dans la même colonne que le mercure n'est pas obtenu industriellement par simple chauffage de son oxyde ZnO. En justifiant, préciser quel est le problème posé par l'obtention de Zn gazeux par simple chauffage de l'oxyde ZnO. On considérera $p_{Zn} = 1$ bar et $p_{O_2} = 0{,}2$ bar.

7. Proposer deux réducteurs permettant d'obtenir le zinc à partir de son oxyde. Pour chacun d'eux, préciser le domaine de température dans lequel la méthode est envisageable ainsi que la phase sous laquelle se trouvera le zinc.

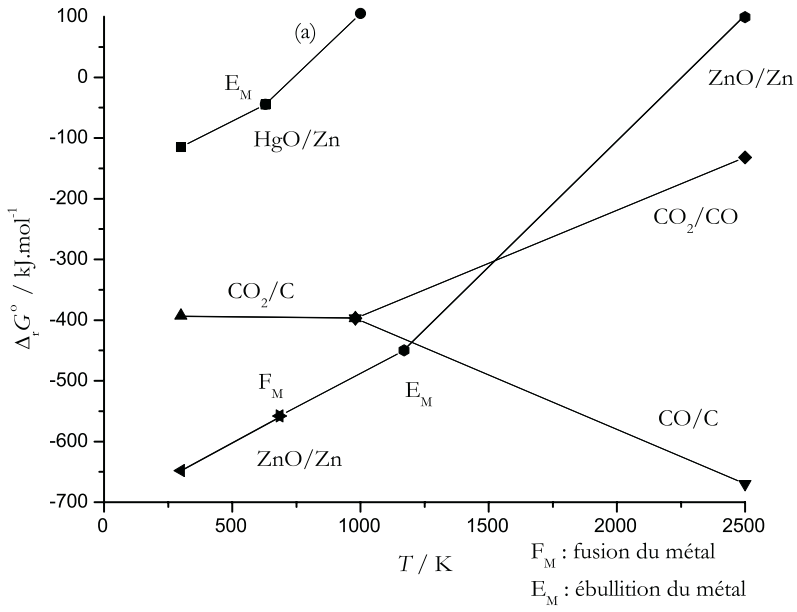


Figure 7.15 – Diagramme d'ELLINGHAM pour le mercure, le zinc et le carbone

7.8 Les oxydes de carbone en pyrométallurgie (CCP TSI 2005) (★★)

1. Rappeler ce qu'est un diagramme d'ELLINGHAM, quelle est l'approximation faite dans ces diagrammes ?

La figure 7.16 indique les droites d'ELLINGHAM relatives aux couples : CO(g)/C(s), CO_2(g)/C(s) et CO_2(g)/CO(g).

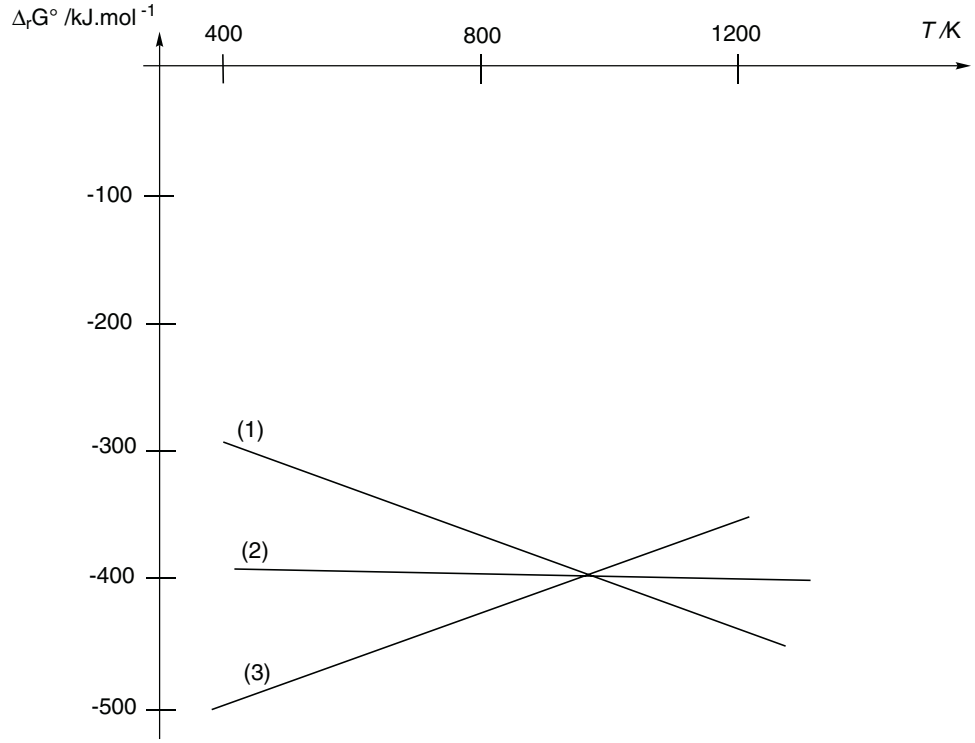


Figure 7.16 – Diagramme d'ELLINGHAM de CO(g)/C(s), CO_2(g)/C(s) et CO_2(g)/CO(g)

2. En raisonnant sur leur pente, attribuer aux segments de droite 1, 2, 3 de la figure précédente les couples associés.

3. Établir le diagramme d'ELLINGHAM du carbone et ses oxydes en ne gardant que les segments de droite ayant physiquement un sens. Dans chacun des trois domaines du plan ainsi délimités, quelle est l'espèce majoritaire ou existante ?

4. Tracer sur le diagramme précédent le diagramme d'ELLINGHAM relatif au couple CuO(s)/Cu(s) dans l'intervalle de température 300 K–1300 K (par souci de simplification, la formation de l'oxyde Cu_2O est ignorée ici).

5. Montrer qu'à température ambiante (293 K) sous 1 bar, le cuivre s'oxyde à l'air.

6. Parfois en chauffant, à partir d'une certaine température, la couche d'oxyde disparaît. Expliquer pourquoi. Est-ce le cas pour le cuivre dans l'intervalle de température considéré, soit 300 K–1300 K ?

7. Le cuivre semble être le premier métal qui ait été produit à partir de son minerai, vraisemblablement dès le sixième millénaire avant J.-C. au Moyen Orient.
Déterminer, en fonction de la température atteinte, les produits obtenus lorsqu'on chauffe de l'oxyde de cuivre(II), CuO, en présence de carbone.

8. Que se passe-t-il si on refroidit jusqu'à 500 K les produits obtenus dans les conditions précédentes ?

Données :

$T = 298$ K	Cu(s)	CuO(s)	O_2(g)
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	0	$-157,3$	0
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	33,2	42,6	205,2

Température de fusion de Cu(s) : 1356 K. Température de fusion de CuO(s) : 1599 K.
$R = 8,31$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

7.9 Élaboration du titane (Mines-Ponts PSI 2001) (★★)

À résoudre sans calculatrice (grandeurs numériques approchées).
Données :

Espèces chimiques	O_2(g)	Cl_2(g)	C(gr.)	TiO_2(s)	$TiCl_4$(g)	Ti(α)	CO(g)
$\Delta_{vap}H^\circ$ / kJ·mol^{-1}				-900	-750		-100
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	200	200	10	50	350	30	200

Pour obtenir le titane métal, il faut réduire le dioxyde de titane. Un réducteur très utilisé en sidérurgie est le carbone graphite (coke), noté (gr.).

1. Tracer l'allure du diagramme d'ELLINGHAM entre 0 et 2500 K pour les couples TiO_2(s)/Ti et CO(g)/C(gr.).
Écrire la réaction de réduction de TiO_2 par le carbone graphite. Montrer que cette réaction n'est possible qu'à très haute température.
En fait, on ne fait pas comme cela car à ces températures il y a formation de carbures de titane qui empoisonnent le titane. On passe donc par un intermédiaire qui est le tétrachlorure de titane $TiCl_4$ que l'on prépare par attaque du minerai. Une méthode de passage de TiO_2 à $TiCl_4$ consisterait en la chloration directe de TiO_2 (réaction (1)) :

$$TiO_2\,(s) \quad + \quad 2\,Cl_2\,(g) \quad = \quad TiCl_4\,(g) \quad + \quad O_2\,(g).$$

2. À l'aide des valeurs numériques, calculer $\Delta_r G_1^\circ(T)$ et montrer qu'il est nécessaire d'opérer à plus de 1800 K pour obtenir une réaction totale ($K^\circ > 10$). On donne $R\ln 10 = 20\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En fait cette réaction est utilisée dans le sens inverse pour régénérer l'oxyde à partir du chlorure dans le procédé d'obtention du dioxyde de titane au dichlore. En pratique l'oxyde est mélangé à du coke (environ 100 à 450 kg par tonne de minerai) vers 800 – 1000 °C selon le bilan (réaction (2)) :

$$\text{TiO}_2\ (\text{s}) \quad + \quad 2\ \text{Cl}_2\ (\text{g}) \quad + \quad 2\ \text{C (gr.)} \qquad = \qquad \text{TiCl}_4\ (\text{g}) \quad + \quad 2\ \text{CO (g)}.$$

Puis $TiCl_4$(g) est condensé sous forme liquide et purifié par distillation fractionnée.

3. Calculer $\Delta_r G_2^\circ(T)$ et montrer que dans l'intervalle de température considéré la réaction est thermodynamiquement possible.

On envisage ensuite une réduction métallurgique de $TiCl_4$. On donne le diagramme de l'enthalpie libre standard de la réaction :

$$\frac{1}{a}\,M \quad + \quad \text{Cl}_2\ (\text{g}) \qquad = \qquad \frac{1}{a}\,M\text{Cl}_{2a}$$

en fonction de la température (diagramme d'ELLINGHAM des chlorures) des couples suivants : $TiCl_4$/Ti, $MgCl_2$/Mg et NaCl/Na. F et E désignent respectivement les températures de fusion et d'ébullition des chlorures métalliques, f et e désignent respectivement les températures de fusion et d'ébullition des métaux.

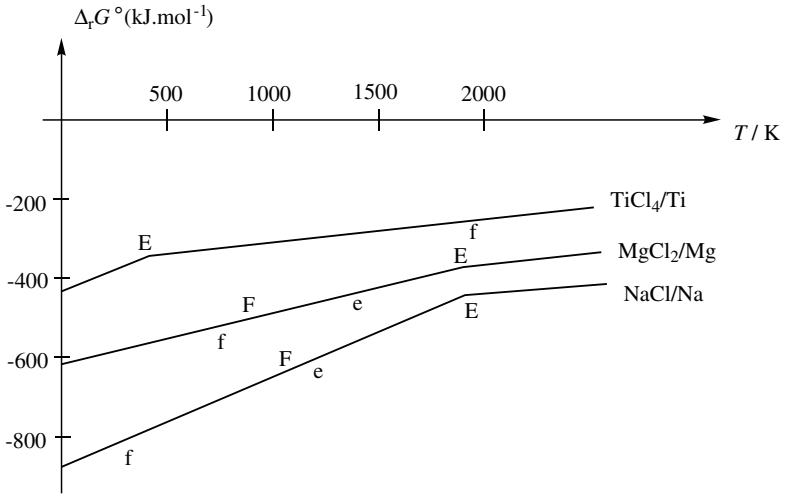


Figure 7.17 – Diagramme d'ELLINGHAM pour le dichore réactif oxydant et les métaux Ti, Mg et Na

4. En transposant au cas des chlorures les connaissances acquises dans le cadre des diagrammes d'ELLINGHAM des oxydes, montrer que le magnésium et le sodium peuvent être utilisés pour la réduction du tétrachlorure de titane. Écrire les réactions de formation des trois chlorures. En déduire les réactions de réduction de $TiCl_4$ soit par Mg (procédé KROLL), soit par Na (procédé HUNTER)

7.10 Réduction du trioxyde de tungstène par le dihydrogène (d'après Centrale TSI 2003) (★★★)

Le diagramme d'ELLINGHAM du tungstène fait intervenir les équilibres suivants :

$$2\,W_{10}O_{29}\,(s) + O_2\,(g) = 20\,WO_3\,(s) \quad \text{réaction } (1)$$

$$\frac{10}{3}\,W_4O_{11}\,(s) + O_2\,(g) = \frac{4}{3}\,W_{10}O_{29}\,(s) \quad \text{réaction } (2)$$

$$\frac{8}{3}\,WO_2\,(s) + O_2\,(g) = \frac{2}{3}\,W_4O_{11}\,(s) \quad \text{réaction } (3)$$

$$W\,(s) + O_2\,(g) = WO_2\,(s) \quad \text{réaction } (4)$$

dont les enthalpies libres standard de réaction sont données par les expressions linéarisées suivantes (en $kJ{\cdot}mol^{-1}$) :

$$\Delta_r G_1^\circ = -620,78 + 267,47.10^{-3}.T$$

$$\Delta_r G_2^\circ = -668,24 + 307,32.10^{-3}.T$$

$$\Delta_r G_3^\circ = -530,41 + 146,57.10^{-3}.T$$

$$\Delta_r G_4^\circ = -584,76 + 175,04.10^{-3}.T$$

1. Généralités sur les diagrammes d'ELLINGHAM

1.a Quelle condition doivent respecter les équations stœchiométriques des réactions étudiées ?

1.b En quoi consiste l'approximation d'ELLINGHAM ?

2. Réduction par le dihydrogène

L'équilibre :

$$2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) = 2\,H_2O\,(g) \quad \text{réaction (5)}$$

est caractérisé par l'enthalpie libre standard de réaction (toujours en $kJ{\cdot}mol^{-1}$) :

$$\Delta_r G_5^\circ = -495,84 + 111,94.10^{-3}.T.$$

Les droites d'ELLINGHAM sont représentées à la figure 7.18.

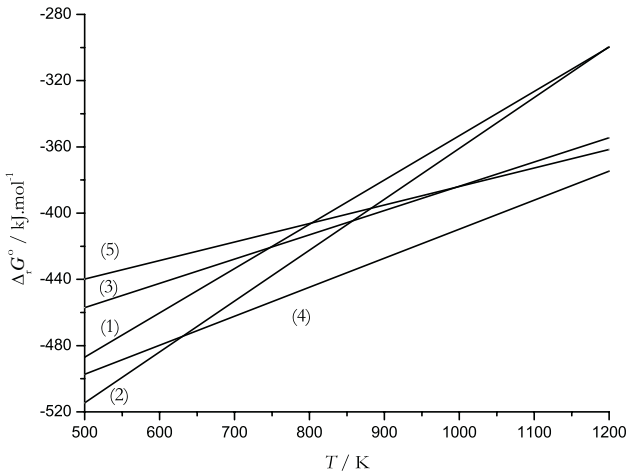


Figure 7.18 – Diagramme d'ELLINGHAM partiel du tungstène

2.a Dans quelles conditions de pression et de température est-il *a priori* possible de réduire les oxydes de tungstène par le dihydrogène ?

2.b Dans les équations des réductions successives des oxydes de tungstène par le dihydrogène écrites avec le même nombre stœchiométrique égal à 1 (nombre stœchiométrique arithmétique) devant H_2 et H_2O, déterminer les nombres stœchiométriques α_i et β_i des oxydes de tungstène :

$$\alpha_6\ WO_3\ (s) + H_2\ (g) = \beta_6\ W_{10}O_{29}\ (s) + H_2O\ (g) \quad (6)$$

$$\alpha_7\ W_{10}O_{29}\ (s) + H_2\ (g) = \beta_7\ W_4O_{11}\ (s) + H_2O\ (g) \quad (7)$$

$$\alpha_8\ W_4O_{11}\ (s) + H_2\ (g) = \beta_8\ WO_2\ (s) + H_2O\ (g) \quad (8)$$

$$\alpha_9\ WO_2\ (s) + H_2\ (g) = \beta_9\ W\ (s) + H_2O\ (g) \quad (9)$$

2.c Déterminer les expressions des enthalpies libres standard des réactions (i) $\Delta_r G_i^\circ$ avec i de 6 à 9, en fonction de la température.

3. La variance

3.a Définir la variance d'un système en équilibre et la calculer lorsqu'un seul des équilibres précédents (6) à (9) est établi.

3.b Ces équilibres sont-ils sensibles à une modification de la pression totale p ? Conclure.

3.c À température fixée, ces équilibres peuvent-ils être simultanés ? Combien de phases solides peuvent coexister ?

4. Tracer sur un diagramme les droites $\log(K_T^\circ) = f(1/T)$ (log : logarithme décimal) pour les équilibres (6) à (9).

5. Si on introduit dans un réacteur initialement vide, les oxydes WO_3(s) et $W_{10}O_{29}$(s), de la vapeur d'eau et du dihydrogène de telle sorte que le produit (ou quotient) de réaction Π défini par :

$$\Pi = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

ait constamment une valeur supérieure à celle qu'il doit avoir si l'équilibre (6) est réalisé à la température T, quel est le signe de l'affinité chimique du système vis-à-vis de la réaction (6) ? Que se passe-t-il alors ? Quel est l'oxyde stable ?

6. Attribuer une espèce stable à chacun des domaines délimités par les droites du diagramme tracé à la question **4**. Montrer qu'un des oxydes se dismute. Lequel ? Écrire la réaction de dismutation. Sans calcul, corriger le diagramme dans cette partie en traçant approximativement une demi-droite supplémentaire et en rayant les parties devenues inutiles.

7. La réduction d'un minerai contenant l'oxyde WO_3(s) par le dihydrogène s'opère généralement vers 750 K. Décrire les différentes étapes du processus. Comment varie le rapport de la pression partielle d'eau à la pression partielle de dihydrogène au fur et à mesure de l'introduction du dihydrogène (seule une étude qualitative est demandée).

7.11 Étude thermodynamique de la métallurgie du silicium (d'après Polytechnique PC 2002) (★★★)

On se propose d'expliquer les conditions choisies industriellement pour la production du silicium. Celle-ci met en œuvre la réduction de la silice par le carbone, dans un four électrique à arc, à une température de l'ordre de 1700 °C.

La difficulté principale tient à ce que l'on doit éviter la formation de carbure de silicium SiC, ce qui conduit à traiter dans le four un mélange dosé de sable (SiO_2) et de coke (carbone).

Données : $T_{fus}(Si) = 1410$ °C ; $T_{éb}(Si) = 2355$ °C.

1. Utilisation du diagramme d'ELLINGHAM

1.a Rappeler en quoi consiste l'approximation d'ELLINGHAM.

1.b Considérant le diagramme d'ELLINGAM du silicium et du carbone, représenté sur la figure 7.19, justifier le choix du carbone comme réducteur. Trouver le domaine de température utilisable.

1.c Expliquer simplement pourquoi les segments (1) et (2) d'une part, (3) d'autre part ont des pentes de signe contraire. Interpréter physiquement le changement de pente

au point A.

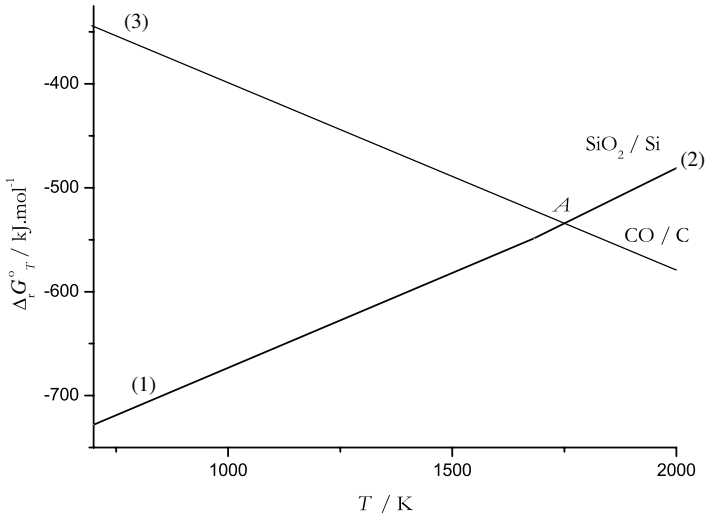


Figure 7.19 – Diagramme d'ELLINGHAM pour le silicium

Sachant que l'augmentation de la pente est voisine de 30 $\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$, en déduire une estimation de la variation d'enthalpie $\Delta_r H°(\mathrm{Si})$ de la transformation mise en jeu. Sous quelle forme physique récupère-t-on le silicium par ce procédé ?

1.d Les équations des segments (2) et (3) sont respectivement :

$$(2) \qquad \Delta_r G_2^\circ = -907\,000 + 213.T \ / \ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$$

$$(3) \qquad \Delta_r G_3^\circ = -221\,000 - 179.T \ / \ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}.$$

Montrer que la réduction de la silice par le carbone est endothermique.

2. Limitation de la quantité de carbone

Pour obtenir les renseignements nécessaires à la métallurgie du silicium, nous allons utiliser les diagrammmes de stabilité thermodynamique : ils permettent de déterminer les phases stables en présence d'une phase gazeuse. Nous choisissons comme réducteur gazeux le monoxyde de carbone, produit d'oxydation du carbone à haute température.

À titre d'exemple, la figure 7.20 représente le diagramme de stabilité du système Al-C-O à 1500 K : il comporte trois segments séparant le plan en plusieurs domaines correspondant aux solides stables en présence d'une phase gazeuse dont la composition est donnée par l'abscisse graduée en $\log(\overline{p}_{\mathrm{CO}})$ où $\overline{p}_{\mathrm{CO}}$ est le rapport de la pression

partielle en monoxyde de carbone à la pression de référence $p^\circ = 1$ bar et l'ordonnée graduée en $\log(\overline{p}_{CO_2})$.

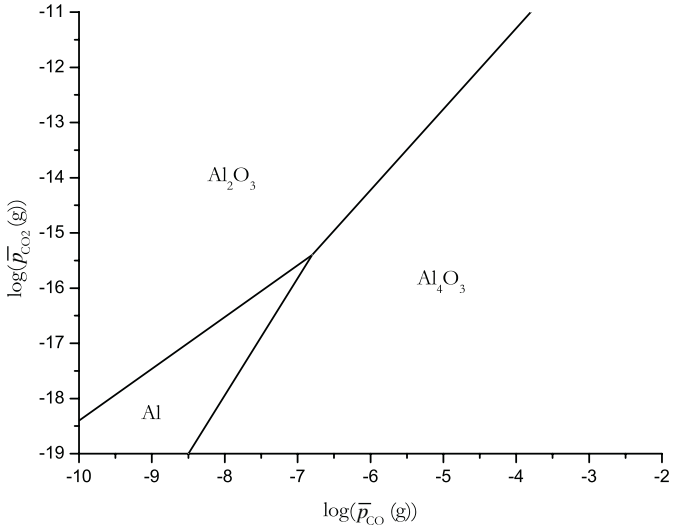


Figure 7.20 – Diagramme de stabilité thermodynamique du système Al-C-O à 1500 K

La pente du segment est liée aux nombres stœchiométriques apparaissant dans l'équation-bilan de l'équilibre relatif aux deux espèces envisagées. La frontière entre Al_2O_3 et Al, de pente 1, correspond ainsi à l'équation :

$$Al_2O_3\ (s) \quad + \quad 3\ CO\ (g) \qquad = \qquad 2\ Al\ (s) \quad + \quad 3\ CO_2\ (g).$$

On ne peut, dans le procédé industriel de production du silicium, maintenir la température dans le four à la valeur désirée par combustion d'un excès de carbone. Il faut tenir compte en effet du risque de formation de SiC.

La figure 7.21 montre le diagramme de stabilité thermodynamique du système Si-C-O respectivement à 1500 K. Les solides envisagés sont Si, SiO_2 et SiC en présence de la phase gazeuse CO, CO_2.

2.a Déterminer les pentes des trois segments connaissant les coordonnées du point triple à 1500 K ($\log(\overline{p}_{CO}) = -4,9$ et $\log(\overline{p}_{CO_2}) = -10,8$) et les coordonnées des trois autres points :

Couple à 1500 K	SiO_2 / Si	SiO_2 / SiC	SiC / Si
$\log(\overline{p}_{CO})$	$-8,0$	$-2,0$	$-6,5$
$\log(\overline{p}_{CO_2})$	$-13,9$	$-6,9$	$-14,0$

En déduire les équations des équilibres chimiques correspondant aux trois frontières.
2.b Quelle est la valeur de la variance du système au point triple ?
2.c Donner une valeur approchée de la constante d'équilibre relative à la réduction de la silice en silicium par le monoxyde de carbone à 1500 K.
2.d Déduire des données précédentes les raisons d'une limitation impérative de la quantité de carbone dans le procédé industriel d'élaboration du silicium.

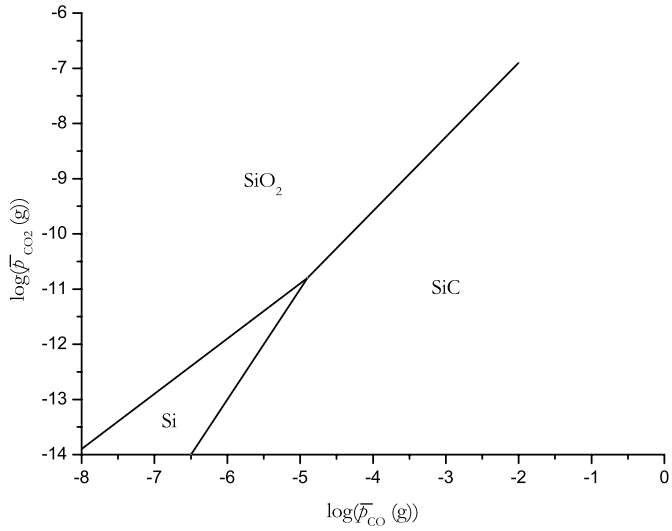


Figure 7.21 – Diagramme de stabilité thermodynamique du système Si-C-O à 1500 K

Chapitre 8

Oxydoréduction
Diagrammes potentiel-pH

Nous avons étudié en première année les réactions chimiques engageant un échange de proton H^+ (équilibres acido-basiques) et les réactions chimiques engageant un échange électronique (équilibres d'oxydoréduction). Il est possible d'établir pour les couples acido-basiques des diagrammes de prédominance (gradués en pH) témoignant de l'espèce acido-basique majoritaire.

Les formes solubles (réduite ou oxydée) de couples oxydant-réducteur peuvent être placées de façon analogue sur des diagrammes de prédominance (gradués en potentiel E). L'étude de systèmes chimiques engagés à la fois dans des couples acido-basiques et dans des couples oxydant-réducteur est réalisée en utilisant une représentation à deux dimensions. Il s'agit alors de diagrammes potentiel-pH (diagrammes $E-$pH) ou diagrammes de POURBAIX.

Nous introduirons prioritairement dans ce chapitre l'usage de raisonnements et de grandeurs thermodynamiques appliqués aux réactions d'oxydoréduction. Nous indiquerons en particulier la relation liant l'affinité chimique $\mathscr{A}$ d'une réaction d'oxydoréduction engageant les couples oxydant-réducteur Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 à la force électromotrice d'une pile engageant les mêmes couples oxydant-réducteur dans des conditions de concentrations identiques. Le tracé de diagrammes $E-$pH sera alors présenté, dans le cas particulier de l'eau et de systèmes chimiques engageant le fer (aux nombres d'oxydation 0, +II et +III). Les diagrammes concernant le zinc et le cuivre seront aussi développés. Une généralisation sera enfin fournie en considérant le tracé de diagrammes $E-$pL.

1 Thermochimie appliquée aux réactions d'oxydoréduction

1.1 Potentiel de GALVANI et potentiel électrochimique

a) Existence du potentiel de GALVANI

Une **électrode** est un système polyphasé constitué de deux **phases conductrices** mises en contact et pouvant être siège d'un **transfert de charge**. Ces deux phases diffèrent par la nature des porteurs de charge : dans une phase la conduction est assurée par les électrons (c'est en général un conducteur métallique) et dans l'autre phase la conduction est assurée par des ions (électrolyte). Dans le cadre de ce cours le conducteur ionique est une solution aqueuse contenant des ions susceptibles de se déplacer. Notons cependant que le conducteur ionique peut résulter de la fusion d'un électrolyte solide (chlorure de sodium NaCl fondu) et qu'il existe des électrolytes solides.

Un **échange électronique** que nous situerons dans la suite par souci de simplification à l'interface métal/solution est réalisé à l'intérieur d'une fine couche de liquide entourant le conducteur métallique. À l'intérieur de ce volume de solution, la répartition des ions n'est pas uniforme et le **potentiel électrique** ϕ varie fortement. Plusieurs modèles cherchent à expliquer les phénomènes ayant lieu à l'intérieur de cette fine couche de liquide entourant le conducteur métallique (modèle de HELMHOLTZ, modèle de GOUY-CHAPMAN) mais dépassent le cadre de ce cours. Considérons le cas d'une électrode de première espèce constituée par un métal $M(\mathrm{s})$ trempant dans une solution aqueuse de son cation M^{n+}. Deux processus d'oxydoréduction sont alors susceptibles de se produire :

- les atomes métalliques $M(\mathrm{s})$ se dissolvent dans l'eau sous forme M^{n+} en cédant n électrons sur le métal solide non dissous ;
- les cations M^{n+} captent n électrons au voisinage de l'interface métal/solution et se déposent sur le métal solide.

Les deux processus ont lieu simultanément jusqu'à aboutir à une situation d'équilibre :

$$M\,(\mathrm{s}) \quad = \quad M^{n+} \quad + \quad n\,\mathrm{e}^{-}.$$

Lorsque l'équilibre est établi, une différence de potentiel existe entre la solution et le conducteur métallique. Cette différence de potentiel est notée $\Delta\phi = \phi_M - \phi_S$ avec ϕ_M potentiel du conducteur métallique et ϕ_S potentiel de la solution. Les grandeurs ϕ sont qualifiées de **potentiel de GALVANI**. Notons que la différence de potentiel de GALVANI observée entre un conducteur métallique et une solution aqueuse est souvent appelée **potentiel de NERNST**. Sa valeur se confond en absence de considérations cinétiques particulières avec la valeur fournie par l'équation de NERNST (à une constante additive près). Notons qu'une différence de potentiel notée $\Delta\phi = \phi_S - \phi_{S'}$

peut apparaître entre deux solutions (séparées, par exemple, par un pont salin ou par une membrane semi-perméable), il s'agit toujours d'un potentiel de GALVANI qualifié dans ce cas de potentiel de diffusion ou encore de potentiel de jonction.

Conclusion. De façon générale, retenons que dès qu'un équilibre d'oxydoréduction est réalisé sur une électrode, une différence de potentiel $\Delta\phi$ existe entre le conducteur métallique et la solution (ceci reste vrai dans le cas des électrodes de deuxième et de troisième espèce). Cette différence de potentiel $\Delta\phi$ entre deux phases différentes n'est pas mesurable expérimentalement.

b) Potentiel électrochimique, condition d'équilibre électrochimique

Prise en compte du travail électrique. Le **potentiel électrochimique** caractérise l'état thermodynamique d'une espèce chargée. Envisageons d'un point de vue thermodynamique l'existence de l'équilibre :

$$M\,(\mathrm{s}) \qquad = \qquad M^{n+} \quad + \quad n\,\mathrm{e}^{-}.$$

À l'occasion d'une évolution monotherme monobare, l'inégalité :

$$\mathrm{d}G \leqslant \delta W_{\text{élec}}$$

est vérifiée, dG désigne la différentielle de la fonction enthalpie libre et $\delta W_{\text{élec}}$ correspond au travail élémentaire échangé avec le milieu extérieur. La différentielle dG s'exprime en fonction du potentiel chimique de chacune des espèces i participant à l'équilibre selon :

$$\mathrm{d}G = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i = \left(\mu_{M^{n+}} + n\mu_{\mathrm{e}^-,M} - \mu_M\right)\mathrm{d}\xi$$

en introduisant un avancement infinitésimal dξ pour la réaction d'oxydation de $M(\mathrm{s})$ en cation M^{n+}. Notons dans cette expression que $\mu_{\mathrm{e}^-,M}$ désigne le potentiel chimique de l'électron sur le conducteur M, $\mu_{M^{n+}}$ le potentiel chimique de l'espèce cationique M^{n+} en solution et μ_M le potentiel chimique du métal solide $M(\mathrm{s})$. Le travail élémentaire échangé avec le milieu extérieur est estimé par le travail résultant d'un transport des charges électriques de l'infini (où le potentiel électrique appliqué est nul) au potentiel ϕ_S (potentiel électrique en solution) pour les ions et au potentiel ϕ_M (potentiel électrique du conducteur métallique) pour les électrons. Ainsi dans le cas étudié :

$$\delta W_{\text{élec}} = \delta W_{\text{élec}}(M^{n+}) + \delta W_{\text{élec}}(\mathrm{e}^-) = -nF\mathrm{d}\xi\,(\phi_S - 0) - (-nF\mathrm{d}\xi)\,(\phi_M - 0)$$

avec F constante de FARADAY. Rappelons que F désigne la charge électrique d'une mole d'électrons ($F \approx 96\,500\ \mathrm{C{\cdot}mol^{-1}}$).

Il vient alors :

$$\delta W_{\text{élec}} = nF\,\mathrm{d}\xi\,(\phi_M - \phi_S)$$

Lorsque l'équilibre électrochimique est effectivement réalisé à la surface du conducteur métallique, l'égalité $\mathrm{d}G = \delta W_{\text{élec}}$ est vérifiée, et par conséquent :

$$nF\,\mathrm{d}\xi\,(\phi_M - \phi_S) = \left(\mu_{M^{n+}} + n\mu_{e^-,M} - \mu_M\right)\mathrm{d}\xi$$

ou après simplification et réorganisation :

$$\mu_{M^{n+}} + nF\,\phi_S + n\left(\mu_{\mathrm{e}^-,M} - F\,\phi_M\right) = \mu_M \qquad \text{relation (1)}$$

Définition

On appelle potentiel électrochimique d'une espèce chargée i la grandeur définie par $\widetilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F\,\phi_i$. μ_i désigne le potentiel chimique de l'espèce i, z_i est le nombre de charge de l'ion (en unités de charge élémentaire), F désigne toujours la constante de FARADAY et ϕ_i est le potentiel électrique du milieu contenant l'espèce chargée i.

Remarque. Pour une espèce non chargée (comme le métal M dans l'exemple fourni), le potentiel chimique se confond avec le potentiel électrochimique : $\mu_M = \widetilde{\mu}_M$.

Condition d'équilibre électrochimique. La condition d'équilibre électrochimique s'écrit pour la réaction :

$$M\,(s) \qquad = \qquad M^{n+} \quad + \quad n\,\mathrm{e}^-$$

sous la forme :

$$\widetilde{\mu}_M = \widetilde{\mu}_{M^{n+}} + n\widetilde{\mu}_{\mathrm{e}^-}.$$

Le potentiel électrochimique est une extension aux espèces chargées de la notion de potentiel chimique défini pour les espèces électriquement neutres. La condition d'équilibre électrochimique est analogue à la condition d'équilibre chimique pour les systèmes neutres, il suffit de prendre garde à substituer le potentiel électrochimique au potentiel chimique.

Rappelons que pour une réaction chimique, une condition d'équilibre peut s'écrire en réalisant une somme sur les substances figurant dans l'équation-bilan sous la forme :

$$\Delta_{\mathrm{r}}G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0.$$

Notons que dans cette somme les nombres ν_i sont des nombres stœchiométriques algébriques. La grandeur $\Delta_r G$ est l'enthalpie libre de réaction associée à l'équation-bilan étudiée. De façon analogue, la condition d'équilibre électrochimique à la surface d'une électrode peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta_r \widetilde{G} = \sum_i \nu_i \widetilde{\mu}_i = 0$$

avec une nouvelle fois ν_i nombres stœchiométriques algébriques. Dans ce cas, la grandeur $\Delta_r \widetilde{G}$ (généralisation de la fonction $\Delta_r G$ aux réactions électrochimiques) est une **enthalpie libre de réaction électrochimique**.

c) Jonctions électriques et électrochimiques

Considérons dans un premier cas deux métaux en contact dont l'interface peut être traversée par des électrons. Le premier métal (noté M_1) possède un potentiel noté ϕ_1, et de façon symétrique le deuxième métal (noté M_2) possède un potentiel noté ϕ_2. À l'équilibre électrochimique le potentiel électrochimique d'un électron est le même dans les deux métaux. Cette égalité conduit à la relation :

$$\mu_{e^-,M_1} - F\phi_1 = \mu_{e^-,M_2} - F\phi_2$$

ou encore :

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{\mu_{e^-,M_2} - \mu_{e^-,M_1}}{F}$$

qui est une grandeur constante (μ_{e^-,M_1} et μ_{e^-,M_2} désignent respectivement le potentiel chimique de l'électron dans le métal 1 et dans le métal 2). La différence de potentiel $\phi_2 - \phi_1$ entre deux phases métalliques est appelée **ddp de contact** ou encore **ddp galvanique**. Dans certains cas (piles), il est nécessaire d'isoler deux compartiments tout en assurant une circulation ionique entre les deux compartiments. On utilise alors en pratique un pont salin généralement constitué d'une solution gélifiée de chlorure de potassium (K^+, Cl^-) ou de nitrate de potassium (K^+,NO_3^-). Ce pont a la propriété de n'occasionner qu'une différence de potentiel très faible. Dans la suite, les différences de potentiel consécutives à la présence de **jonctions électrochimiques** (type pont salin) seront négligées.

d) Expression thermodynamique de la différence de potentiel métal/solution

En reprenant le cas du conducteur $M(s)$ au contact des ions M^{n+}, il est désormais possible d'exprimer la différence de potentiel $\phi_M - \phi_S$ en fonction de potentiels chimiques par :

$$\phi_M - \phi_S = \frac{\mu_{M^{n+}} + n\mu_{e^-,M} - \mu_M}{nF}.$$

Cette relation a été établie pour le couple oxydant-réducteur particulier de la forme $M^{n+}/M(\mathrm{s})$ mais il est correct de généraliser le raisonnement à tout autre couple oxydant-réducteur sous la forme :

$$\phi_M - \phi_S = \frac{\mu_{Ox} + n\mu_{\mathrm{e}^-,M} - \mu_{Red}}{nF}$$

où *Ox* et *Red* désignent les formes oxydée et réduite d'un couple oxydant-réducteur, *n* indique toujours le nombre d'électrons échangé dans la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple étudié et écrite sous la forme :

$$Ox \quad + \quad n\,\mathrm{e}^- \quad = \quad Red$$

M désigne le conducteur métallique à la surface duquel a lieu la réaction d'échange électronique. Un cas particulier retient l'attention : il s'agit du couple oxydant-réducteur $\mathrm{H}^+/\mathrm{H}_2(\mathrm{g})$ engagé dans l'électrode standard à hydrogène. Lorsque l'équilibre :

$$\mathrm{H}_2\ (\mathrm{g}) \quad = \quad 2\,\mathrm{H}^+ \quad + \quad 2\,\mathrm{e}^-$$

est réalisé à la surface d'une électrode de platine, le potentiel est fourni par la relation :

$$\phi_{\mathrm{Pt}} - \phi_S = \frac{2\mu_{\mathrm{H}^+} + 2\mu_{\mathrm{e}^-,\,\mathrm{Pt}} - \mu_{\mathrm{H}_2}}{2F}.$$

Dans le cas où les participants sont dans leur état standard respectif, il vient :

$$\phi_{\mathrm{Pt}} - \phi_S = \frac{2\mu^\circ_{\mathrm{H}^+} + 2\mu_{\mathrm{e}^-,\,\mathrm{Pt}} - \mu^\circ_{\mathrm{H}_2}}{2F} = \frac{\mu_{e^-,\,\mathrm{Pt}}}{F}$$

puisque par convention on pose $\mu^\circ_{\mathrm{H}_2} = 2\mu^\circ_{\mathrm{H}^+}$ quelle que soit la température.

1.2 Force électromotrice d'une pile et potentiel d'oxydoréduction. Affinité chimique

a) Définitions, structure d'une pile (rappels)

Pile et demi-pile. Une pile est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique (circulation d'électrons) à un circuit extérieur. Elle est constituée de deux cellules distinctes dont la communication est assurée par une circulation d'ions (pont ionique ou pont salin). Chaque cellule, appelée demi-pile, contient les deux membres d'un couple oxydant-réducteur.

Électrodes, schématisation d'une pile. Une électrode est un système constitué de deux phases en contact pouvant être le siège d'un transfert de charge (d'une phase vers l'autre). La séparation entre ces deux phases (qui correspond physiquement à une surface dans l'espace) est notée conventionnellement par un trait |. Ces deux

phases diffèrent par la nature des porteurs de charge : dans une phase la conduction est assurée en général par les électrons (c'est très souvent un métal, ce peut aussi être du graphite qui est un conducteur), dans l'autre phase la conduction est assurée par des ions ; il s'agit donc d'un électrolyte. C'est le conducteur électronique qui est en contact avec l'extérieur, il constitue alors une des bornes de la pile.

Définition

Lorsque la réaction de transfert d'électron à l'interface entre les deux phases correspond à une réduction, l'électrode est qualifiée de **cathode**. Lorsque la réaction de transfert d'électron à l'interface entre les deux phases correspond à une oxydation, l'électrode est qualifiée d'**anode**.

Une pile est la réunion de deux électrodes (ou demi-piles). L'électrolyte de chaque électrode est *a priori* différent et n'a pas à être mélangé. Pour assurer la séparation tout en assurant le contact électrique, on utilise un **pont salin** où il existe des ions mais la nature du milieu (gel ou verre poreux) empêche le mélange par convection.

Ce pont salin est représenté symboliquement par $\vdots\vdots$. Il existe des piles, qualifiées de piles sans jonction, où cette séparation n'est pas nécessaire.

b) Expression thermodynamique du potentiel d'oxydoréduction

L'équation de NERNST relative au couple oxydant-réducteur noté Ox/Red fournit l'expression de la force électromotrice d'une pile mesurée par un voltmètre dont le pôle négatif est relié à une électrode standard à hydrogène et le pôle positif à une demi-pile contenant le couple oxydant-réducteur étudié (en absence de considérations cinétiques). Nous supposons ici que les formes Ox et Red sont présentes en solution, ce qui légitime l'utilisation d'un conducteur métallique en platine. La force électromotrice mesurée correspond à la pile :

$$(1) \quad \mathrm{Pt} \mid \mathrm{H^+, H_2\,(g)} \vdots\vdots \mathit{Ox}, \mathit{Red} \mid \mathrm{Pt} \qquad (2)$$

Les fils électriques sont constitués de cuivre. Précisons par un indice 2 les éléments de la demi-pile engageant le couple Ox, Red et par un indice 1 les éléments de l'électrode standard à hydrogène. Le fil de cuivre reliant la demi-pile 2 au voltmètre est noté Cu,2 tandis que le fil de cuivre relié à l'électrode standard à hydrogène est noté Cu,1. La différence de potentiel observée prend la forme :

$$\Delta E = (\phi_{\mathrm{Cu,2}} - \phi_{\mathrm{Pt,\,2}}) + (\phi_{\mathrm{Pt,\,2}} - \phi_{\mathrm{Sol2}}) + (\phi_{\mathrm{Sol2}} - \phi_{\mathrm{Sol1}}) - (\phi_{\mathrm{Pt,\,1}} - \phi_{\mathrm{Sol1}}) - (\phi_{\mathrm{Cu,1}} - \phi_{\mathrm{Pt,\,1}})$$

La force électromotrice mesurée à courant nul est occasionnée non seulement par les forts gradients de potentiel localisés notamment entre les conducteurs métalliques et

les solutions contenues dans chacune des demi-piles mais aussi par une différence de potentiel inhérente à la présence du pont salin (**potentiel de jonction liquide**). Nous avons souligné précédemment qu'une première approximation permet de négliger le terme correspondant au potentiel de jonction liquide devant les termes correspondant notamment aux différences de potentiel métal/solution. Dans ces conditions :

$$\Delta E = (\phi_{\mathrm{Cu},2} - \phi_{\mathrm{Pt},2}) + (\phi_{\mathrm{Pt},2} - \phi_{\mathrm{Sol}2}) - (\phi_{\mathrm{Pt},1} - \phi_{\mathrm{Sol}1}) - (\phi_{\mathrm{Cu},1} - \phi_{\mathrm{Pt},1})$$

Il vient donc :

$$\Delta E = \frac{\mu_{\mathrm{e}^-,\mathrm{Cu},2} - \mu_{\mathrm{e}^-,\mathrm{Pt},2}}{F} + \frac{\mu_{Ox} + n\mu_{\mathrm{e}^-,\mathrm{Pt},2} - \mu_{Red}}{nF} - \frac{\mu_{\mathrm{e}^-,\mathrm{Pt},1}}{F} - \frac{\mu_{\mathrm{e}^-,\mathrm{Cu},1} - \mu_{\mathrm{e}^-,\mathrm{Pt}}}{F}$$

c'est-à-dire :

$$\Delta E = \frac{\mu_{Ox} - \mu_{Red}}{nF}$$

en considérant que $\mu_{\mathrm{e}^-,\mathrm{Pt},2} = \mu_{\mathrm{e}^-,\mathrm{Pt},1}$ et $\mu_{\mathrm{e}^-,\mathrm{Cu},2} = \mu_{\mathrm{e}^-,\mathrm{Cu},1}$ (le même métal est utilisé dans chacun des deux cas). Cette valeur est confondue avec le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple Ox/Red : $E_{Ox/Red}$ dont l'expression thermochimique est donnée par :

$$E_{Ox/Red} = \frac{\mu_{Ox} - \mu_{Red}}{nF}.$$

Dans les conditions standard cette relation prend la forme :

$$E^\circ_{Ox/Red}(T) = \frac{\mu^\circ_{Ox}(T) - \mu^\circ_{Red}(T)}{nF}.$$

Cette relation est généralisable aux équilibres électrochimiques pour lesquels le conducteur métallique participe à l'échange électronique.

c) Établissement de la loi des potentiels de NERNST

Considérons une électrode siège de l'équilibre électrochimique :

$$Red \quad = \quad Ox \quad + \quad n\,\mathrm{e}^-.$$

Le conducteur métallique à la surface duquel a lieu l'échange électronique est noté M. Les potentiels chimiques μ_{Ox} et μ_{Red} sont explicités. Leur expression dépend de l'état physique des constituants (voir chapitre potentiel chimique). Nous accepterons ici une forme générale du potentiel chimique sous la forme :

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

avec a_i activité du constituant i. Dans ces conditions :

$$E_{Ox/Red} = \frac{\mu^\circ_{Ox}(T) - \mu^\circ_{Red}(T)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) = E^\circ_{Ox/Red}(T) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)$$

Si des nombres stœchiométriques interviennent dans la demi-équation d'oxydoréduction :

$$\alpha\, Red \quad = \quad \beta\, Ox \quad + \quad n\, e^{-}$$

le potentiel s'exprime par :

$$E_{Ox/Red} \quad = \quad \frac{\beta\mu_{Ox} - \alpha\mu_{Red}}{nF} = \frac{\beta\mu^{\circ}_{Ox}(T) - \alpha\mu^{\circ}_{Red}(T)}{nF} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a^{\beta}_{Ox}}{a^{\alpha}_{Red}}\right)$$

ce qui donne :

$$E_{Ox/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red}(T) + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a^{\beta}_{Ox}}{a^{\alpha}_{Red}}\right)$$

d) Cas de la pile DANIELL

Nous avons vu, en première année, que la pile DANIELL est constituée de deux demi-piles engageant les couples Zn^{2+}/Zn(s) et Cu^{2+}/Cu(s). La représentation schématique de la pile est :

$$Zn\ (s)\ |\ Zn^{2+}\ \vdots\vdots\ Cu^{2+}\ |\ Cu\ (s).$$

Le circuit extérieur est relié à un voltmètre par l'intermédiaire de fils de cuivre. La pile est représentée à la figure 8.1.

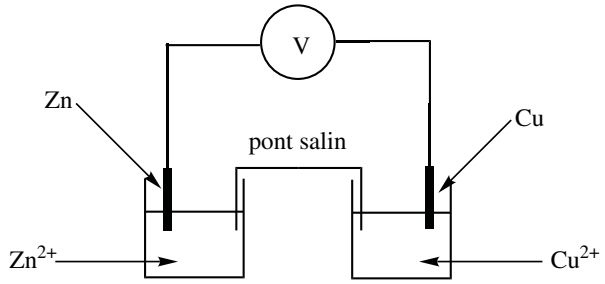


Figure 8.1 – Représentation schématique de la pile DANIELL

Le **pont salin** est constitué d'un gel (agar-agar) saturé par une solution ionique type nitrate de potassium (K^+,NO_3^-) ou chlorure de potassium (K^+,Cl^-). Expérimentalement une différence de potentiel est observée entre les deux bornes de la pile, le cuivre constitue le pôle positif tandis que le zinc constitue le pôle négatif. La **force électromotrice** mesurée à courant nul est occasionnée non seulement par les forts gradients de potentiel localisés notamment entre les conducteurs métalliques et les

solutions contenues dans chacune des demi-piles mais aussi par une différence de potentiel inhérente à la présence du pont salin (potentiel de jonction liquide que nous négligerons en première approximation). La force électromotrice est exprimée par :

$$\Delta E = \phi_{\mathrm{Cu},1} - \phi_{\mathrm{Cu},2} = \left(\phi_{\mathrm{Cu},1} - \phi_{\mathrm{sol,\ Cu^{2+}}}\right) + \left(\phi_{\mathrm{sol,Cu^{2+}}} - \phi_{\mathrm{sol,Zn^{2+}}}\right) - \left(\phi_{\mathrm{Zn}} - \phi_{\mathrm{sol,Zn^{2+}}}\right) - \left(\phi_{\mathrm{Cu},2} - \phi_{\mathrm{Zn}}\right)$$

où $\phi_{\mathrm{Cu},1}$ et $\phi_{\mathrm{Cu},2}$ désignent les potentiels électriques des conducteurs métalliques en cuivre reliés respectivement à la demi-pile Cu^{2+}/Cu(s) et à la demi-pile Zn(s)/Zn^{2+}. Les potentiels $\phi_{\mathrm{sol,Cu^{2+}}}$ et $\phi_{\mathrm{sol,\ Zn^{2+}}}$ désignent les potentiels électriques des solutions contenant les ions Cu^{2+} d'une part et les ions Zn^{2+} d'autre part.
Le terme $\phi_{\mathrm{sol,Cu^{2+}}} - \phi_{\mathrm{sol,Zn^{2+}}}$ est le **potentiel de jonction liquide**, sa contribution est négligée (voir plus haut). Un calcul analogue à celui mené sur la pile :

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H^+, H_2\ (g)} \ \vdots\vdots \ Ox, Red \mid \mathrm{Pt}$$

montre que la différence de potentiel ΔE s'exprime comme la différence des potentiels d'oxydoréduction fournis par la relation de NERNST :

$$\Delta E = E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} - E_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}}.$$

Rappelons que le **potentiel d'oxydoréduction** est une grandeur thermodynamique associée à un couple oxydant-réducteur et qui fournit le **potentiel d'équilibre** d'une électrode en absence de contraintes cinétiques particulières. Ainsi la force électromotrice mesurée par le voltmètre s'exprime en fonction des potentiels chimiques par la relation :

$$\Delta E = \frac{\mu_{\mathrm{Cu^{2+}}} - \mu_{\mathrm{Cu}} - \mu_{\mathrm{Zn^{2+}}} + \mu_{\mathrm{Zn}}}{2F}$$

en utilisant l'expression thermochimique du potentiel d'oxydoréduction explicitée précédemment.

e) Affinité chimique

Exprimons dans ce dernier cas l'affinité chimique $\mathscr{A}$ associée à l'équation de pile. Cette équation qui est la somme des réactions susceptibles d'intervenir à l'anode et à la cathode s'écrit sous la forme :

$$\mathrm{Zn\ (s)} \quad + \quad \mathrm{Cu^{2+}} \quad = \quad \mathrm{Zn^{2+}} \quad + \quad \mathrm{Cu\ (s).}$$

L'affinité chimique $\mathscr{A}$ s'écrit :

$$\mathscr{A} = -\Delta_{\mathrm{r}} G = -\sum_i \nu_i \mu_i = \mu_{\mathrm{Zn}} + \mu_{\mathrm{Cu^{2+}}} - \mu_{\mathrm{Zn^{2+}}} - \mu_{\mathrm{Cu}}.$$

Il existe donc une relation liant la force électromotrice de la pile DANIELL à l'affinité chimique de l'équation de pile sous la forme :

$$2F\Delta E = 2F\left(E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}\right) = \mathscr{A} = -\Delta_r G.$$

Dans les conditions standard cette relation prend la forme :

$$2F(E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}(T) - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}(T)) = \mathscr{A}^\circ(T) = -\Delta_r G^\circ(T) = T\Delta_r S^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(T)$$

f) Interprétation, généralisation

Les expressions précédentes permettent de relier le sens de circulation des électrons fournis par une pile DANIELL à un circuit extérieur au sens spontané d'évolution de l'équation de pile. Considérons le cas $E_{Cu^{2+}/Cu} > E_{Zn^{2+}/Zn}$. Il s'agit du cas le plus fréquent (sauf concentrations inhabituelles) compte tenu des valeurs des potentiels standard : $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34$ V et $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ V à 298 K. Nous avons ici une affinité chimique $\mathscr{A}^\circ$ positive, ce qui indique que le sens spontané d'évolution du système obtenu en mélangeant le contenu des deux demi-piles conduit à une disparition de zinc Zn(s) et d'ions Cu^{2+} au profit de la formation de cuivre Cu(s) et d'ions Zn^{2+}. Lors du fonctionnement de cette pile on assiste effectivement à une réaction d'oxydation de l'électrode en zinc en ions Zn^{2+} (anode) et à une réaction de réduction des ions Cu^{2+} en cuivre Cu(s) (cathode).
Au sein de la pile, les électrons échangés au cours de la réaction d'oxydoréduction sont canalisés et empruntent un circuit électrique extérieur, l'équation-bilan de fonctionnement de la pile est une réaction spontanée. Lorsque l'équilibre thermodynamique de la pile est atteint, l'affinité chimique $\mathscr{A}$ s'annule : $\mathscr{A} = 0$, ce qui est équivalent à une égalité des potentiels : $E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Zn^{2+}/Zn}$. La force électromotrice de la pile est alors nulle, résultat qui avait été fourni à l'occasion du cours de première année. Les résultats thermochimiques fournis pour le fonctionnement de la pile DANIELL sont généralisés à une réaction d'oxydoréduction quelconque sous la forme suivante : à l'occasion de la réaction engageant les couples oxydant-réducteur Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 et témoignant de l'échange de n électrons :

$$Red_1 \quad + \quad Ox_2 \quad = \quad Ox_1 \quad + \quad Red_2$$

l'affinité chimique $\mathscr{A}$ s'exprime en fonction des potentiels d'oxydoréduction par :

$$\mathscr{A} = -\Delta_r G = nF\left(E_{Ox_2/Red_2} - E_{Ox_1/Red_1}\right).$$

L'affinité chimique indique par son signe le sens spontané d'évolution du système chimique étudié. Dans l'état standard cette relation prend la forme :

$$\mathscr{A}^\circ(T) = -\Delta_r G^\circ(T) = nF\left(E^\circ_{Ox_2/Red_2}(T) - E^\circ_{Ox_1/Red_1}(T)\right).$$

1.3 Enthalpie libre standard de réaction associée à une demi-équation d'oxydoréduction

Reprenons l'exemple de la réaction d'oxydoréduction (notée (E)) traduisant le fonctionnement de la pile DANIELL :

$$\mathrm{Zn\ (s)} \quad + \quad \mathrm{Cu^{2+}} \quad = \quad \mathrm{Zn^{2+}} \quad + \quad \mathrm{Cu\ (s)} \qquad \text{(E)}.$$

Il est possible de faire apparaître l'enthalpie libre standard de cette réaction sous la forme de la différence de deux termes associés à chacun des deux couples oxydant-réducteur :

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} + nFE^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}} = \left(\mu^\circ_{\mathrm{Cu}} - \mu^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}}}\right) - \left(\mu^\circ_{\mathrm{Zn}} - \mu^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}}}\right).$$

Les grandeurs $\left(\mu^\circ_{\mathrm{Cu}} - \mu^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}}}\right)$ et $\left(\mu^\circ_{\mathrm{Zn}} - \mu^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}}}\right)$ n'ont aucune signification physique précise mais sont homogènes à des enthalpies libres de réaction, on les note de façon conventionnelle sous la forme :

$$\Delta_r G^{\circ *}_1 = \mu^\circ_{\mathrm{Cu}} - \mu^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}}} \qquad \text{et} \qquad \Delta_r G^{\circ *}_2 = \mu^\circ_{\mathrm{Zn}} - \mu^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}}}.$$

L'équation-bilan (E) associée à l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ s'écrit comme la combinaison linéaire des **demi-équations d'oxydoréduction** notées ($\mathrm{E_1}$) et ($\mathrm{E_2}$) :

$$\mathrm{Cu^{2+}} \quad + \quad \mathrm{2\,e^-} \quad = \quad \mathrm{Cu\ (s)} \qquad (\mathrm{E_1})$$

$$\mathrm{Zn^{2+}} \quad + \quad \mathrm{2\,e^-} \quad = \quad \mathrm{Zn\ (s)} \qquad (\mathrm{E_2})$$

sous la forme $(\mathrm{E}) = (\mathrm{E_1}) - (\mathrm{E_2})$. Nous constatons par ailleurs que l'enthalpie libre standard de réaction s'exprime par :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^{\circ *}_1 - \Delta_r G^{\circ *}_2.$$

Nous pouvons donc associer formellement à chaque demi-équation d'oxydoréduction la grandeur $\Delta_r G^{\circ *}_i = -nFE^\circ_i$ et appliquer la loi de HESS (additivité des grandeurs de réactions avec les équations-bilans). De façon générale nous associerons dans la suite à chaque demi-équation d'oxydoréduction écrite sous la forme :

$$Ox \quad + \quad n\,\mathrm{e^-} \quad = \quad Red$$

une enthalpie libre standard de réaction écrite sous la forme :

$$\Delta_r G^{\circ *} = \mu^{\circ}_{Red} - \mu^{\circ}_{Ox} = -nFE^{\circ}_{Ox/Red}$$

et nous appliquerons la loi de HESS. Prenons bien garde à comprendre que les grandeurs $\Delta_r G^{\circ *}$ ne présentent pas d'interprétation physique rigoureuse mais se révèlent des outils particulièrement commodes pour calculer les constantes standard d'équilibre ou des potentiels standard inconnus.
Par ailleurs, notons la présence d'un signe négatif dans l'expression fournie lorsque la demi-équation d'oxydoréduction témoigne d'une forme oxydée à gauche.

1.4 Applications

a) Calcul d'une constante d'équilibre

L'utilisation des enthalpies libres standard associées aux demi-équations d'oxydoréduction permet de calculer rapidement la constante standard d'équilibre associée à une réaction d'oxydoréduction.

Étude d'un exemple

Étudions la réaction de l'ion Fe^{3+} avec l'ion Sn^{2+} qui fournit les ions Sn^{4+} et Fe^{2+}. Les potentiels standard sont donnés par $E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}13$ V et $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V à 298 K. Le but est de calculer la valeur de la constante d'équilibre associée à cette réaction (à 298 K). Écrivons les deux demi-équations d'oxydoréduction engagées dans l'échange électronique :

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad (E_1) \quad \Delta_r G^{\circ *}_1 = -FE^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

$$Sn^{4+} + 2\,e^- = Sn^{2+} \quad (E_2) \quad \Delta_r G^{\circ *}_2 = -2FE^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$$

L'équation-bilan d'oxydoréduction s'écrit sous la forme :

$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+} \quad (E) \quad \Delta_r G^{\circ}.$$

c'est-à-dire comme la combinaison linéaire des deux demi-équations d'oxydoréduction $(E) = 2(E_1) - (E_2)$. En conséquence nous avons la relation :

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}_T = 2\Delta_r G^{\circ *}_1 - \Delta_r G^{\circ *}_2 = -2F\left(E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}\right)$$

dans laquelle K°_T désigne la constante standard d'équilibre associée à l'équation (E), T, la température (en K), R, la constante des gaz parfaits ($R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}) et F, la constante de FARADAY. De façon numérique :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0{,}06 \text{ V à } 298 \text{ K},$$

qui fournit à 298 K la relation :

$$\log K_T^\circ = \frac{2}{0,06}\left(E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}\right)$$

qui permettra aisément le calcul de la constante standard d'équilibre.
Application numérique : $K_T^\circ = 2,1.10^{21}$ (réaction quantitative).

Généralisation
Le résultat précédent est général en oxydoréduction, la constante standard d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction vérifie à 298 K la relation :

$$\log K_T^\circ = \frac{n}{0,06}\,(E_1^\circ - E_2^\circ)$$

où n est le nombre d'électrons engagés dans la réaction, E_1° le potentiel standard du couple dont la forme oxydée est à gauche de l'équation-bilan et E_2° le potentiel standard du couple dont la forme oxydée est à droite de l'équation-bilan.

Exercice résolu

Oxydation de Fe^{2+} en ion Fe^{3+} par l'ion permanganate MnO_4^-
La réaction se déroule en milieu acide et le permanganate est réduit sous forme d'ions Mn^{2+}. Calculer pour un pH égal à 0 et pour une température de 298 K la valeur numérique de la constante standard d'équilibre relative à la réaction d'oxydoréduction évoquée. On fournit les valeurs numériques des potentiels standard à pH = 0 et à 298 K : $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V et $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51$ V.

Réponse : la réaction (E) d'oxydoréduction s'écrit :

$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ = 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad (E)$$

Il s'agit d'une combinaison linéaire des deux demi-équations d'oxydoréduction :

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad \Delta_r G_1^{\circ *} = -FE^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \qquad (E_1)$$

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad \Delta_r G_2^{\circ *} = -5FE^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} \qquad (E_2)$$

La combinaison linéaire s'écrit :

$$(E) = (E_2) - 5(E_1)$$

ce qui se traduit par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = 5F\left(E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}}\right)$$

avec $\Delta_r G^\circ$ enthalpie libre standard de la réaction d'oxydoréduction (E). En écrivant $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_T^\circ$ et en considérant que $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0{,}06$ V à 298 K, il vient :

$$\log K_T^\circ = \frac{5}{0{,}06} \left(E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \right)$$

soit *numériquement* :

$$K_T^\circ = 4{,}6.10^{61} \text{ (réaction quantitative).}$$

b) Couple complexé, précipité ou engagé dans un équilibre acido-basique

Comme cela a été mis en évidence en première année, les propriétés oxydoréductrices d'un couple peuvent être considérablement modifiées en fonction du milieu, c'est-à-dire si la forme oxydée ou la forme réduite du couple réagit avec une espèce présente dans le milieu (réactions de complexation, réactions de précipitation, réactions acido-basique, etc.). La méthode utilisant les enthalpies libres standard associées aux demi-équations d'oxydoréduction permet de calculer le nouveau potentiel standard d'un couple oxydant-réducteur dont les membres sont complexés, précipités ou engagés dans un équilibre acido-basique en fonction du potentiel standard des espèces correspondantes non complexées, non précipitées ou encore ayant capté ou cédé un proton et en fonction de constantes d'équilibre (β_i, K_s ou K_A).

Considérons le cas suivant, évoqué à l'occasion du cours de première année : en milieu ammoniacal, le cuivre (les espèces ioniques Cu^+ et Cu^{2+}) est sous formes complexées $[Cu(NH_3)_2]^+$ et $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Les constantes globales de formation de ces deux complexes sont respectivement $\beta_2 = 6{,}3.10^{10}$ et $\beta_4 = 4{,}0.10^{12}$. Le potentiel standard du couple oxydant-réducteur Cu^{2+}/Cu^+ est donné par $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}17$ V à 298 K.

Le but est de déterminer la valeur du potentiel standard noté $E^\circ_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^+}$ correspondant au couple Cu^{2+}/Cu^+ complexé en milieu ammoniacal. Utilisons une méthode thermochimique, comme évoqué plus haut, et écrivons la demi-équation d'oxydoréduction correspondant au couple $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^+$:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + e^- = [Cu(NH_3)_2]^+ + 2\,NH_3 \qquad (E_1)$$

$$\Delta_r G_1^{\circ *} = -F E^\circ_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^+}$$

Écrivons la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple Cu^{2+}/Cu^+ puis les différentes réactions de complexation, en précisant les valeurs des enthalpies libres

standard de réaction :

$$\mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{e^-} = \mathrm{Cu^+} \qquad \Delta_r G_2^{\circ *} = -FE^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu^+}} \qquad (\mathrm{E_2})$$

$$\mathrm{Cu^{2+}} + 4\,\mathrm{NH_3} = [\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+} \qquad \Delta_r G_3^\circ = -RT\ln\beta_4 \qquad (\mathrm{E_3})$$

$$\mathrm{Cu^+} + 2\,\mathrm{NH_3} = [\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^{+} \qquad \Delta_r G_4^\circ = -RT\ln\beta_2 \qquad (\mathrm{E_4})$$

L'équation $(\mathrm{E_1})$ s'écrit comme une combinaison linéaire des trois autres équations : $(\mathrm{E_1}) = (\mathrm{E_2}) - (\mathrm{E_3}) + (\mathrm{E_4})$. Cette combinaison linéaire conduit à la relation :

$$\Delta_r G_1^{\circ *} = \Delta_r G_2^{\circ *} - \Delta_r G_3^\circ + \Delta_r G_4^\circ$$

et après réorganisation de la relation, nous avons à 298 K :

$$E^\circ_{[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+} = E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu^+}} + 0{,}06\log\left(\frac{\beta_2}{\beta_4}\right).$$

L'application numérique conduit à $E^\circ_{[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+} = 0{,}06$ V.

Le comportement du cuivre et de ses ions en solution ammoniacale est considérablement modifié, comme précisé en première année. Le complexe $[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+$ se révèle stable alors que l'ion $\mathrm{Cu^+}$ subit en absence de milieu ammoniacal une réaction de dismutation.

Exercice résolu

Relations entre potentiels standard d'oxydoréduction ; couplage des réactions d'oxydoréduction et des réactions acido-basiques.

En utilisant une méthode thermochimique, exprimer le potentiel standard du couple $\mathrm{HClO/Cl_2}$ (noté $E^\circ_{\mathrm{HClO/Cl_2}}$) en fonction du potentiel standard du couple $\mathrm{ClO^-/Cl_2}$ ($E^\circ_{\mathrm{ClO^-/Cl_2}}$) et de la constante d'acidité K_A du couple acido-basique $\mathrm{HClO/ClO^-}$.

Réponse : nous devons écrire les demi-équations d'oxydoréduction associées aux deux couples oxydant-réducteur considérés et écrire la réaction de dissociation de l'acide HClO. Une enthalpie libre standard est associée à chacune des équations.

$$2\,\mathrm{HClO} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} = \mathrm{Cl_2} + 2\,\mathrm{H_2O} \qquad (\mathrm{E_1})$$
$$\Delta_r G_1^{\circ *} = -2FE^\circ_{\mathrm{HClO/Cl_2}}$$

$$2\,\mathrm{ClO^-} + 4\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} = \mathrm{Cl_2} + 2\,\mathrm{H_2O} \qquad (\mathrm{E_2})$$
$$\Delta_r G_2^{\circ *} = -2FE^\circ_{\mathrm{ClO^-/Cl_2}}$$

$$\mathrm{HClO} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{ClO^-} + \mathrm{H_3O^+} \qquad (\mathrm{E_3})$$
$$\Delta_r G_1^\circ = -RT\ln K_A$$

L'équation (E_1) s'écrit sous la forme de la combinaison linéaire :

$$(E_1) = (E_2) + 2 \times (E_3)$$

qui conduit à la relation :

$$-2FE^\circ_{HClO/Cl_2} = -2FE^\circ_{ClO^-/Cl_2} - 2RT \ln K_A.$$

À 298 K, nous avons donc la relation $E^\circ_{HClO/Cl_2} = E^\circ_{ClO^-/Cl_2} - 0,06 pK_A$.

L'*application numérique* fournit, compte tenu des valeurs à 298 K, $K_A = 10^{-7,5}$ et $E^\circ_{ClO^-/Cl_2} = 2,08$ V, le résultat $E^\circ_{HClO/Cl_2} = 1,63$ V.

e) Cas de plusieurs nombres d'oxydation, relation entre potentiels standard

Nous avons mis en évidence lors du cours de première année que les potentiels standard $E^\circ_{A/B}$, $E^\circ_{B/C}$ et $E^\circ_{A/C}$ ne sont pas indépendants (A, B et C désignent trois composés correspondant à trois nombres d'oxydation différents d'un même élément chimique). Un diagramme de FROST permet de mettre en lumière la relation liant les potentiels standard. Une justification rigoureuse de cette relation peut être fournie en faisant appel à une méthode thermochimique.

Considérons à nouveau le cas du cuivre ; les potentiels standard $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$, $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+}$ et $E^\circ_{Cu^+/Cu}$ ne sont pas indépendants. Afin d'établir la relation permettant de calculer l'un des potentiels standard à partir des deux autres, nous devons écrire chacune des demi-équations d'oxydoréduction et associer une enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^{\circ *}_i$. Nous avons donc :

$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+ \quad (E_1) \qquad \Delta_r G^{\circ *}_1 = -FE^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+}$$

$$Cu^+ + e^- = Cu\,(s) \quad (E_2) \qquad \Delta_r G^{\circ *}_2 = -FE^\circ_{Cu^+/Cu}$$

$$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu\,(s) \quad (E_3) \qquad \Delta_r G^{\circ *}_3 = -2FE^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$$

De façon évidente l'équation (E_3) s'exprime en fonction des équations (E_1) et (E_2) par $(E_3) = (E_1) + (E_2)$. Cette relation est traduite en enthalpie libre standard de réaction par $-2FE^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = -FE^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} - FE^\circ_{Cu^+/Cu}$ et donc :

$$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = \frac{1}{2}\left(E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} + E^\circ_{Cu^+/Cu}\right).$$

À $T = 298$ K, $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,17$ V et $E^\circ_{Cu^+/Cu} = 0,52$ V, une *application numérique* fournit donc $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ V.

Exercice résolu

Relations entre potentiels standard d'oxydoréduction

Établir la relation liant les trois potentiels standard du fer : $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe}$ et $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe}$.

Réponse : écrivons les trois demi-équations d'oxydoréduction en associant leur enthalpie standard de réaction à chacune d'elles.

$$\begin{array}{lcccll} Fe^{3+} & + & e^- & = & Fe^{2+} & (E_1) \qquad \Delta_r G_1^{\circ *} = -FE^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \\ Fe^{2+} & + & 2\,e^- & = & Fe\ (s) & (E_2) \qquad \Delta_r G_2^{\circ *} = -2FE^\circ_{Fe^{2+}/Fe} \\ Fe^{3+} & + & 3\,e^- & = & Fe\ (s) & (E_3) \qquad \Delta_r G_3^{\circ *} = -3FE^\circ_{Fe^{3+}/Fe} \end{array}$$

L'équation (E_3) s'exprime par $(E_3) = (E_1) + (E_2)$, qui se traduit en enthalpie libre standard de réaction sous la forme :

$$-3FE^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = -FE^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 2FE^\circ_{Fe^{2+}/Fe},$$

c'est-à-dire après simplification :

$$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = \frac{1}{3}\left(E^\circ_{Fe^{3+}/Fe\ ^{2+}} + 2E^\circ_{Fe^{2+}/Fe}\right).$$

d) Une alternative

Les études précédentes qui utilisent la grandeur enthalpie libre standard peuvent être conduites en utilisant l'unicité de la différence de potentiel existant entre le conducteur métallique et la solution. La méthode consiste à écrire la loi de NERNST de différentes façons et d'éliminer la variable E. Reprenons, à titre d'exemple, le calcul de la constante de l'équilibre d'oxydation des ions stanneux Sn^{2+} par les ions ferrique Fe^{3+}. Écrivons la loi de NERNST pour les couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et Sn^{4+}/Sn^{2+} :

$$E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad \text{et} \qquad E = E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}.$$

En égalant ces deux expression, nous obtenons exactement le résultat obtenu par la méthode utilisant l'enthalpie libre.

2 Tracé du diagramme *E*–pH de l'eau, principales conventions

Un diagramme potentiel-pH représente l'évolution du potentiel d'oxydoréduction d'un couple donné en fonction du pH pour une température donnée (25 °C la plu-

part du temps). Le potentiel d'oxydoréduction dépend du pH à chaque fois que les ions H_3O^+ apparaissent dans la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.
Pour établir le diagramme, on trace les courbes représentatives d'équilibres entre espèces prises deux à deux, pour des valeurs conventionnelles des activités de ces espèces, en ne conservant que celles relatives aux espèces majoritaires.

2.1 Conventions de tracé et de frontière

Plusieurs conventions permettent de tracer l'évolution du potentiel E d'un couple donné en fonction du pH. Il est tout d'abord nécessaire de fixer la quantité de matière en solution ainsi que la pression d'éventuelles espèces gazeuses :

- la concentration en espèce dissoute est prise égale à une valeur fixée c_{tra}, appelée concentration de travail ;
- la pression partielle de tous les gaz est prise égale à p_{tra} (souvent égale à 1 bar).

La donnée de la concentration c_{tra} et de la pression p_{tra} constitue la **convention de tracé** ou encore **convention de travail**. Les activités en solution sont assimilées aux concentrations molaires.
La plupart du temps lorsque les deux espèces du couple sont présentes en solution, chacune des concentrations est prise égale à c_{tra}. Il s'agit alors de la **convention de frontière**. Dans cette convention la droite correspondante du diagramme sépare alors les domaines de **prédominance** des deux espèces.
Lorsqu'une seule des espèces est dissoute tandis que l'autre est un solide (équilibre électrochimique hétérogène), la valeur de la concentration en espèce dissoute est fixée par la convention de tracé. La droite correspondante du diagramme délimite alors le domaine d'**existence** du solide pour la concentration en espèce dissoute donnée.
Notons qu'il existe d'autres conventions de tracé. Il suffit de suivre scrupuleusement les indications d'un énoncé de problème. Précisons enfin que les conséquences sur l'allure du diagramme et sur son exploitation sont peu importantes.
Lorsque l'équilibre électrochimique engage une phase gazeuse et une espèce dissoute, la concentration de l'espèce dissoute et la pression partielle de l'espèce gazeuse sont fixées par la convention de tracé. La droite correspondante du diagramme sépare le domaine pour lequel la pression en gaz à l'équilibre est supérieure à la valeur choisie conventionnellement pour la pression p_{tra} de celui pour lequel la pression en gaz à l'équilibre est inférieure à la valeur choisie.

2.2 Diagramme *E*–pH de l'eau

a) Tracé du diagramme

L'eau intervient dans deux couples oxydant-réducteur :
$O_2(g)/H_2O$ (de potentiel standard $E^\circ_{O_2(g)/H_2O} = 1{,}23$ V à 298 K) et $H_2O/H_2(g)$ (de potentiel standard $E^\circ_{H_2O/H_2(g)} = 0{,}00$ V par convention). Le diagramme fait donc inter-

venir deux évolutions. Nous convenons pour les espèces gazeuses d'une convention de tracé $p_{\text{tra}} = 1$ bar.

Couple O_2(g)/H_2O

La demi-équation relative au couple oxydant-réducteur s'écrit :

$$4\,H^+ \quad + \quad O_2\,(g) \quad + \quad 4\,e^- \qquad = \qquad 2\,H_2O.$$

Le potentiel d'équilibre relatif à ce couple s'écrit moyennant les conventions admises sous la forme :

$$E = E^\circ_{O_2(g)/H_2O} + \frac{0,06\ \text{V}}{4} \log\left(\left[H^+\right]^4 p_{O_2}\right) = 1,23 - 0,06\text{pH}.$$

Il s'agit d'une droite de coefficient directeur $-0,06$ V.

Couple H_2O/H_2(g)

La demi-équation relative au couple oxydant-réducteur s'écrit :

$$2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \quad + \quad H_2O \qquad = \qquad H_2\,(g) \quad + \quad H_2O$$

ou plus simplement :

$$2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad H_2\,(g).$$

En d'autre terme, il n'y a pas de différence entre le couple H^+/H_2 et le couple H_2O/H_2. Le potentiel d'équilibre relatif à ce couple s'écrit moyennant les conventions admises sous la forme :

$$E = E^\circ_{H_2O/H_2(g)} + \frac{0,06\ \text{V}}{2} \log\left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}\right)$$

$$E\ /\ \text{V} = 0,00 - 0,06\text{pH}.$$

Il s'agit une nouvelle fois d'une droite de coefficient directeur $-0,06$ V. Le diagramme est représenté sur la figure 8.2.

b) Interprétation du diagramme

Une solution dont le point représentatif (pH,E) est au-dessus de la droite supérieure (tracée pour la pression de travail précisée) sera instable et il y aura formation de dioxygène gazeux selon la réaction d'oxydation de l'eau :

$$2\,H_2O \qquad = \qquad O_2\,(g) \quad + \quad 4\,H^+ \quad + \quad 4\,e^-$$

(les électrons sont évidemment captés par un oxydant).

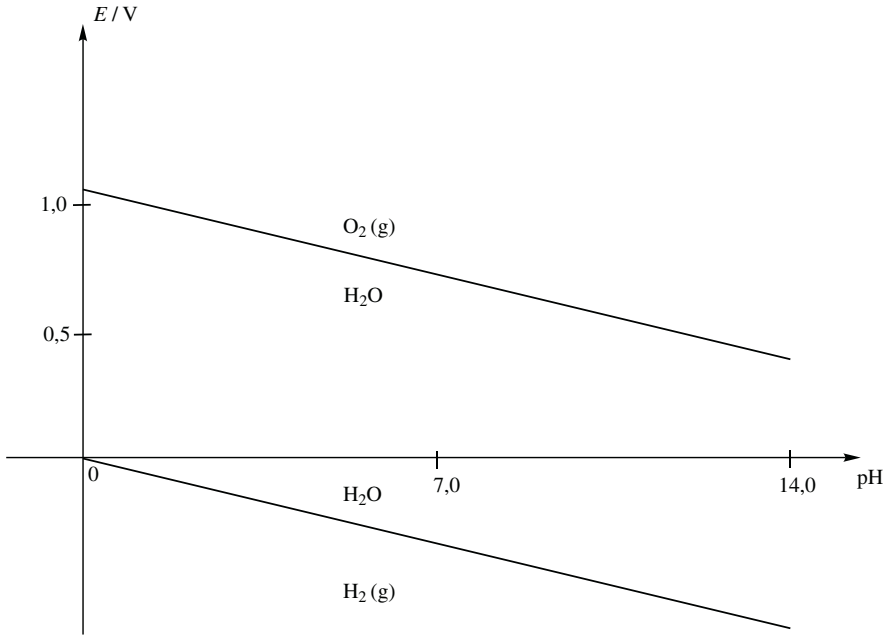


Figure 8.2 – Diagramme potentiel-pH de l'eau

Une solution dont le point représentatif (pH,E) est au-dessous de la droite inférieure, tend à dépasser la pression de tracé $p_{H_2} = 1$ bar. Ceci signifie qu'il y a formation de dihydrogène gazeux selon la réaction de réduction de l'eau :

$$2\,H^+ \quad + \quad H_2O \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad H_2\,(g) \quad + \quad H_2O$$

(les électrons sont fournis par un réducteur).
Entre les deux domaines, l'eau n'est ni réduite ni oxydée, elle est stable : on parle de **domaine de stabilité de l'eau**. Le domaine supérieur est le domaine de formation du dioxygène O_2(g) tandis que le domaine inférieur est le domaine de formation du dihydrogène H_2(g). Notons que pour un pH fixé, plus le potentiel E s'élève plus les espèces oxydées sont rencontrées. Cette observation peut se révèler utile dans certains exercices proposant d'attribuer des domaines de stabilité.

Exercice résolu

Étude du couple MnO_4^-/Mn^{2+}

Indiquer l'équation de la droite $E = f(\text{pH})$ du diagramme $E-$pH en acceptant pour convention de frontière l'égalité des concentrations en espèces dissoutes.
Réponse : écrivons la demi-équation d'oxydoréduction correspondant au couple oxy-

dant-réducteur MnO_4^-/Mn^{2+} :

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Le potentiel d'équilibre est fourni par la loi de NERNST selon :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}06\text{ V}}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \\ &= E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0{,}06\text{ V}}{5}.8\text{pH} + \frac{0{,}06\text{ V}}{5}\log\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \end{aligned}$$

En considérant une égalité des concentrations des espèces dissoutes MnO_4^- et Mn^{2+} sur la frontière (convention de frontière), il vient l'équation de droite cherchée :

$$E = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - 0{,}096\text{pH}.$$

Ce résultat montre que lorsque le pH augmente, le potentiel d'oxydoréduction diminue : l'ion MnO_4^- se révèle de moins en moins oxydant.

3 Diagramme *E*–pH du fer

En solution aqueuse, les espèces du fer les plus couramment rencontrées sont : Fe(s), Fe^{2+}, Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$(s) et $Fe(OH)_3$(s).

3.1 Conventions, diagramme de situation

La convention de tracé choisie pour le tracé du diagramme est $c_{tra} = 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Les pK_s des précipités $Fe(OH)_2$(s) et $Fe(OH)_3$(s) sont respectivement égaux à 15,1 et 37,0 à 25 °C.

Pour les équilibres engageant deux espèces dissoutes nous accepterons pour convention de frontière l'égalité des concentrations en espèces dissoutes. Par ailleurs les potentiels standard sont donnés à la même température par $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V et $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44$ V.

La première étape consiste à dresser un diagramme simplifié que nous qualifierons ici de **diagramme de situation** et qui figure le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces. Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le nombre d'oxydation stable du fer est élevé.

a) pH de précipitation

Déterminons, pour un nombre d'oxydation fixé (ici +II ou +III), la gamme de pH dans laquelle existent les précipités d'hydroxydes de fer. Étudions tout d'abord le cas du fer au nombre d'oxydation égal à +II.

Pour ce faire, considérons une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $Fe(OH)_2(s)$ apparaît, la loi de GULDBERG et WAAGE $K_{s_2} = [OH^-]^2[Fe^{2+}]$ s'applique :

$$10^{-15,1} = 10^{-2}\left(\frac{K_e}{h}\right)^2$$

qui implique : $pH = 7,5$. Ainsi, au-dessus de $pH = 7,5$ le précipité $Fe(OH)_2(s)$ est présent.

Au-dessous de ce pH la seule forme du fer de nombre d'oxydation égal à +II reste l'ion Fe^{2+}. De la même façon nous pouvons étudier le cas du fer au nombre d'oxydation égal à +III : considérons une solution contenant des ions Fe^{3+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout d'une solution de soude (sans variation de volume).

Lorsque le précipité $Fe(OH)_3(s)$ apparaît, la loi de GULDBERG et WAAGE $K_{s_3} = [OH^-]^3[Fe^{3+}]$ s'applique :

$$10^{-38} = 10^{-2}\left(\frac{K_e}{h}\right)^3$$

qui implique : $pH = 2,3$.

Ainsi au-dessus de $pH = 2,3$ le précipité $Fe(OH)_3(s)$ est présent. Au-dessous de ce pH la seule forme du fer de nombre d'oxydation égal à +III reste l'ion Fe^{3+}.

b) Diagramme de situation

Le diagramme figurant le positionnement relatif des espèces en potentiel et en pH est présenté figure 8.3.

Le diagramme de situation indique les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH :

- pour $pH < 2,3$ il faut considérer les couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Fe^{2+}/Fe(s)$;
- pour $2,3 < pH < 7,5$ il faut considérer les couples $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$ et $Fe^{2+}/Fe(s)$;
- pour $pH > 7,5$ les couples majoritaires engagés sont $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_2(s)/Fe(s)$.

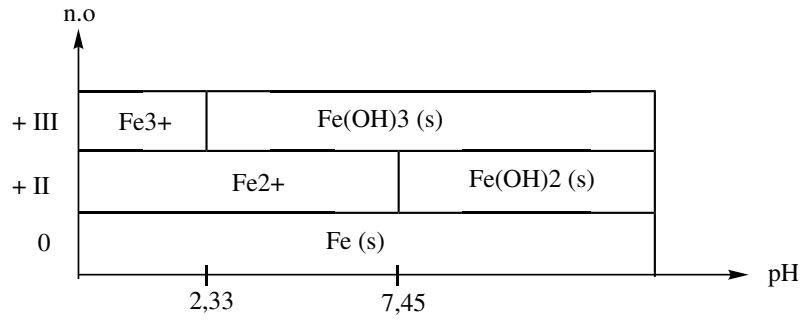


Figure 8.3 – Diagramme de situation du fer

Nous pouvons identifier à l'aide du diagramme de situation les substances susceptibles de présenter une frontière commune sur le diagramme $E-$ pH. Ainsi nous identifions clairement qu'il est raisonnable de rechercher l'équation de la frontière séparant les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} mais qu'il peut sembler *a priori* absurde d'envisager une frontière entre les domaines d'existence de Fe(s) et de $Fe(OH)_3(s)$.

Exercice résolu

Diagramme de situation du thallium Tl

Les formes considérées sont Tl(s), Tl^+, Tl^{3+} et l'hydroxyde $Tl(OH)_3(s)$. On donne à 298 K la valeur numérique $pK_s\,(Tl(OH)_3(s)) = 44$. La convention de tracé adoptée est $c_{tra} = 10^{-4}$ mol·L^{-1}.

Réponse : ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le thallium doit posséder un nombre d'oxydation élevé.

Déterminons, pour un nombre d'oxydation fixé (ici +III), la gamme de pH dans laquelle existe le précipité d'hydroxyde de thallium (+III). Pour ce faire, considérons une solution contenant des ions Tl^{3+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout d'une solution de soude (sans variation de volume).

Lorsque le précipité $Tl(OH)_3(s)$ apparaît, la loi de GULDBERG et WAAGE s'applique :

$$K_s = [OH^-]^3[Tl^{3+}]$$

$$10^{-44} = 10^{-4}\left(\frac{K_e}{h}\right)^3$$

qui implique :

$$pH = 0,7.$$

Ainsi, au-dessus de pH = 0,7 le précipité $Tl(OH)_3(s)$ est présent. Au-dessous de ce pH la seule forme du thallium de nombre d'oxydation égal à +III reste l'ion Tl^{3+}. Le thallium de nombre d'oxydation égal à +I reste l'ion Tl^+ quel que soit le pH et le thallium de nombre d'oxydation égal à 0 est le métal Tl(s) pour tout pH. Nous avons par conséquent une diagramme de situation de la forme présentée à la figure 8.4.

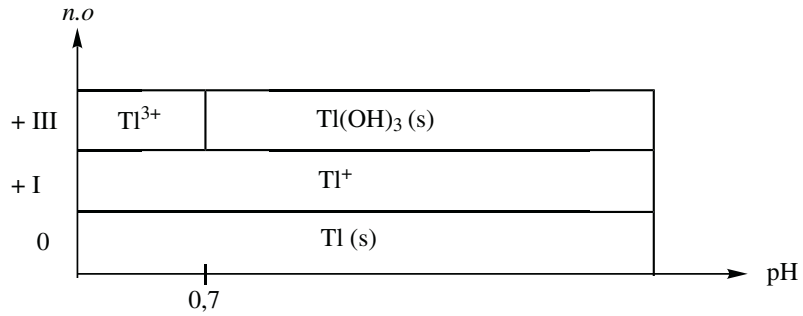


Figure 8.4 – Diagramme de situation du thallium

3.2 Équations des frontières

a) Étude de la frontière $Fe^{2+}/Fe(s)$

La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$Fe^{2+} \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad Fe\,(s)$$

et le potentiel frontière s'obient par utilisation de la formule de NERNST :

$$E = E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,06\text{ V}}{2}\log\left[Fe^{2+}\right] = -0,50\text{ V à }25\text{ °C}$$

en utilisant la convention de tracé qui fixe $\left[Fe^{2+}\right] = c_{tra} = 10^{-2}$ mol·L^{-1} . Cette frontière horizontale est valable entre pH = 0 et le pH de précipitation de l'hydroxyde de fer(II), soit pH = 7,5.

b) Étude de la frontière Fe^{3+}/Fe^{2+}

Le potentiel d'équilibre relatif au couple oxydant-réducteur Fe^{3+}/Fe^{2+} s'écrit :

$$E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77\text{ V à }25\text{ °C}$$

en utilisant la convention de frontière (équirépartition des espèces dissoutes sur la frontière séparant deux domaines de prédominance).
Cette frontière existe entre pH = 0 et le pH de précipitation de l'hydroxyde de fer(III), soit pH = 2,3.

c) Étude de la frontière $Fe(OH)_2/Fe(s)$

La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$Fe(OH)_2\ (s) \quad + \quad 2\ H^+ \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad Fe\ (s) \quad + \quad 2\ H_2O.$$

Le potentiel s'écrit à 25 °C :

$$E = E^\circ_{Fe(OH)_2/Fe} + \frac{0,06\ V}{2} \log \left[H^+\right]^2 = E^\circ_{Fe(OH)_2/Fe} - 0,06pH$$

avec $E^\circ_{Fe(OH)_2/Fe}$ constante déterminée par continuité du potentiel relatif au couple Fe(+II)/Fe(0) en pH $= 7,5$. Le potentiel prend la forme :

$$E\ /V = -0,05 - 0,06pH.$$

Cette frontière existe aux pH supérieurs à 7,5.

d) Étude de la frontière $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$

Pour $2,3 < pH < 7,5$ l'équation relative au couple $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$ s'écrit :

$$Fe(OH)_3\ (s) \quad + \quad 3\ H^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad Fe^{2+} \quad + \quad 3\ H_2O.$$

Le potentiel d'oxydoréduction est fourni à 25 °C par :

$$E = E^\circ_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} + (0,06\ V) \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} = C - 0,18pH$$

avec $C = E^\circ_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} - (0,06\ V) \log c_{tra}$ grandeur constante. Notons ici l'impérieuse nécessité de fournir une demi-équation d'oxydoréduction équilibrée avec des ions H^+ (et non HO^-) si nous désirons appliquer l'équation de NERNST utilisant des potentiels standard tabulés à pH égal à 0. La valeur de C peut être déterminée efficacement par **continuité** du potentiel relatif au couple Fe(+III)/Fe(+II) en pH $= 2,3$. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E\ /\ V = 1,18 - 0,18pH.$$

Remarquons qu'il est toutefois possible de déterminer directement la valeur numérique du potentiel standard $E^\circ_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}$ à partir du potentiel standard $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ et du produit de solubilité de l'hydroxyde $Fe(OH)_3(s)$ comme évoqué au premier paragraphe de ce chapitre. La continuité du potentiel relatif au couple $Fe(+III)/Fe(+II)$ en pH $= 2,3$ est alors un moyen de vérification des calculs effectués.
Cette deuxième méthode, certes plus élégante, présente le désavantage d'être moins

rapide qu'une utilisation de la continuité du potentiel d'équilibre. Dans la suite, une méthode utilisant la continuité du potentiel sera privilégiée.

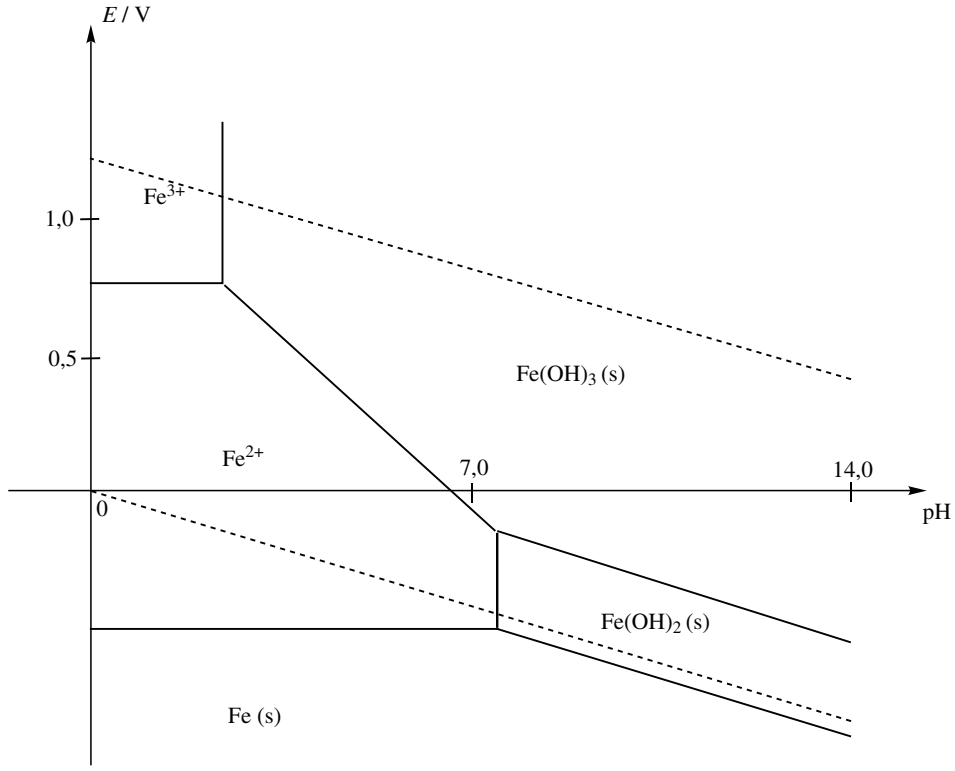


Figure 8.5 – Diagramme potentiel-pH du fer et de l'eau

e) Étude de la frontière $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$

Considérons ensuite le couple oxydant-réducteur $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$ (qui remplace le couple $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$Fe(OH)_3\ (s) \quad + \quad H^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad Fe(OH)_2\ (s) \quad + \quad H_2O.$$

Le potentiel d'oxydoréduction prend alors à 25 °C la forme :

$$E = E^\circ_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} + (0,06\text{V}) \log \left[H^+\right] = E^\circ_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} - 0,06\text{pH}.$$

La grandeur $E^\circ_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}$ constante est déterminée par continuité du potentiel relatif au couple Fe(+III)/Fe(+II) en pH $= 7,5$: ainsi le potentiel d'oxydoréduction prend la forme :

$$E \ / \ \text{V} = 0,28 - 0,06\text{pH}.$$

Le tracé du diagramme conduit au résultat présenté à la figure 8.5.

Exercice résolu

Diagramme potentiel-pH du thallium

Établir les équations des frontières du diagramme $E-$pH du thallium (espèces considérées : Tl(s), Tl^+, Tl^{3+} et l'hydroxyde $Tl(OH)_3(s)$). La convention de tracé est $c_{tra} = 10^{-4}$ mol·L^{-1} et la convention de frontière pour les espèces dissoutes suppose une égalité des concentrations. Par ailleurs on fournit (outre les valeurs numériques proposées dans le précédent exercice résolu) les valeurs à 298 K : $E^\circ_{Tl^+/Tl} = -0{,}34$ V et $E^\circ_{Tl^{3+}/Tl^+} = 1{,}26$ V.

Réponse : le diagramme de situation dressé lors du précédent exercice résolu est utilisé et permet d'identifier les domaines possédant *a priori* une frontière commune. Considérons le couple $Tl^+/Tl(s)$. La demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :

$$Tl^+ \quad + \quad e^- \qquad = \qquad Tl\,(s)$$

et le potentiel de la frontière est donné à 25 °C, en appliquant les conventions indiquées, par :

$$E = E^\circ_{Tl^+/Tl} + (0{,}06\text{ V}).\log c_{tra} = -0{,}58\text{ V}.$$

Considérons le couple Tl(+III)/Tl(+I). Pour pH $< 0{,}7$, il s'agit du couple Tl^{3+}/Tl^+ dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$Tl^{3+} \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad Tl^+$$

et le potentiel frontière s'écrit :

$$E = E^\circ_{Tl^{3+}/Tl^+} = 1{,}26\text{ V}.$$

Pour pH $> 0{,}7$ le solide $Tl(OH)_3(s)$ existe et la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$Tl(OH)_3\,(s) \quad + \quad 3H^+ \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad Tl^+ \quad + \quad 3\,H_2O.$$

Le potentiel frontière s'écrit à 25 °C :

$$E = E^\circ_{Tl(OH)_3/Tl^+} + \frac{0{,}06\text{ V}}{2}\log\left(\frac{h^3}{[Tl^+]}\right) = C - 0{,}09.\text{pH}$$

avec $C = E^\circ_{Tl(OH)_3/Tl^+} - (0{,}03\text{ V})\log\left([Tl^+]\right) = E^\circ_{Tl(OH)_3/Tl^+} - 0{,}03\log c_{tra}$. Il s'agit d'une grandeur constante dont la valeur numérique peut être déterminée par continuité du potentiel relatif au couple Tl(+III)/Tl(+I) en pH $= 0{,}7$. Une *application numérique* conduit à la valeur $C = 1{,}32$ V.

3.3 Utilisation du diagramme

Les diagrammes $E-$pH du fer et celui de l'eau sont superposés. La lecture se fait de la façon suivante : toute espèce ne disposant pas d'un domaine commun de stabilité avec l'eau est amenée à réagir avec l'eau afin de former des espèces compatibles (disposant d'un domaine commun de stabilité). Ainsi les domaines du fer Fe(s) et de l'eau sont disjoints : le fer est oxydé en solution aqueuse en ions Fe^{2+} (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté). La lecture du diagramme pour un pH donné conduit à prévoir une réaction entre l'oxydant du couple de potentiel situé le plus haut et le réducteur du couple de potentiel situé le plus bas. Les espèces Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_3(s)$ disposent d'un domaine commun de stabilité avec l'eau : aucune réaction ne les engage vis-à-vis de l'eau. Notons le résultat important suivant : plus le pH augmente et plus le potentiel d'équilibre relatif au couple Fe(+II)/Fe(0) diminue. Le caractère **réducteur** du fer est donc exalté lorsque le pH augmente.

4 Diagramme *E*–pH du zinc

Considérons le zinc sous les formes suivantes :

$$Zn(s),\ Zn^{2+},\ Zn(OH)_2(s) \text{ et } [Zn(OH)_4]^{2-}.$$

4.1 Conventions, diagramme de situation

La convention de tracé choisie pour le diagramme est $c_{tra} = 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Le pK_s du précipité $Zn(OH)_2(s)$ vaut 17,0 à 25 °C et la constante globale de formation β_4 du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ est donnée par $\beta_4 = 10^{15,5}$ à 25 °C. Le potentiel standard est donné à la même température par $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ V. Pour les équilibres engageant deux espèces dissoutes nous accepterons pour convention de frontière l'égalité des concentrations en espèces dissoutes. La première étape consiste à dresser le diagramme de situation figurant le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces. Rappelons que ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Par ailleurs, pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente et plus le zinc doit posséder un nombre d'oxydation élevé.

a) pH de précipitation et de redissolution

Déterminons, pour le nombre d'oxydation égal à +II la gamme de pH dans laquelle existe le précipité d'hydroxyde de zinc, compte tenu du caractère amphotère de cet hydroxyde (il se comporte à la fois comme une espèce acide et comme une espèce basique).

Précipitation de l'hydroxyde de zinc(II) à partir d'une solution d'ions Zn^{2+}

Considérons une solution contenant des ions Zn^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout d'une solution de soude (sans variation de volume). Lorsque le

précipité $Zn(OH)_2(s)$ apparaît, la loi de GULDBERG et WAAGE s'applique :

$$10^{-17} = 10^{-2}\left(\frac{K_e}{h}\right)^2$$

qui implique :

$$pH = 6,5.$$

Ainsi, au-dessus de pH $= 6,5$ le précipité $Zn(OH)_2(s)$ est présent. Au-dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation égal à +II reste l'ion Zn^{2+}.

Redissolution de l'hydroxyde en milieu basique

Si l'augmentation de pH est poursuivie, le caractère amphotère de l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2(s)$) rend possible une redissolution par formation d'un complexe du zinc ($[Zn(OH)_4]^{2-}$) selon la réaction :

$$Zn(OH)_2\ (s) \quad + \quad 2\ HO^- \qquad = \qquad [Zn(OH)_4]^{2-}$$

dont la constante standard d'équilibre K_T° peut être calculée à partir du produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de zinc et de β_4, constante globale de formation du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ par l'expression à 298 K :

$$K_T^\circ = K_s.\beta_4 = 10^{-1,5}.$$

Notons que l'écriture de cette réaction de redissolution obéit aux règles de la **réaction prépondérante généralisée** dont le principe a été exposé à l'occasion du cours de première année. Au moment où la dernière particule de solide disparaît (solubilisation totale du précipité sous forme de complexe), nous pouvons écrire :

$$\left[[Zn(OH)_4]^{2-}\right] = c_{tra} = 10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}$$

et en utilisant l'expression de la constante standard d'équilibre K_T° il vient :

$$10^{-1,5} = \frac{\left[[Zn(OH)_4]^{2-}\right]}{K_e^2}h^2 = \frac{10^{-2}}{10^{-28}}h^2$$

qui permet un calcul de h et donc du pH (*application numérique* : pH $= 13,8$). Ainsi, au-dessus de pH $= 13,8$ il n'y a plus de solide et la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation +II est le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

b) Diagramme de situation relatif au couple Zn(+II)/Zn(0)

Il est présenté à la figure 8.6

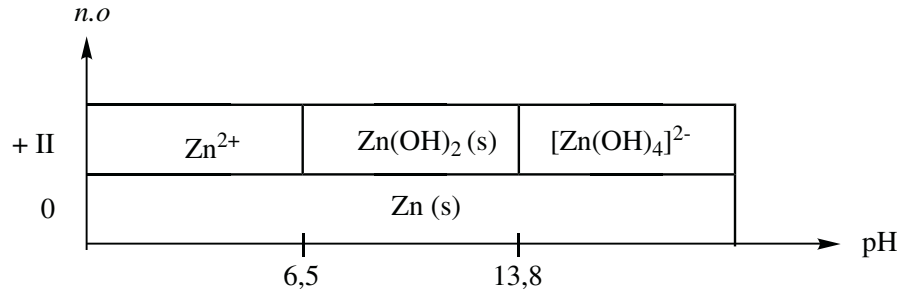


Figure 8.6 – Diagramme de situation du zinc

Ce diagramme indique les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH :

- pour pH $< 6{,}5$ le couple oxydant-réducteur majoritaire est le couple $Zn^{2+}/Zn(s)$;
- pour $6{,}5 <$ pH $< 13{,}8$ il faut considérer le couple $Zn(OH)_2(s)/Zn(s)$;
- pour pH $> 13{,}8$ le couple majoritaire engagé est $[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn(s)$.

4.2 Équations des frontières

Le potentiel standard du couple oxydant-réducteur $Zn^{2+}/Zn(s)$ est donné à 25 °C : $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ V.

a) Étude du couple $Zn^{2+}/Zn(s)$

La demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$Zn^{2+} \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad Zn\ (s)$$

et le potentiel frontière à 25 °C s'écrit :

$$E = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{(0{,}06\ \text{V})}{2} \log c_{tra} = -0{,}82\ \text{V}$$

en utilisant la convention de tracé définie lors de la détermination du diagramme de situation. Cette frontière existe pour des pH inférieurs à 6,5.

b) Étude du couple $Zn(OH)_2)/Zn(s)$

Pour $6{,}5 <$ pH $< 13{,}8$ l'hydroxyde $Zn(OH)_2(s)$ est présent. La demi-équation d'oxydoréduction correspondante s'écrit :

$$Zn(OH)_2\ (s) \quad + \quad 2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad Zn(s) \quad + \quad 2\,H_2O$$

et permet l'expression du potentiel frontière (en V) à 25 °C sous la forme :

$$E = E^{\circ}_{Zn(OH)_2/Zn} + \frac{(0,06\ V)}{2}\log h^2 = E^{\circ}_{Zn(OH)_2/Zn} - 0,06pH$$

avec $E^{\circ}_{Zn(OH)_2/Zn}$ potentiel standard dont la valeur peut être calculée en utilisant la continuité du potentiel d'équilibre relatif au couple Zn(+II)/Zn(0) en pH $= 6,5$. L'*application numérique* conduit à la valeur : $E^{\circ}_{Zn(OH)_2/Zn} = -0,43$ V.

c) Étude du couple $[Zn(OH)_4]^{2-}$/Zn(s)

Dans la zone (étroite) correspondant à des pH supérieurs à 13,8, l'hydroxyde solide n'est plus présent et la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation égal à +II est le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$. La demi-équation d'oxydoréduction relative au couple oxydant-réducteur Zn(+II)/Zn(0) s'écrit désormais :

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \quad + \quad 4\ H^+ \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad Zn\ (s) \quad + \quad 4\ H_2O$$

et le potentiel frontière est donné à 25 °C par :

$$E = E^{\circ}_{[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn} + \frac{(0,06\ V)}{2}\log(h^4\,[Zn(OH)_4]) = E^{\circ}_{[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn} + 0,03\log c_{tra} - 0,12pH.$$

$E^{\circ}_{[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn} + 0,03\log c_{tra}$ est une nouvelle fois une constante dont la valeur est calculée en utilisant la continuité du potentiel d'équilibre du couple Zn(+II)/Zn(0) en pH $= 13,80$.
L'*application numérique* conduit à la valeur $E^{\circ}_{[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn} + 0,03\log c_{tra} = 0,40$ V.
Le tracé du diagramme conduit au résultat présenté à la figure 8.7.

4.3 Utilisation du diagramme

Les diagrammes $E-$pH du zinc et celui de l'eau sont superposés. La lecture se fait comme évoqué lors de l'exploitation du diagramme relatif au fer : toute espèce ne disposant pas d'un domaine commun de stabilité avec l'eau est amenée à réagir avec l'eau afin de former des espèces compatibles (disposant d'un domaine commun de stabilité). Ainsi les domaines du zinc Zn(s) et de l'eau sont disjoints : le zinc est oxydé en solution aqueuse acide en ions Zn^{2+} (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté) selon une équation-bilan de la forme :

$$Zn\ (s) \quad + \quad 2\ H^+ \quad = \quad Zn^{2+} \quad + \quad H_2\ (g).$$

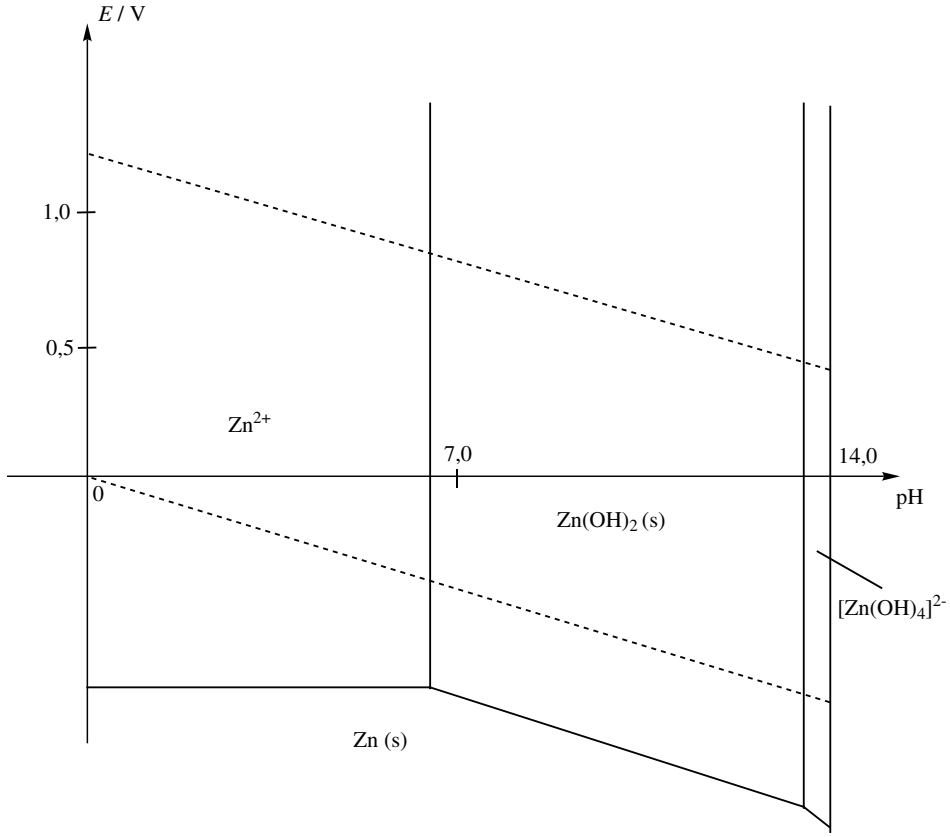


Figure 8.7 – Diagramme potentiel-pH du zinc et de l'eau

L'oxydation du zinc par une solution neutre ou une solution basique forme l'hydroxyde $Zn(OH)_2(s)$ ou le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ selon les équations :

$$Zn\ (s) \quad + \quad 2\ H_2O \quad = \quad Zn(OH)_2\ (s) \quad + \quad H_2\ (g)$$

et :

$$Zn\ (s) \quad + \quad 2\ H_2O \quad + \quad 2\ HO^- \quad = \quad [Zn(OH)_4]^{2-} \quad + \quad H_2\ (g).$$

La lecture du diagramme pour un pH donné conduit à prévoir une réaction entre l'oxydant du couple de potentiel situé le plus haut et le réducteur du couple de potentiel situé le plus bas. Les espèces Zn^{2+}, $Zn(OH)_2(s)$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}$ disposent d'un domaine commun de stabilité avec l'eau : aucune réaction ne les engage vis-à-vis de l'eau. Notons le résultat important suivant : plus le pH augmente et plus le potentiel d'équilibre relatif au couple Zn(+II)/Zn(0) diminue. Le caractère **réducteur** du

zinc est donc exalté lorsque le pH augmente. Cela est dû à la stabilisation du nombre d'oxydation +II par formation d'un précipité.

4.4 Mise en œuvre industrielle

Ce point est traité dans le chapitre **9.** (voir paragraphe **4.5**).

5 Diagramme *E*–pH du cuivre

Les solutions aqueuses contiennent les ions Cu^+ et Cu^{2+} et sont éventuellement en présence des solides Cu(s), Cu_2O(s) et $Cu(OH)_2$(s). Notons ici que l'hydroxyde de cuivre (+I) Cu(OH)(s) est instable, le cuivre de nombre d'oxydation égal à +I est envisagé sous forme Cu^+ soluble ou sous forme d'oxyde solide Cu_2O(s).

5.1 Conventions, diagramme de situation

a) Données

La convention de tracé choisie pour le tracé du diagramme est $c_{tra} = 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Le pK_s du précipité $Cu(OH)_2$(s) vaut 20,0 à 25 °C. Soit K'_s ($K'_s = 10^{-30}$) le produit de solubilité du solide Cu_2O(s). La constante d'équilibre K'_s est la constante standard d'équilibre associée à 298 K à la réaction :

$$Cu_2O(s) \quad + \quad H_2O \quad = \quad 2\,Cu^+ \quad + \quad 2\,HO^-.$$

Les potentiels standard sont donnés à la même température par $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}17$ V et $E^\circ_{Cu^+/Cu} = 0{,}52$ V. Pour les équilibres engageant deux espèces dissoutes nous accepterons pour convention de frontière l'égalité des concentrations en espèces dissoutes. Traçons le diagramme de situation figurant le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces. Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le cuivre doit posséder un nombre d'oxydation élevé.

b) Précipitation de l'oxyde Cu_2O et de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$

Déterminons, pour le nombre d'oxydation égal à +I la gamme de pH dans laquelle existe *a priori* l'oxyde Cu_2O(s). Considérons une solution contenant des ions Cu^+ à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout d'une solution de soude (sans variation de volume). Lorsque l'oxyde Cu_2O(s) apparaît, la loi de GULDBERG et WAAGE s'applique :

$$10^{-30} = \left(10^{-2}\right)^2 \left(\frac{K_e}{h}\right)^2$$

qui implique :

$$pH = 1{,}0.$$

Ainsi, au-dessus de pH $= 1,0$ l'oxyde $Cu_2O(s)$ est *a priori* présent. Au-dessous de ce pH la forme largement majoritaire du cuivre de nombre d'oxydation égal à +I reste *a priori* l'ion Cu^+. Nous justifierons plus loin la prudence de ces affirmations. Nous pouvons ensuite réaliser le même calcul pour l'hydroxyde de cuivre (+II) $Cu(OH)_2(s)$ et déterminer la gamme de pH pour laquelle le solide existe effectivement. Considérons une solution contenant des ions Cu^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque l'hydroxyde $Cu(OH)_2(s)$ apparaît, la loi de GULDBERG et WAAGE s'applique :

$$10^{-20} = \left(10^{-2}\right)\left(\frac{K_e}{h}\right)^2$$

qui implique : pH $= 5,0$. Ainsi, au-dessus de pH $= 5,0$ l'hydroxyde $Cu(OH)_2(s)$ est présent. Au-dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du cuivre de nombre d'oxydation égal à +II correspond à l'ion Cu^{2+}.

c) Diagramme de situation

Nous pouvons alors dresser le diagramme de situation relatif aux espèces Cu(s), Cu^+, $Cu_2O(s)$, Cu^{2+} et $Cu(OH)_2(s)$ sous la forme présentée figure 8.8. Ce diagramme indique *a priori* les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH :
- pour pH $< 1,0$ les couples engagés sont Cu^{2+}/Cu^+ et $Cu^+/Cu(s)$;
- pour $1,0 <$ pH $< 5,0$ les couples engagés sont $Cu^{2+}/Cu_2O(s)$ et $Cu_2O(s)/Cu(s)$;
- pour pH $> 5,0$ les couples engagés sont $Cu(OH)_2(s)/Cu_2O(s)$ et Cu_2 O(s)/Cu(s).

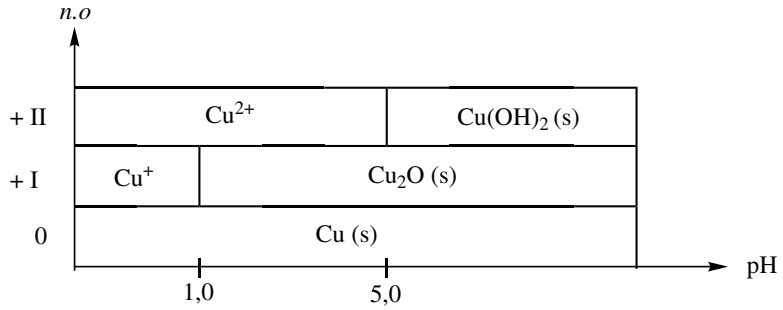


Figure 8.8 – Diagramme de situation du cuivre

5.2 Équations des frontières

a) Tracé provisoire, instabilité d'un nombre d'oxydation

Nous réitérons dans le cas du cuivre le travail réalisé sur les espèces contenant du fer ou du zinc, en adoptant une démarche comparable. Nous étudierons ici les différents

domaines de pH définis par les pH de précipitation des hydroxydes et oxydes.

Domaine de pH : pH < 1,0
Considérons le couple oxydant-réducteur $Cu^+/Cu(s)$: la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :

$$Cu^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad Cu\ (s)$$

et le potentiel frontière s'écrit :

$$E = E^\circ_{Cu^+/Cu} + (0{,}06\ V) \log \left[Cu^+\right] = 0{,}40\ V \text{ à } 25\ °C$$

en utilisant la convention de tracé qui fixe $\left[Cu^+\right] = c_{tra} = 0{,}01\ mol{\cdot}L^{-1}$. Le potentiel d'équilibre relatif au couple oxydant-réducteur Cu^{2+}/Cu^+ s'écrit :

$$E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} + (0{,}06\ V) \log \frac{\left[Cu^{2+}\right]}{\left[Cu^+\right]} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}17\ V \text{ à } 25\ °C$$

en utilisant la convention de frontière (équirépartition des espèces dissoutes sur la frontière séparant deux domaines de prédominance).

Domaine de pH : 1,0 < pH < 5,0
Le couple $Cu^+/Cu(s)$ est remplacé par le couple engageant l'espèce $Cu_2O(s)$ alors présente, il s'agit du couple $Cu_2O(s)/Cu(s)$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :

$$Cu_2O\ (s) \quad + \quad 2\ H^+ \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad 2\ Cu\ (s) \quad + \quad H_2O.$$

Le potentiel d'oxydoréduction est fourni à 25 °C par :

$$E = E^\circ_{Cu_2O/Cu} + \frac{(0{,}06\ V)}{2} \log \left[H^+\right]^2 = E^\circ_{Cu_2O/Cu} - 0{,}06 pH$$

avec $E^\circ_{Cu_2O/Cu}$ potentiel standard associé au couple oxydant-réducteur $Cu_2O(s)/Cu(s)$. Rappelons encore l'impérieuse nécessité de fournir une demi-équation d'oxydoréduction équilibrée avec des ions H^+ (et non HO^-) si nous désirons appliquer l'équation de NERNST utilisant des potentiels standard tabulés à pH égal à 0. La valeur numérique de $E^\circ_{Cu_2O/Cu}$ peut être déterminée par **continuité** du potentiel relatif au couple $Cu(+I)/Cu(0)$ en $pH = 1{,}0$. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E\ /\ V = 0{,}46 - 0{,}06\ pH.$$

Dans la même gamme de pH, le couple Cu^{2+}/Cu^+ est pour sa part remplacé par le couple engageant l'espèce $Cu_2O(s)$ alors présente, il s'agit du couple $Cu^{2+}/Cu_2O(s)$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :

$$2\ Cu^{2+} \quad + \quad H_2O \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad Cu_2O\ (s) \quad + \quad 2\ H^+.$$

Le potentiel d'oxydoréduction est fourni à 25 °C par :

$$E = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu_2O} + \frac{(0,06\ \text{V})}{2} \log \frac{\left[Cu^{2+}\right]^2}{\left[H^+\right]^2} = c' + 0,06\text{pH}$$

avec $c' = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu_2O} + (0,06\ \text{V}) \log c_{\text{tra}}$ grandeur constante.

La valeur numérique de c' peut être déterminée par **continuité** du potentiel relatif au couple Cu(+II)/Cu(+I) en pH $= 1,0$. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E\ /\ \text{V} = 0,11 + 0,06\ \text{pH}.$$

Domaine de pH : pH > 5,0

Considérons tout d'abord le couple Cu_2O(s)/Cu(s) dont l'équation d'oxydoréduction et le potentiel frontière sont inchangés par rapport à la situation évoquée dans la gamme de pH comprise entre pH $= 1,0$ et pH $= 5,0$. Le potentiel s'écrit à 25 °C :

$$E\ /\ \text{V} = 0,46 - 0,06\ \text{pH}.$$

Considérons ensuite le couple oxydant-réducteur $Cu(OH)_2$(s)/Cu_2O(s) (qui remplace dans cette gamme de pH le couple Cu^{2+}/Cu_2 O(s)). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$2\ Cu(OH)_2\ (s) \quad + \quad 2\ H^+ \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad Cu_2O\ (s) \quad + \quad 3\ H_2O.$$

Le potentiel d'oxydoréduction prend alors à 25 °C la forme :

$$E = E^{\circ}_{Cu(OH)_2/Cu_2O} + \frac{(0,06\ \text{V})}{2} \log \left[H^+\right]^2 = E^{\circ}_{Cu(OH)_2/Cu_2O} - 0,06\text{pH}.$$

La grandeur $E^{\circ}_{Cu(OH)_2/Cu_2O}$ constante est déterminée par continuité du potentiel relatif au couple Cu(+ II)/Cu(+I) en pH $= 5,0$: ainsi le potentiel d'oxydoréduction prend la forme :

$$E\ /\ \text{V} = 0,70 - 0,06\ \text{pH}.$$

Le tracé du diagramme conduit au résultat présenté figure 8.9. Notons que les droites relatives aux potentiels d'oxydoréduction des couples Cu^{2+}/ Cu_2O(s) d'une part et

$Cu_2O(s)/Cu(s)$ se croisent pour un pH égal à 3,0.

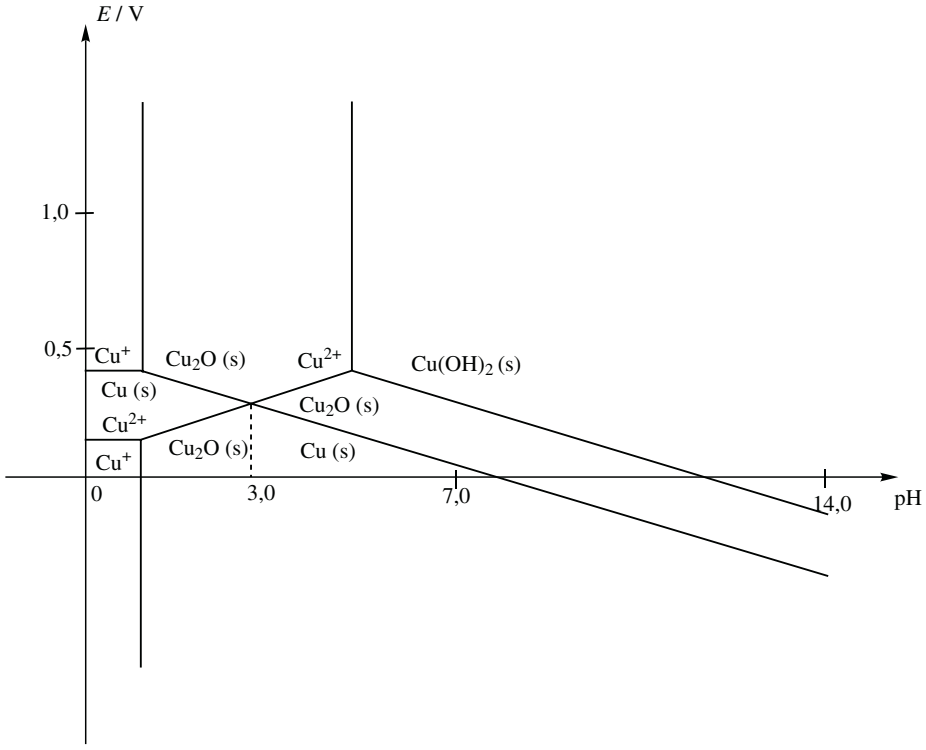


Figure 8.9 – Diagramme potentiel-pH provisoire du cuivre

Une incohérence apparaît dans le diagramme pour tout pH inférieur à 3,0. En effet le diagramme montre qu'il n'existe pas de zone de stabilité correspondant au cuivre de nombre d'oxydation égal à +I : Cu^+ et $Cu_2O(s)$ se révèlent instables, ils participent à une réaction de dismutation fournissant du cuivre (solide) et des ions Cu^{2+}. Dans toute cette gamme de pH, il faut corriger le tracé précédent.

b) Tracé définitif, lecture

Pour tout pH inférieur à 3,0 seules les espèces Cu(s) et Cu^{2+} présentent un domaine de stabilité. En conséquence, il convient d'envisager l'existence d'une frontière entre ces deux zones. Rappelons que l'existence de cette frontière n'était pas envisageable *a priori* par lecture du diagramme de situation, compte tenu de l'existence de cuivre au nombre d'oxydation égal à +I. Le couple oxydant-réducteur considéré est le couple Cu^{2+} /Cu(s), la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :

$$Cu^{2+} \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad Cu\,(s)$$

et le potentiel d'oxydoréduction s'écrit à 25 °C sous la forme :

$$E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{(0{,}06\ \text{V})}{2} \log\left[Cu^{2+}\right] = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{(0{,}06\ \text{V})}{2} \log c_{tra}.$$

Le potentiel standard relatif au couple $Cu^{2+}/Cu(s)$ peut être calculé à partir des potentiels standard $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+}$ et $E^\circ_{Cu^+/Cu}$ (voir début du chapitre) ce qui permettra, compte tenu de l'application de la convention de tracé, de déterminer le potentiel E étudié ici. Une solution plus rapide consiste à utiliser une nouvelle fois la continuité du diagramme en pH $= 3,0$. Une application numérique fournit alors $E = 0{,}28$ V. Le tracé définitif du diagramme est présenté à la figure 8.10. Les couples relatifs au solvant (eau) sont superposés.

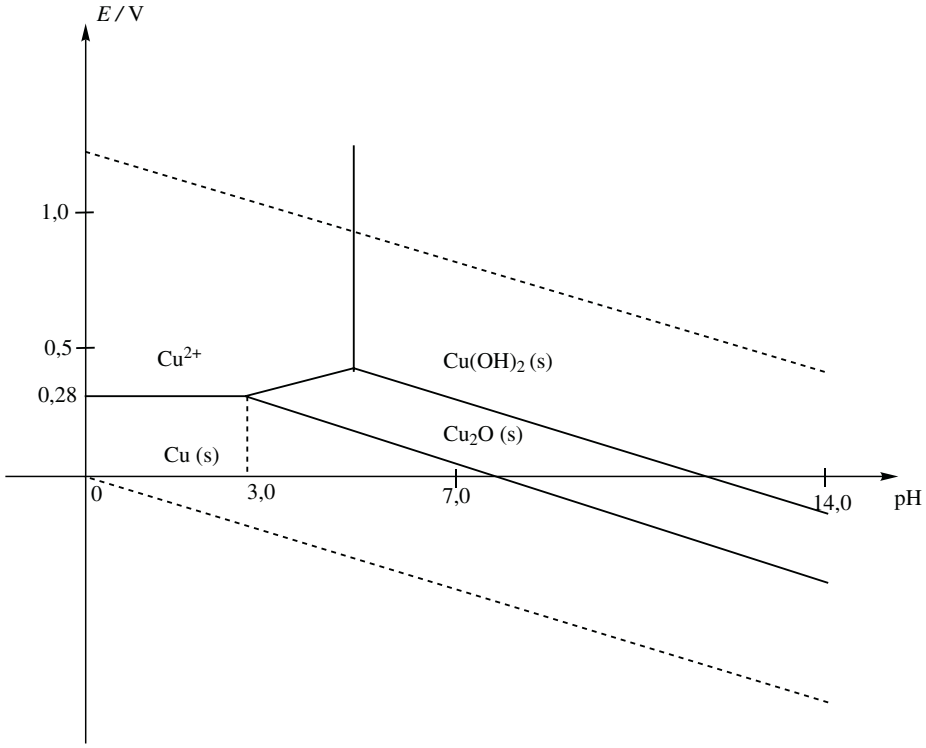


Figure 8.10 – Diagramme potentiel-pH du cuivre et de l'eau

Une lecture du diagramme permet d'identifier une zone commune de stabilité pour le cuivre métallique et le solvant eau. Ainsi, le cuivre (même placé en milieu acide) n'est pas attaqué par l'eau et ne conduit pas à un dégagement de dihydrogène (comme dans le cas du fer ou du zinc).

Notons que le cuivre est attaqué par de l'acide nitrique (H^+, NO_3^-) et conduit à un dégagement de monoxyde d'azote NO(g). La situation diffère alors des cas précé-

demment évoqués car l'agent oxydant n'est pas l'ion H^+ mais l'ion nitrate NO_3^-. Les espèces Cu^{2+}, $Cu_2O(s)$ et $Cu(OH)_2(s)$ se révèlent stables dans l'eau (à un pH évidemment compatible avec leur existence).

6 Généralisation : diagrammes *E*–p*L*

Nous avons rencontré en première année des diagrammes de prédominance adaptés aux ions complexes et des diagrammes d'existence correspondant à des espèces insolubles (précipités). Lorsque des espèces interviennent non seulement dans des processus de complexation ou de précipitation mais aussi dans des réactions d'échange électronique, il est possible de visualiser sur un diagramme à deux dimensions les domaines de stabilité des différentes espèces. Il s'agit de diagrammes $E-\mathrm{p}L$: le potentiel d'oxydoréduction E figure en ordonnées tandis que $\mathrm{p}L = -\log[L]$ figure en abscisses (L désigne une particule échangée à l'occasion du processus de complexation ou de précipitation).
Il s'agit d'une généralisation des diagrammes $E-\mathrm{pH}$ à l'échange de particules autres que le proton H^+. Les raisonnements menés sont en tous points comparables aux cas évoqués dans les paragraphes consacrés aux diagrammes $E-\mathrm{pH}$. Pour cette raison nous nous contenterons dans la suite de traiter un exemple simple.

6.1 Exemple simple, diagramme *E*–pSCN

Le mercure Hg intervient à l'occasion du couple oxydant-réducteur $Hg_2^{2+}/Hg(\ell)$. Le potentiel standard est fourni à 25 °C : $E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0{,}79$ V. L'ion mercure (I) Hg_2^{2+} est susceptible d'être précipité par un ajout d'ions thiocyanate SCN^- selon la réaction :

$$Hg_2^{2+} \quad + \quad 2\,SCN^- \qquad = \qquad Hg_2\,(SCN)_2\,(s)$$

Le $\mathrm{p}K_s$ associé au précipité $Hg_2(SCN)_2(s)$ est à 25 °C : $\mathrm{p}K_s = 19{,}5$. Le but de ce paragraphe est de fournir le diagramme $E-$ pSCN (avec pSCN = $-\log\left[SCN^-\right]$) adapté aux espèces du mercure considérées. La convention de tracé, précisant la quantité totale de mercure en solution, est donnée par $c_{tra} = 1$ mol·L^{-1}.

a) Tracé du diagramme de situation

De façon tout à fait similaire aux cas évoqués pour les diagrammes $E-$ pH, nous devons identifier en fonction de pSCN les frontières entre domaines de stabilité à considérer *a priori*. Imaginons une solution limpide contenant des ions Hg_2^{2+} à la concentration de tracé. Des ions thiocyanate sont ajoutés (sans variation de volume) ; au moment où le précipité apparaît, la loi de GULDBERG et WAAGE est vérifiée et le produit de solubilité du thiocyanate de mercure(II) s'écrit :

$$K_s = c_{tra}\left[SCN^-\right]^2$$

qui permet de déterminer la valeur de pSCN d'apparition du solide : pSCN = 9,7. Ainsi pour pSCN > 9,7, le solide $Hg_2(SCN)_2(s)$ n'existe pas tandis que la solution contient l'espèce solide pour pSCN < 9,7. Si nous utilisons le fait que plus le potentiel E s'élève, plus les espèces oxydées sont présentes, il est désormais possible de dresser le diagramme de situation associé au diagramme $E-$pSCN sous la forme présentée à la figure 8.11.

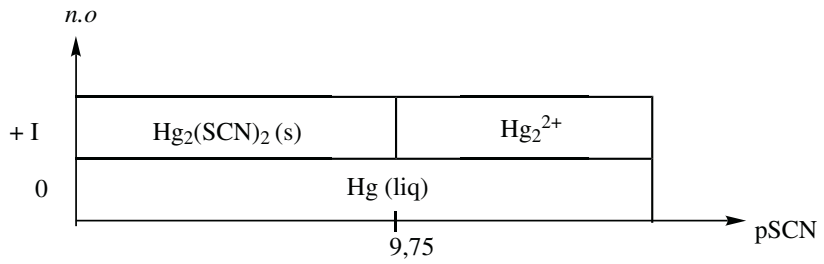


Figure 8.11 – Diagramme de situation du système mercure/thiocyanate

b) Tracé du diagramme *E*–pSCN

Il convient ici de débuter le tracé par le domaine pour lequel des valeurs numériques sont explicitement fournies. Les données concernent prioritairement le couple $Hg_2^{2+}/Hg(\ell)$ (le potentiel standard est numériquement indiqué), par conséquent nous débuterons notre étude par la zone pSCN > 9,7 qui correspond à la zone de stabilité du couple évoqué, compte tenu du diagramme de situation tracé au paragraphe précédent. La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$Hg_2^{2+} \quad + \quad 2e^- \qquad = \qquad 2\,Hg\,(\ell)$$

et le potentiel d'oxydoréduction prend à 25 °C la forme :

$$E = E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{(0{,}06\ V)}{2}\log\left[Hg_2^{2+}\right] = E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{(0{,}06\ V)}{2}\log c_{tra} = 0{,}79\ V$$

en appliquant la convention de tracé retenue. Dans la zone pSCN < 9,7, il convient de tenir compte de l'existence du solide en écrivant la demi-équation d'oxydoréduction :

$$Hg_2(SCN)_2\ (s) \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad 2\,Hg\,(\ell) \qquad + \qquad 2\,SCN^-.$$

Le potentiel d'oxydoréduction s'écrit alors :

$$E = E^\circ_{Hg_2(SCN)_2/Hg} + \frac{(0{,}06\ V)}{2}\log\frac{1}{\left[SCN^-\right]^2} = E^\circ_{Hg_2(SCN)_2/Hg} + 0{,}06\text{pSCN}.$$

La grandeur $E^\circ_{Hg_2(SCN)_2/Hg}$ est calculable à partir de potentiel standard $E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg}$ et du pK_s correspondant au solide $Hg_2(SCN)_2(s)$ sous la forme :

$$E^\circ_{Hg_2(SCN)_2/Hg} = E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} - 0,03pK_s$$

mais une méthode rapide consiste à utiliser la continuité du potentiel d'oxydoréduction en pSCN $= 9,7$. L'application numérique conduit au résultat :

$$E \ / \ V = 0,21 + 0,06 \ pSCN.$$

Le tracé du diagramme est présenté à la figure 8.12.

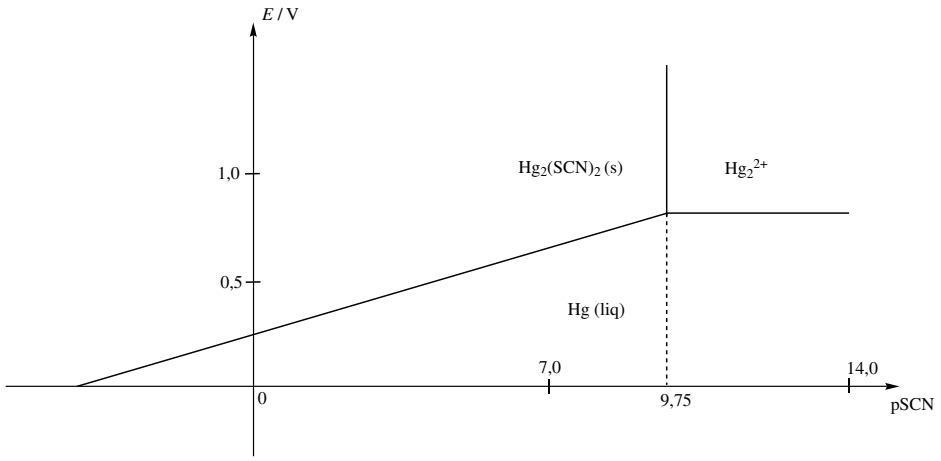


Figure 8.12 – Diagramme potentiel-pSCN du mercure (nombres d'oxydation 0 et +I)

6.2 Présentation du diagramme complet

Il est possible de poursuivre l'étude débutée au paragraphe précédent en considérant les espèces contenant du mercure au nombre d'oxydation +II. L'ion mercure Hg^{2+} conduit par action des ions thiocyanate aux complexes solubles $[Hg(SCN)_2]$ et $[Hg(SCN)_4]^{2-}$. Notons que plus le potentiel E augmente, plus les formes oxydées sont obtenues. Parallèlement, plus pSCN diminue, plus les espèces riches en ions thiocyanate sont formées. Le diagramme complet tracé avec une convention de tracé de 1 mol·L^{-1} est présenté à la figure 8.13.

Ce diagramme montre que pour un pSCN faible (forte concentration en ions thiocyanate) le mercure de nombre d'oxydation égal à +I ne présente plus de zone de stabi-

lité : il subit alors une dismutation en mercure Hg(ℓ) et en complexe $[\mathrm{Hg}\,(\mathrm{SCN})_4]^{2-}$.

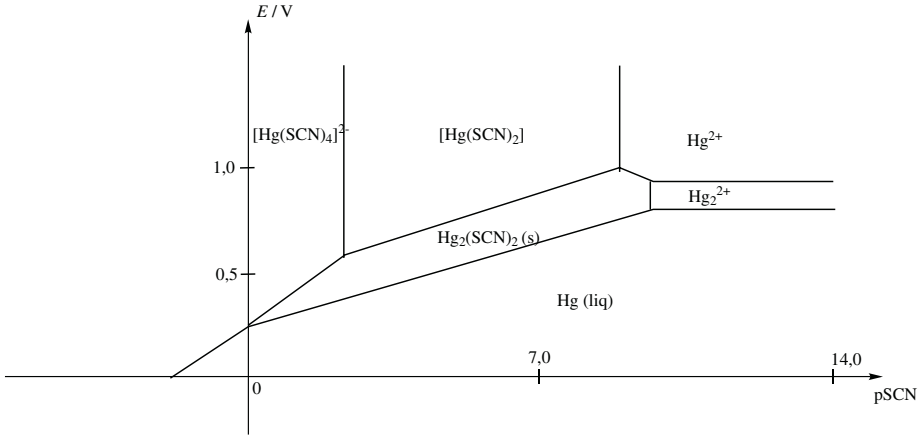


Figure 8.13 – Diagramme potentiel-pSCN du mercure (nombres d'oxydation 0, +I et +II)

Obtention de l'or

Les mines et le minerais contenant de l'or

L'obtention industrielle de l'or, processus délicat, fut mené en France pendant de nombreuses années notamment sur le site de Salsigne (fermé le 30 juin 2004). En 1991, la mine de Salsigne produisait 2000 kg d'or. La production de minerai pour l'année 1999 a été de 240 000 tonnes à une teneur moyenne en or de 6,1 g/tonne. Dans les minerais, l'or est très souvent présent à l'état natif (forme métallique), allié au cuivre ou parfois au bismuth. Les minerais sont classés en fonction des autres composés associés à l'or, la présence de ces composés pouvant se révéler délicate dans une politique d'extraction. On distingue ainsi l'or libre de l'or associé à des sulfures de fer (pyrite FeS_2 ou pyrrhotite $Fe_{1-x}S$), de l'or associé à des sulfures d'arsenic (arsénopyrite ou mispickel FeAsS) ou encore de l'or associé à des sulfures d'antimoine ($Sb_2\ S_3$).

Traitements mécaniques et physiques

Les procédés de traitement du minerai dépendent de la nature des minerais. Il est possible d'opérer par gravimétrie dans 10 % des cas (ceci concerne l'or alluvial (les *placers*) dont les particules ont une taille supérieure à 75 μm). Les installations industrielles récupèrent l'or à l'aide de tables à secousses et de concentrateurs centrifuges. Cette technique permet d'exploiter des gisements à très faible teneur.

L'amalgamation consiste à allier l'or avec du mercure et à décomposer l'alliage par distillation du mercure (vers 400 à 500 °C). Cette technique ne représente que 10 % de la production mondiale et est très toxique.

La voie hydrométallurgique

L'extraction par voie hydrométallurgique représente 80 % de la production mondiale. Nous allons étudier cette méthode.

Broyage du minerai et flottation

La flottation permet une élimination de sulfures métalliques par injection du minerai en solution aqueuse en présence d'agents tensio-actifs.

Cyanuration

C'est le point crucial du traitement : mis au point dès 1888, il permet l'isolement de l'or. On procède à une addition (en milieu basique, à un pH voisin de 10) d'une solution diluée de cyanure de sodium (10^{-3} mol·L^{-1}) saturée en dioxygène. Il y a alors formation d'un complexe or-cyanure selon la réaction :

$$4\,\mathrm{Au\,(s)} + 8\,\mathrm{CN^-} + \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H_2O} = 4\,[\mathrm{Au(CN)_2}]^- + 4\,\mathrm{HO^-}$$

La possibilité thermodynamique de cette réaction est clarifiée par l'étude du diagramme $E-$pCN de l'or et n'a rien de trivial compte tenu de l'impossibilité d'oxydation de l'or par le dioxygène en absence des ions cyanure. La figure page suivante fournit le diagramme $E-$pCN de l'or tracé pour une concentration $c_{\mathrm{tra}} = 0{,}001$ mol·L^{-1} en élément or.

Le potentiel relatif au couple O_2/H_2O pour un pH voisin de 10 et pour une pression partielle en dioxygène égale à 0,2 bar est donnée par :

$$E = 1{,}23 - 0{,}06\mathrm{pH} + 0{,}015\log\left(\frac{p_{\mathrm{O_2}}}{p^\circ}\right) = 0{,}62\ \mathrm{V}.$$

Nous vérifions alors à partir du diagramme que dans les conditions industrielles (pCN $= 3{,}0$) l'oxydation de l'or par le dioxygène est possible.

Notons que des étapes de biolixiviation, utilisant le *thiobacillus ferro-oxydans* susceptible d'oxyder le fer des pyrites et de libérer l'or du minerai permettent d'accroître notablement le rendement de la cyanuration.

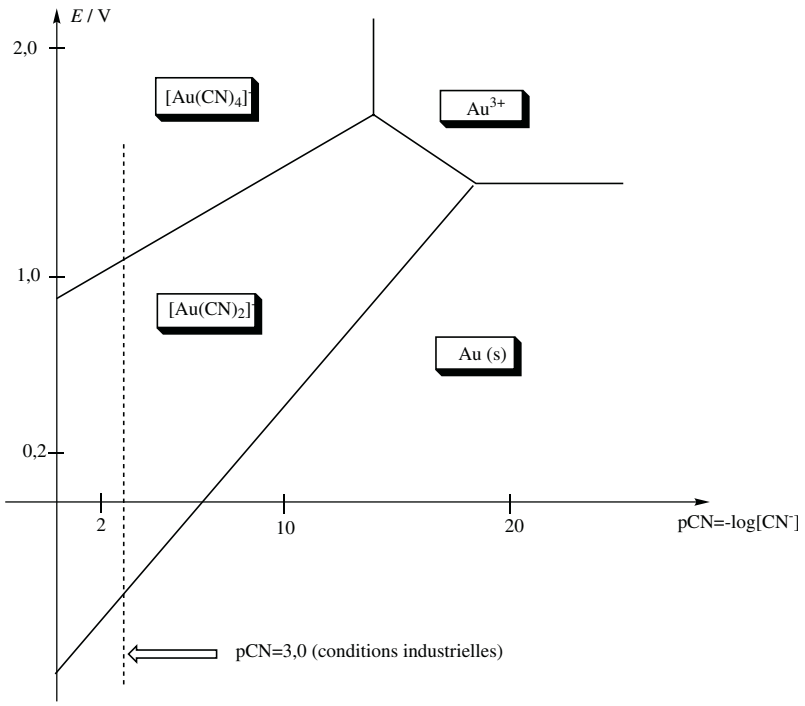


Figure 8.14 – Diagramme *E*–pCN de l'or

Cémentation

Le complexe aurocyanure est traité lors d'une étape de cémentation (procédé MERRILL-CROWE qui représente 40 % de la production mondiale) par du zinc en poudre. Au cours de cette réaction, le zinc est oxydé au nombre d'oxydation +II sous la forme de complexe $[Zn(CN)_4]^{2-}$. La réaction envisagée s'écrit :

$$2\ [Au(CN)_2]^- + 2\ Zn\ (s) + 4\ CN^- + 2\ H_2O = 2\ [Zn(CN)_4]^{2-} + 2\ Au\ (s) + H_2 + 2\ HO^-$$

Or et environnement

Insistons sur le caractère dangereux de cette opération industrielle, utilisant une grande quantité de cyanure (extrêmement toxique) et sur la nécessité absolue de contrôle à tous les niveaux de production (toutes les solutions usagées doivent être débarrassées des cyanures par oxydation).

EXERCICES

8.1 Étude d'une réaction d'oxydoréduction en solution (★)

Données :

Potentiels standard d'oxydoréduction (à 25 °C) :

$E^\circ\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) = 0{,}77$ V ; $E^\circ\left(Sn^{4+}/Sn^{2+}\right) = 0{,}13$ V.

Enthalpies standard de formation d'ions en solution aqueuse :

$\Delta_f H^\circ\left(Fe^{2+}\right) = -89{,}1$ kJ·mol^{-1} ; $\Delta_f H^\circ\left(Sn^{2+}\right) = -8{,}8$ kJ·mol^{-1} ;

$\Delta_f H^\circ\left(Fe^{3+}\right) = -48{,}5$ kJ·mol^{-1} ; $\Delta_f H^\circ\left(Sn^{4+}\right) = 30{,}5$ kJ·mol^{-1}.

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}

Constante de FARADAY : $F = 96\,500$ C·mol^{-1}. Dans tout l'exercice, le milieu est supposé suffisamment acide pour ne considérer en solutions que des cations solvatés par l'eau.

1. Écrire la réaction d'oxydoréduction ayant lieu entre les ions Sn^{2+} et les ions Fe^{3+}.

2. Calculer numériquement l'affinité chimique standard $\mathscr{A}^\circ$ ainsi que la constante standard K° à 25 °C.

3. Calculer numériquement l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 25 °C.

4. On mélange dans un bécher les espèces suivantes, les concentrations indiquées sont celles avant réaction : Fe^{3+} (0,2 mol·L^{-1}), Fe^{2+} (0,1 mol·L^{-1}), Sn^{4+} (0,1 mol·L^{-1}) et Sn^{2+} (0,2 mol·L^{-1}).

Évaluer la concentration en chacun des ions lorsque l'équilibre chimique est atteint.

8.2 Calculs de potentiels standard d'oxydoréduction (★★)

Données (fournies à 25 °C) :

Potentiels standard : $E^\circ\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) = 0{,}77$ V ; $E^\circ\left(H^+/H_2\right) = 0{,}00$ V.

Constantes globales de formation : $\beta_{[FeY]^-} = 10^{25{,}5}$; $\beta_{[FeY]^{2-}} = 10^{14{,}2}$.

Entropies molaires standard :

$S_m^\circ(Zn) = 41{,}6$ J·K^{-1}·mol^{-1} ; $S_m^\circ\left(Zn^{2+}\right) = -112{,}1$ J·K^{-1}·mol^{-1} ;

$S_m^\circ(H_2) = 130{,}6$ J·K^{-1}·mol^{-1} ; $S_m^\circ\left(H^+\right) = 0{,}0$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

Enthalpies standard de formation :

$\Delta_f H^\circ\left(Zn^{2+}\right) = -153{,}9$ kJ·mol^{-1} ; $\Delta_f H^\circ\left(H^+\right) = 0{,}0$ kJ·mol^{-1}.

$\dfrac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06$ V avec F constante de FARADAY ($F = 96\,500$ C·mol^{-1}).

1. En utilisant une méthode thermochimique, exprimer la relation littérale liant les potentiels standard d'oxydoréduction :

$$E^\circ\left(VO_2^+/VO^{2+}\right),\ E^\circ\left(VO^{2+}/V^{3+}\right) \text{ et } E^\circ\left(VO_2^+/V^{3+}\right).$$

2. En milieu riche en EDTA (Y^{4-}), le couple oxydant-réducteur associé aux nombres d'oxydation +II et +III de l'élément fer s'écrit sous forme $[\mathrm{Fe}Y]^{-}/[\mathrm{Fe}Y]^{2-}$.
Calculer numériquement la valeur du potentiel standard associé à ce couple (en utilisant une méthode thermochimique), conclure quant au pouvoir oxydant et réducteur du fer (aux nombres d'oxydation +II et +III) en milieu riche en EDTA.

3. En utilisant les données fournies, calculer numériquement le potentiel standard $E^\circ\left(\mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}\right)$ à 25 °C.

8.3 Diagramme potentiel-pH du chrome (d'après Mines-Ponts PC 1998) (★)

Données (à 25 °C) :
Potentiels standard : $E^\circ\,(\mathrm{O_2/H_2O}) = 1{,}23$ V ; $E^\circ\,(\mathrm{H^+/H_2}) = 0{,}00$ V.
On donne figure 8.15 le diagramme $E-$pH du chrome à 25 °C. La concentration des espèces dissoutes est de 1 mol·L^{-1}.

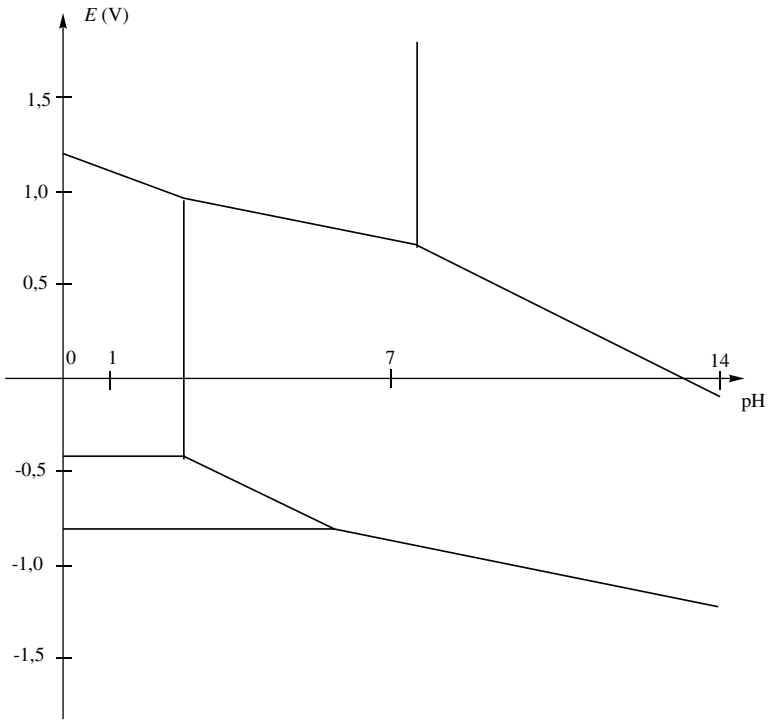


Figure 8.15 – Diagramme potentiel-pH du chrome

Les ions $\mathrm{CrO_4^{2-}}$ et $\mathrm{Cr_2O_7^{2-}}$ participent à l'équilibre acido-basique :

$$\mathrm{H_2O} \quad + \quad \mathrm{Cr_2O_7^{2-}} \quad = \quad 2\,\mathrm{CrO_4^{2-}} \quad + \quad 2\,\mathrm{H^+}.$$

1. Placer sur le diagramme les domaines de stabilité des espèces Cr(s), Cr_2O_3(s), CrO_4^{2-}, Cr^{2+}, Cr^{3+} et $Cr_2O_7^{2-}$.

2. Quelles sont les espèces stables dans l'eau à tout pH ? Quelles sont celles thermodynamiquement instables à tout pH ? On considérera ici pour tous les gaz une activité égale à 1.

3. Calculer numériquement le coefficient directeur du segment séparant les domaines de Cr_2O_3 et CrO_4^{2-} (Cr_2O_3 est un solide seul dans sa phase).

8.4 Diagramme *E*-pH du zirconium (CCP PSI 2004) (★★)

Nous nous proposons ici d'établir le diagramme E-pH du zirconium Zr, et d'étudier les propriétés du métal Zr(s) en solution aqueuse. Les espèces considérées sont le zirconium métal Zr(s), le cation zirconium Zr^{4+}(aq), la zircone : dioxyde de zirconium ZrO_2(s) et l'anion $HZrO_3^-$(aq).

1. Au nombre d'oxydation +IV, calculer les limites de stabilité en pH de la zircone solide, du côté acide (équilibre avec Zr^{4+}) et du côté basique (équilibre avec $HZrO_3^-$). On considérera que les espèces dissoutes en zirconium sont à la concentration 1.10^{-6} mol·L^{-1}. Schématiser le résultat de ces calculs par un diagramme uniaxe gradué en pH. Notons que le choix d'une faible concentration de tracé s'explique par le phénomène qui est étudié par ce diagramme : il s'agit d'un phénomène de corrosion qui apporte *a priori* une faible quantité de zirconium en solution.

2. Dans chacun des trois domaines de pH où l'espèce du zirconium (IV) est ainsi définie, écrire l'équilibre entre cette espèce et le métal. Appliquer la loi de NERNST et préciser l'évolution avec le pH de chacun des couples considérés (on ne calculera pas les potentiels standard inconnus). On considérera comme à la question précédente une concentration de 1.10^{-6} mol·L^{-1} pour les espèces dissoutes.

3. Tracer le diagramme potentiel-pH pour cette concentration. Placer dans chaque domaine ainsi défini le nom de l'espèce stable. Placer la droite correspondant à la réduction de l'eau en dihydrogène (pression partielle en dihydrogène prise égale à 1 bar) et conclure quant à l'éventuelle attaque du zirconium par l'eau.

Données à 298 K : Potentiel standard (à pH = 0) : $E^\circ\left(Zr^{4+}/Zr\right) = -1{,}44$ V.

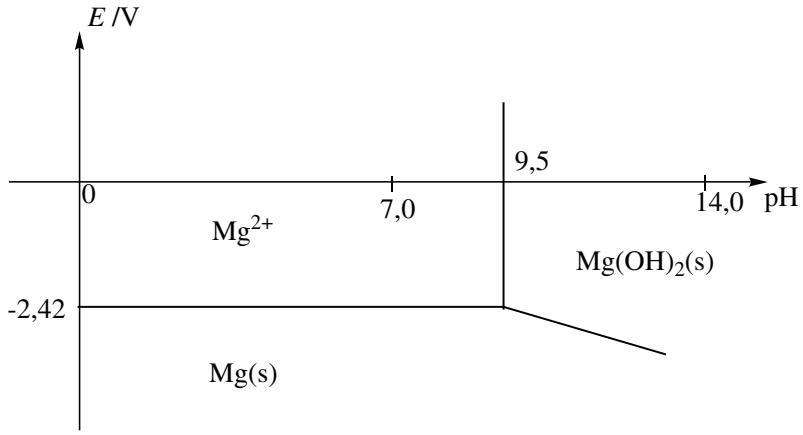
Constantes d'équilibre à 298 K :

$$Zr^{4+} + 4\,HO^- = ZrO_2\,(s) + 2\,H_2O \qquad \log K_1 = 55{,}12$$
$$ZrO_2\,(s) + HO^- = HZrO_3^- \qquad \log K_2 = -4{,}80$$

$$K_e = 10^{-14} \quad ; \quad \frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06 \text{ V}.$$

8.5 Magnésium en solution aqueuse (Mines-Ponts PSI 2005) (★)

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de travail $c_{\text{tr}} = 10^{-2}$ mol·L^{-1}.



1. Définir les termes corrosion, immunité, passivation.
Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun des phénomènes.

2. Déterminer le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg(s) d'après le diagramme potentiel-pH.

3. Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$(s).
Donnée à 298 K : on prendra $\dfrac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06$ V.

PROBLÈMES

8.6 Diagramme potentiel-pH simplifié du plomb (Mines MP 2002) (★★)

Données à 298 K : potentiel standard à pH = 0

couple	E° / V
Pb^{2+}(aq) / Pb(s)	$-0,13$
O_2(g) / $H_2O(\ell)$	$1,23$
H^+(aq) / H_2(g)	$0,00$

Pour cet exercice, on prendra la valeur numérique $\dfrac{RT}{F}\ln x = (0{,}06\text{ V})\log x$, F étant la constante de FARADAY. La figure 8.16 donne le diagramme potentiel-pH simplifié

du plomb, la concentration de tracé étant de $c_T = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

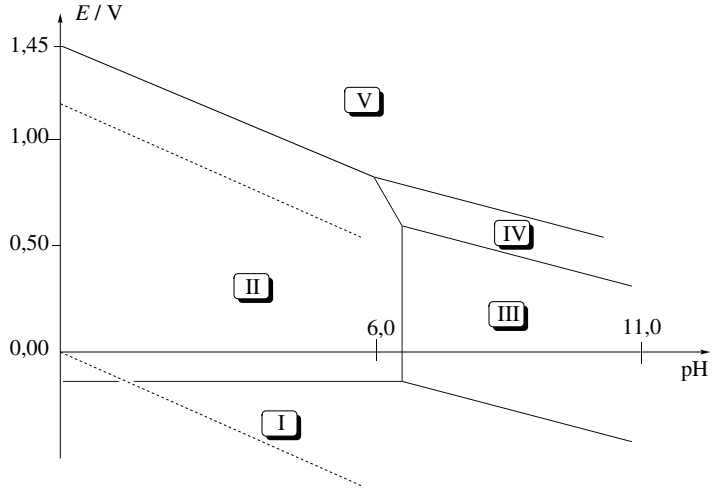


Figure 8.16 – Diagramme potentiel-pH simplifié du plomb pour une concentration de tracé de $c_T = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

1. Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : $Pb^{2+}(aq)$; $Pb(s)$; $PbO(s)$; $PbO_2(s)$; $Pb_3O_4(s)$.

2. Déterminer le potentiel standard du couple PbO_2 / Pb^{2+} par lecture du diagramme potentiel-pH. Donner l'équation numérique de la frontière entre les espèces PbO_2 et Pb^{2+}.

3. Tracer sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau en prenant une pression de tracé $p_T = 1{,}0$ bar.

4. Que peut-on dire de la stabilité du plomb en solution aqueuse ? Discuter en fonction du pH de la solution.

5. Quelle réaction se produit entre le plomb et le dioxyde de plomb en milieu acide ? Comment nomme-t-on une telle réaction ?

6. Que peut-on dire *a priori* de la cinétique des réactions étudiées dans les deux questions précédentes ? Pourquoi peut-ton observer une décharge de l'accumulateur au plomb si celui-ci n'est pas utilisé pendant une durée suffisamment longue ?

8.7 Étude du titane en solution aqueuse (E3A 2005) (★★)

Le diagramme potentiel-pH simplifié du titane (donné ci-dessous à 298 K) a été tracé (figure 8.17) :

– pour une concentration totale c de titane dissous par litre de solution (en l'absence de métal) ;
– pour un pH variant entre 0 et 15 ;

– en ne considérant que les espèces dissoutes suivantes : Ti^{2+}, Ti^{3+}, TiO^{2+}, $HTiO_3^-$;
– en ne considérant que les espèces solides : Ti, $Ti(OH)_2$, $Ti(OH)_3$, $TiO(OH)_2$;
– en utilisant les constantes $\dfrac{RT}{F}\ln 10 = 0,06$ V et $K_e = 10^{-14}$.

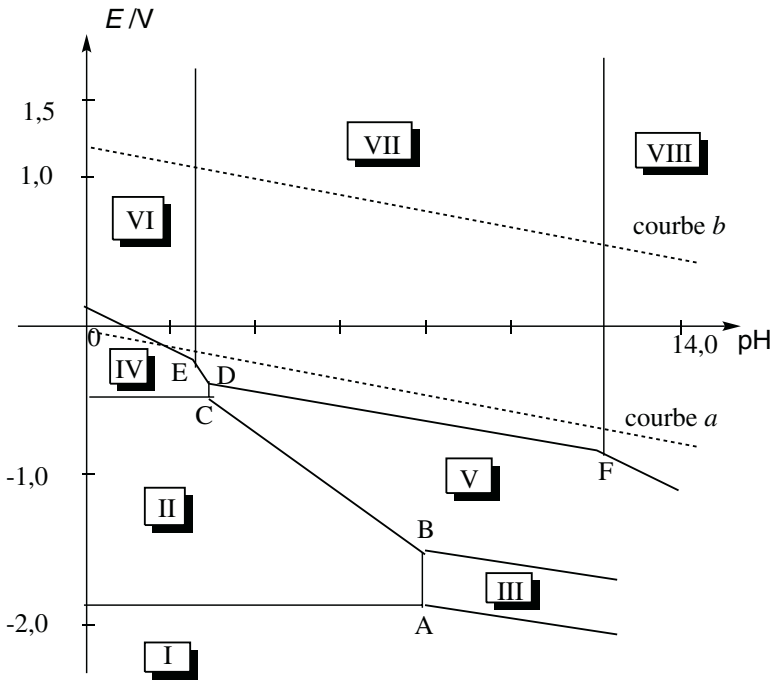


Figure 8.17 – Diagramme potentiel-pH simplifié du titane

Les courbes *a* et *b* correspondent aux limites du domaine de stabilité de l'eau. Les coordonnées de quelques points remarquables sont données dans le tableau suivant :

	A	B	C	D	E	F
pH	8,5	8,5	2,67	2,67	2,5	12,0
Potentiel / V	−1,81	−1,42	−0,37	−0,24	−0,20	−0,80

1. Écrire les demi-équations électroniques correspondant aux courbes *a* et *b*.

2. Indiquer dans chacun des domaines numérotés I, II, III, IV, V, VI, VII et VIII, l'espèce stable ou prédominante. Que peut-on dire de l'espèce VII ?

3. Déterminer la concentration *c* utilisée pour ce tracé.

4. Calculer le produit de solubilité de $Ti(OH)_2$(s) qui sera noté K_{s2}. Justifier le parallélisme des courbes délimitant les domaines I/III et III/V.

5. Retrouver par le calcul les coordonnées de C et E en utilisant les données.

6. Indiquer sur ce diagramme les zones d'immunité, de corrosion et de passivation.

7. Montrer que le titane est instable dans l'eau. Quelles sont les espèces stables dans l'eau ?

Données à 298 K

Produits de solubilité : $K_s\left(\mathrm{Ti(OH)_3(s)}\right) = 10^{-40}$; $K_s\left(\mathrm{TiO(OH)_2(s)}\right) = 10^{-29}$.

Potentiels standard :

$$\begin{aligned} E^\circ\left(\mathrm{H^+/H_2(g)}\right) &= 0{,}00\ \mathrm{V}\,; \\ E^\circ\left(\mathrm{O_2(g)/H_2O}\right) &= 1{,}23\ \mathrm{V}\,; \\ E^\circ\left(\mathrm{Ti^{2+}/Ti(s)}\right) &= -1{,}63\ \mathrm{V}\,; \\ E^\circ\left(\mathrm{Ti^{3+}/Ti^{2+}}\right) &= -0{,}37\ \mathrm{V}\,; \\ E^\circ\left(\mathrm{TiO^{2+}/Ti^{3+}}\right) &= 0{,}10\ \mathrm{V}. \end{aligned}$$

8.8 Hydrométallurgie du cuivre (Mines-Ponts PSI 2007) (★★★)

La première étape de l'élaboration du cuivre par hydrométallurgie est une lixiviation acide ou basique, qui permet de solubiliser le cuivre. Dans le cas d'une lixiviation ammoniacale, les processus chimiques peuvent être modélisés par les équations suivantes :

$$\mathrm{Cu} + 4\,\mathrm{NH_3} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} + \mathrm{H_2O} = \left[\mathrm{Cu(NH_3)_4}\right]^{2+} + 2\,\mathrm{HO^-}$$

$$\mathrm{Cu_2O} + 8\,\mathrm{NH_3} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H_2O} = 2\,\left[\mathrm{Cu(NH_3)_4}\right]^{2+} + 4\,\mathrm{HO^-}$$

Par souci de simplicité, les ions $X^{p\pm}$ représentent les espèces solvatées par l'eau

1. Quels sont les rôles respectifs joués par l'ammoniac et par le dioxygène ?

Nous allons établir le diagramme $E/\mathrm{V} = f\left(\mathrm{pNH_3}\right)$,avec $\mathrm{pNH_3} = -\log\left(\left[\mathrm{NH_3}\right]/c^\circ\right)$ qui permet de définir les conditions de lixiviation (c° représente la concentration standard, égale à $1{,}000\ \mathrm{mol.L^{-1}}$).

2. Les ions $\mathrm{Cu^+}$ sont-ils stables en solution aqueuse à $\mathrm{pH} = 0$, en l'absence d'ammoniac ? Justifier qualitativement la réponse.

Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\mathrm{Cu^{2+}/Cu(s)}$.

Les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ forment avec $\mathrm{NH_3}$ plusieurs complexes dont la formule peut s'écrire $\left[\mathrm{Cu(NH_3)_p}\right]^{2+}$, p étant un entier tel que $1 \leqslant p \leqslant 4$.

Les ions $\mathrm{Cu^+}$ forment avec $\mathrm{NH_3}$ le complexe $\left[\mathrm{Cu(NH_3)_2}\right]^+$.

3. À l'aide des données fournies à la fin de l'énoncé, calculer les valeurs des constantes de formation successives $K_{p-1,p}$ pour les équations :

$$\left[\mathrm{Cu}\left(\mathrm{NH_3}\right)_{p-1}\right]^{2+} \quad + \quad \mathrm{NH_3} \quad = \quad \left[\mathrm{Cu}\left(\mathrm{NH_3}\right)_{p}\right]^{2+}$$

En déduire le diagramme de prédominance des espèces en fonction de $\mathrm{pNH_3}$.
On donne les valeurs des potentiels standard E_4° du couple $\left[\mathrm{Cu}\left(\mathrm{NH_3}\right)_2\right]^+$/ Cu(s) et E_6° du couple $\mathrm{Cu^{2+}}/\left[\mathrm{Cu}\left(\mathrm{NH_3}\right)_2\right]^+$: $E_4^\circ = -0,15$ V et $E_6^\circ = 0,82$ V.

4. Calculer le potentiel standard E_5° du couple $\left[\mathrm{Cu}\left(\mathrm{NH_3}\right)_4\right]^{2+} / \left[\mathrm{Cu}\left(\mathrm{NH_3}\right)_2\right]^+$.
Afin de simplifier les calculs, on ne considérera dans la suite que les espèces suivantes : $\left[\mathrm{Cu}\left(\mathrm{NH_3}\right)_4\right]^{2+}$, $\left[\mathrm{Cu}\left(\mathrm{NH_3}\right)_2\right]^+$, $\mathrm{Cu^{2+}}$, Cu.

5. Justifier cette simplification.

6. Reproduire l'allure du diagramme potentiel-$\mathrm{pNH_3}$ représenté figure 8.18 pour une concentration totale en cuivre égale à 1,0 $\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$ en indiquant les domaines de prédominance des différentes espèces du cuivre.

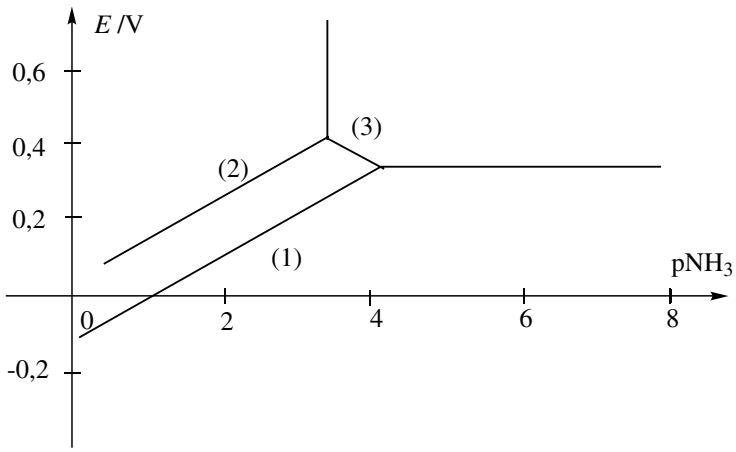


Figure 8.18 – Diagramme potentiel-$\mathrm{pNH_3}$ du cuivre

7. Établir par le calcul les pentes des frontières (1), (2) et (3).

8. Calculer la valeur du potentiel du couple $\mathrm{O_2/H_2O}$ dans les conditions suivantes : $p\left(\mathrm{O_2}\right) = p^\circ$ et $\mathrm{p(NH_3)} = 0$, ce qui correspond approximativement à un pH égal à 11. Conclure sur la faisabilité du processus de lixiviation. On peut obtenir les ions cuivre en solution. Ceux-ci sont ensuite extraits par un solvant ou par électroextraction. Enfin une étape de cémentation permet de récupérer le cuivre sous forme métallique.

Données à 298 K : on posera $\alpha = \dfrac{RT}{F}\ln 10 = 0,060$ V.

Potentiels standard à pH = 0 :

couple	Cu^{2+}/Cu^{+}	$Cu^{+}/Cu(s)$	$O_2(g)/H_2O$
E° / V	0,16	0,52	1,23

Constantes de dissociation globales des complexes cuivre(II)/ammoniac :

$[Cu(NH_3)_n]^{2+}$:

n	1	2	3	4
$pK_{d,n}$	4,1	7,6	10,5	12,6

Constante de dissociation globale du complexe cuivre(I)/ammoniac $[Cu(NH_3)_2]^{+}$: $pK'_{d,2} = 10,8$.

Chapitre 9

Courbes intensité-potentiel. Phénomènes de corrosion

Nous avons étudié au chapitre précédent les aspects thermodynamiques de l'oxydoréduction en solution. Notre étude s'est appuyée sur la loi de NERNST dont le domaine de validité se limite aux systèmes en équilibre électrochimique.
De nombreuses situations réelles nécessitent d'éteindre nos connaissances et outils aux systèmes hors-équilibres, c'est-à-dire parcouru par un courant. Nous étudierons plus particulièrement ici deux situations : le cas de l'électrolyse appliquée à l'élaboration d'un métal (le zinc) et les phénomènes de corrosion.

La lecture d'un dictionnaire renseigne sur le sens courant du mot **corrosion** : c'est l'ensemble des phénomènes qui conduisent à la destruction d'un objet à cause de réactions chimiques. Historiquement, les premiers matériaux utilisés de façon intensive ont été les métaux, facilement malléables et pouvant assez aisément être mis en forme. Les métaux sont des réducteurs qui réagissent en conséquence avec les oxydants. À la surface de la Terre, le dioxygène est très abondant ; sa présence explique d'une part que les métaux natifs sont rares et d'autre part que la plupart des métaux sont oxydés au contact de l'atmosphère. La notion de corrosion pour un chimiste prend alors un sens plus restrictif et se limite souvent à l'action des oxydants sur les métaux. Il est d'usage de distinguer la corrosion sèche de la corrosion humide. L'étude de la **corrosion sèche** s'appuie sur la stabilité thermodynamique des oxydes formés (ou d'autres composés si l'oxydant est différent) : ce point a déjà été abordé lors de l'étude des diagrammes d'ELLINGHAM. Nous développerons dans ce chapitre les différentes caractéristiques de la **corrosion par voie humide** (en présence d'eau liquide) et montrerons qu'une analyse thermodynamique de la situation, bien qu'indispensable, s'avère insuffisante pour comprendre l'ensemble des phénomènes observés.

1 Étude thermodynamique

La construction du **diagramme potentiel-pH** permet de visualiser l'essentiel des propriétés thermodynamiques d'un élément vis-à-vis des oxydants dioxygène et eau. La position relative des couples de l'élément avec les couples O_2/H_2O et H^+/H_2 permet de prévoir, dans une certaine mesure, le comportement du métal vis-à-vis des oxydants précédemment cités. Comme la demi-équation d'oxydoréduction des couples cités met en œuvre des protons, le pouvoir oxydant dépend du pH de la solution.

1.1 Domaine de stabilité d'une espèce

Si un oxydant et un réducteur n'ont pas de domaine commun dans un diagramme potentiel-pH, leur mise en présence correspond à une réaction d'oxydoréduction thermodynamiquement possible. Si nous appliquons cette méthode générale aux réactions d'oxydations des métaux par le dioxygène ou l'eau, nous pouvons prévoir le comportement des métaux.

a) Comportement vis-à-vis de l'oxydant dioxygène

Le potentiel standard d'oxydoréduction de ce couple est $E^\circ_{O_2(g)/H_2O} = 1{,}23$ V. Les métaux sont généralement de bons réducteurs et la position des couples où le réducteur est le métal au nombre d'oxydation zéro sont, pour la plupart des éléments au comportement métallique, notablement plus bas dans un diagramme potentiel-pH. À l'exception de métaux nobles, le comportement d'un métal vis-à-vis du dioxygène en présence d'eau liquide est l'**oxydation du métal**. Il est possible, dans le cas d'une expérience au laboratoire, de prévenir cette oxydation en utilisant de l'eau sans dioxygène dissous (celle-ci est obtenue en faisant barboter du diazote dans l'eau). Les eaux naturelles contiennent en revanche du dioxygène dissous. Seuls les métaux dits nobles résistent à cette corrosion : leur potentiel standard d'oxydoréduction est supérieur à ou voisin de celui du couple O_2/H_2O, par exemple $E^\circ_{Au^{3+}/Au} = 1{,}52$ V ou $E^\circ_{Pt^{2+}/Pt} = 1{,}2$ V.

b) Comportement vis-à-vis de l'oxydant eau

Le potentiel standard d'oxydoréduction de ce couple est $E^\circ_{H^+/H_2(g)} = 0{,}00$ V. Le pouvoir oxydant de ce couple est notablement plus faible que celui du dioxygène dans le couple dioxygène/eau : il existe un plus grand nombre de métaux qui peuvent résister à l'eau oxydant. Dans le cas du zinc (on se reportera au diagramme potentiel-pH du zinc établi au chapitre précédent), on constate que les segments représentatifs des couples où le zinc métallique est le réducteur des couples sont toujours plus bas dans le diagramme que le couple H^+/H_2 : la thermodynamique prévoit l'oxydation du zinc

métallique par l'eau quel que soit le pH de celle-ci. Dans le cas du cuivre, il existe quel que soit le pH un domaine commun au cuivre métallique et à l'eau : la réaction d'oxydation du cuivre par l'eau n'est pas thermodynamiquement favorisée et il est donc envisageable de placer le cuivre métallique en présence d'eau sans risque de corrosion : ceci explique l'emploi du cuivre en plomberie.

1.2 Choix du pH

Toutes les réactions d'oxydoréduction en solution n'ont pas la même dépendance vis-à-vis du pH. Un couple où le réducteur est le métal et l'oxydant l'un de ses ions est indépendant du pH. En revanche, si l'oxydant et le réducteur d'un couple sont des espèces non chargées (par exemple le métal et l'un de ses oxydes ou hydroxydes), l'équation du segment est de la forme $a - 0,06\text{pH}$. Dans certaines situations, il y a croisement des segments : il peut exister un pH au-delà duquel la corrosion du métal par l'eau n'est plus thermodynamiquement possible, par exemple dans le cas du plomb.

Exercice résolu

Oxydation du plomb

Déterminer les équations des frontières des couples $Pb^{2+}/Pb(s)$ et $H^+/H_2(g)$ pour une concentration en espèce dissoute de 10^{-2} mol·L^{-1}. En déduire le pH au-delà duquel l'oxydation du plomb n'est plus thermodynamiquement possible.

Donnée : $E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = -0,12$ V

Réponse. La formule de NERNST appliquée au couple Pb^{2+}/Pb conduit à l'expression du potentiel E :

$$E = E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0,06}{2}.\log\left([Pb^{2+}]\right)$$

soit numériquement avec la concentration fixée en espèce dissoute Pb^{2+} :

$$E = -0,12 + \frac{0,06}{2}.\log(10^{-2}) = -0,18\text{ V}.$$

Pour le couple H^+/H_2, le potentiel de NERNST s'écrit :

$$E = -0,06.\text{pH}.$$

La position relative des deux segments est indiquée figure 9.1. La valeur pH_f du pH au-delà duquel l'oxydation du plomb n'est plus possible est donnée par la résolution de l'équation :

$$-0,18 = -0,06.pH_f$$

soit :

$$pH_f = 3,0.$$

Si pH $<$ pH_f, il n'y a pas de domaine commun au plomb métallique et la corrosion du plomb par l'eau est thermodynamiquement possible. Si pH $>$ pH_f, la corrosion n'est plus possible.

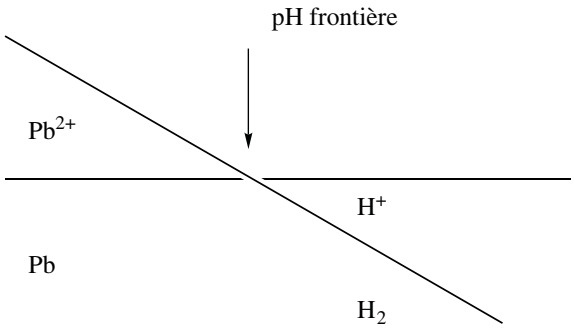


Figure 9.1 – Existence d'un pH frontière pour la corrosion du plomb en milieu aqueux

Notons deux point importants :

- ces pH frontières dépendent de la concentration totale en espèce dissoute : la dilution favorise l'oxydation (si on reprend le calcul précédent avec une concentration plus faible en espèce dissoute, le pH frontière croît) ;
- les milieux acides favorisent la corrosion des métaux : le pouvoir oxydant du proton est évidemment plus élevé dans des milieux riches en protons.

1.3 Influence de la présence d'autres espèces en solution

La possibilité d'une oxydation d'un métal M en présence d'eau liquide par le dioxygène ou l'eau est notablement influencée par la présence de complexants qui modifient la capacité d'un métal à se comporter comme un réducteur. Soit L le ligand (par exemple ammoniac, ion chlorure, ion thiocyanate SCN^-). En présence de ce ligand et de la possibilité de la formation d'un complexe soluble $[ML_p]^{n+}$, la demi-réaction d'oxydoréduction s'écrit :

$$[ML_p]^{n+} \quad + \quad n\,e^- \quad = \quad M \quad + \quad p\,L$$

(nous supposerons ici, sans que cela nuise à la généralité de notre propos, que le ligand L est neutre). Soit β_p la constante globale de formation du complexe $[ML_p]^{n+}$:

$$\beta_p \;=\; \frac{[[ML_p]^{n+}]}{[L]^p[M^{n+}]}.$$

L'écriture de la relation de NERNST donne :

$$E \;=\; E^\circ_{M^{n+}/M} \;+\; \frac{0,06}{n}.\log\left([M^{2+}]\right)$$

et :

$$E = E^{\circ}_{[ML_p]^{n+}/M} + \frac{0,06}{n}.\log\left(\frac{[[ML_p]^{n+}]}{[L]^p}\right).$$

Le potentiel d'oxydoréduction de la solution étant unique, nous obtenons :

$$E^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0,06}{n}.\log\left([M^{n+}]\right) = E^{\circ}_{[ML_p]^{n+}/M} + \frac{0,06}{n}.\log\left(\frac{[[ML_p]^{n+}]}{[L]^p}\right)$$

soit, en introduisant la constante de formation globale :

$$E^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0,06}{n}.\log\left([M^{n+}]\right) = E^{\circ}_{[ML_p]^{n+}/M} + \frac{0,06}{n}.\log\left(\beta_p.[M^{n+}]\right)$$

ce qui donne, après simplification :

$$E^{\circ}_{[ML_p]^{n+}/M} = E^{\circ}_{M^{n+}/M} - \frac{0,06}{n}.\log\left(\beta_p\right).$$

Dans le cas de complexes stables, les constantes de formation sont élevées, notablement supérieures à 1 : en conséquence, le potentiel standard d'oxydoréduction $E^{\circ}_{[ML_p]^{n+}/M}$ est notablement inférieur à $E^{\circ}_{M^{n+}/M}$, et l'oxydation du métal sera thermodynamiquement plus facile en présence du ligand L. Il sera alors judicieux de travailler avec un diagramme potentiel-pL.

2 Description des phénomènes cinétiques se déroulant à une électrode

Il ne suffit pas qu'une réaction soit thermodynamiquement possible pour qu'elle se déroule effectivement : la vitesse de la réaction peut être très lente et dans ce cas, il n'y a pas d'évolution observée sur une échelle de temps compatible avec la mise en œuvre d'une expérience. Cette constatation s'applique aussi aux réactions d'oxydoréduction, en particulier, celles qui se déroulent à la surface d'un solide. Cette situation présente un aspect nouveau par rapport aux réactions en phase homogène : elle se déroule à une interface. Comme nous étudions des réactions d'oxydoréduction, il y a échange d'électrons lors du déroulement de la réaction. Ces éléments sont utilisés pour élaborer de nouvelles méthodes d'étude du déroulement de la réaction d'oxydoréduction.

2.1 L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction

Considérons une électrode où se déroule une réaction d'oxydoréduction :

$$Ox + n\,e^{-} = Red.$$

Si nous définissons la vitesse de réaction v par :

$$v = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = nF.\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \qquad \text{soit} \qquad i = nFv.$$

où F est la constante de FARADAY (charge d'une mole d'électrons). Il apparaît ainsi que la mesure de l'**intensité du courant** traversant l'électrode est une mesure de la vitesse d'oxydoréduction se déroulant à l'électrode. Une convention est choisie pour le signe du courant : si la réaction se déroulant à l'électrode est une oxydation, le courant est par convention positif, si la réaction se déroulant à l'électrode est une réduction, le courant est par convention négatif.

Remarquons que la définition choisie ici pour la vitesse de réaction n'est pas celle usuellement rencontrée en cinétique chimique et on pourra se reporter au livre de première année pour les différentes définitions des vitesses de réaction. Une grandeur fondamentale du processus électrochimique qui se déroule à une électrode est la **densité de courant** parcourant cette électrode.

Le comportement d'un système électrochimique est bien compris lorsqu'est établie la dépendance de la densité de courant avec le potentiel de l'électrode. Il est utile pour comprendre les phénomènes cinétiques à une électrode de tracer les **courbes intensité-potentiel** où on représente en abscisse le potentiel de l'électrode mesuré par rapport à une électrode de référence et en ordonnée la densité de courant ou l'intensité de courant traversant l'électrode. Pour cela, il faut disposer d'un montage expérimental appelé montage à trois électrodes.

2.2 Montage à trois électrodes

Un circuit électrique parcouru par un courant est fermé et cela impose, comme nous l'avions déjà remarqué lors de l'étude des piles, la présence de deux électrodes. Si aucune précaution n'est prise, la mesure du courant est dépendante des deux réactions d'oxydoréduction se déroulant à chaque électrode. Nous admettrons ici que c'est l'électrode parcourue par la densité de courant la plus élevée qui fixe le comportement du système. Ainsi, en choisissant une électrode d'aire très inférieure à l'autre électrode, on étudie les processus électrochimiques se déroulant à la surface de l'électrode de petite aire.

a) Montage à trois électrodes

Le schéma d'un montage à trois électrodes est représenté à la figure 9.2.

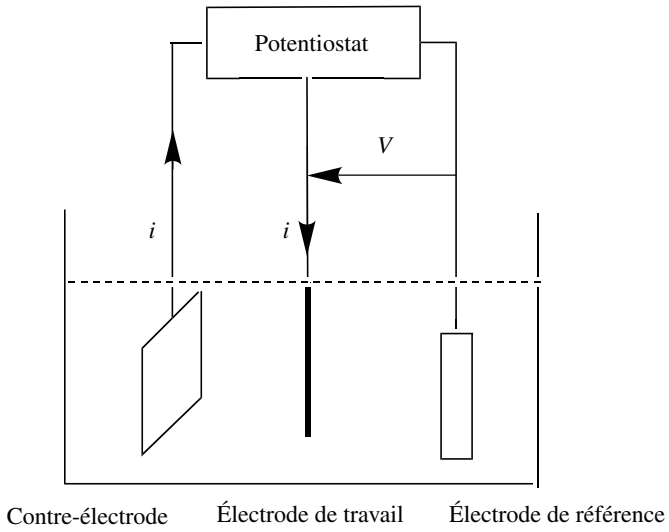


Figure 9.2 – Représentation schématique d'un montage à trois électrodes

L'électrode dont on cherche à établir la courbe intensité-potentiel est l'électrode de petite aire : celle-ci est appelée **électrode de travail**.

L'électrode à la surface de laquelle se déroule l'autre réaction d'oxydoréduction est appelée **contre-électrode** ou **électrode auxiliaire**.

La troisième électrode est l'**électrode de référence** : elle est connectée à une entrée de haute impédance et n'est pas parcourue par un courant (cela est nécessaire car son potentiel doit rester constant au cours des mesures).

b) Fonctionnement d'un potentiostat

Ces trois électrodes sont connectées à un appareil appelé **potentiostat** : l'opérateur souhaite imposer une certaine différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et affiche cette valeur sur l'appareil. L'appareil impose une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode jusqu'à obtention de la valeur affichée (rétroaction).

La lecture simultanée de l'intensité traversant électrode de travail et la contre-électrode et la différence de potentiel entre électrode de travail et 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.

c) Allure des courbes intensité-potentiel

La figure 9.3 représente deux catégories de courbes observées selon la nature des systèmes rencontrés lorsque sont présents en solution à la fois l'oxydant et le réducteur du couple.

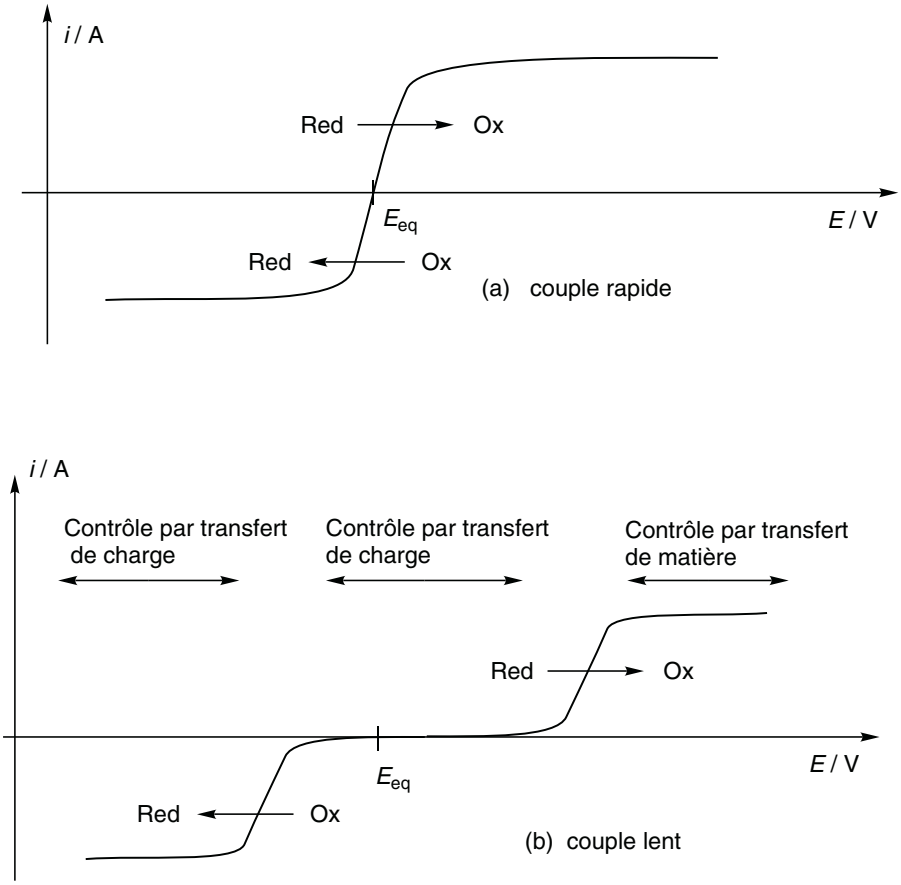


Figure 9.3 – Courbes intensité-potentiel : (a) couple rapide et (b) couple lent

Ces courbes sont caractérisées par plusieurs paramètres :

- le potentiel correspondant au courant nul, indiqué par la relation de NERNST ;
- les courants asymptotiques lorsque l'électrode est portée à un potentiel notablement supérieur au potentiel d'équilibre (courant d'oxydation limite) ou lorsqu'elle est portée à un potentiel notablement inférieur au potentiel d'équilibre (courant de réduction limite) ;
- l'ordre de grandeur du potentiel qu'il faut appliquer par rapport au potentiel d'équilibre pour voir un courant d'oxydation (courant anodique) ou un courant de réduc-

tion (courant cathodique) notable.

L'important est désormais de préciser les facteurs qui influent sur ces paramètres.

2.3 Facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques

La réaction qui se déroule à la surface de l'électrode a deux caractéristiques essentielles :

- elle s'accompagne d'un **transfert d'électron** à l'interface ;
- elle nécessite l'échange de matière entre la solution homogène (espace à trois dimensions) et la surface de l'électrode.

Ces deux processus peuvent être responsables de la valeur observée du courant pour un potentiel fixé.

a) Cinétique de transfert de l'électron

Comme toute réaction chimique, l'oxydation ou la réduction électrochimique est un processus qui se déroule à vitesse finie : celle-ci dépend du couple mis en jeu. Certaines réactions sont de simples transferts d'électrons : par exemple la transformation de l'ion hexacyanoferrate(II) en hexacyanoferrate(III). D'autres sont plus complexes : outre le transfert d'électron, il y a rupture et/ou formation de liaison(s) chimique(s). Cette deuxième catégorie s'accompagne souvent de processus plus lents : globalement la réaction d'oxydoréduction à la surface de l'électrode est beaucoup plus lente. Citons, pour son intérêt, la réaction de réduction des ions oxonium H_3O^+ en dihydrogène.

La vitesse de la réaction dépend aussi de la nature de l'électrode : la vitesse de réduction des ions oxonium dépend de la nature du métal de l'électrode. Le solvant et la présence d'autres ions modifie aussi la vitesse de la réaction électrochimique. Il est possible alors d'introduire un critère quantitatif pour mesurer à quel point le système est lent ou rapide : on compare le potentiel d'équilibre au potentiel nécessaire pour obtenir une densité de courant donnée ou une fraction donnée du courant-limite.

b) Existence de courant-limite

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. Les processus responsables de ce transport sont :

- la **convection** due à un mouvement macroscopique du solvant ;
- la **diffusion** due à un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et la solution ;

- la **migration** due à l'existence d'un champ électrique et s'appliquant aux espèces chargées. Ce dernier phénomène est en général rendu négligeable devant les deux autres par addition d'un électrolyte support, dont le rôle est d'assurer le transport du courant en solution.

Phénomènes de diffusion-convection. Ces phénomènes sont en général couplés. Pour simplifier, il existe au voisinage de toute surface solide une couche de liquide immobile. L'épaisseur de cette couche est d'autant plus fine que le milieu est fortement agité. Néanmoins, même en l'absence d'agitation mécanique, il existe toujours des mouvements aléatoires du fluide (convection naturelle) qui assurent l'équivalent d'une agitation du fluide. C'est dans cette couche immobile d'épaisseur δ, appelée **couche de NERNST** que se déroule le processus de diffusion. Celui-ci est décrit par la **loi de FICK** :

$$\overrightarrow{j} = -D.\overrightarrow{\text{grad}}(c)$$

$\overrightarrow{j}$ est le vecteur densité volumique molaire de courant de matière, D est le coefficient de diffusion de l'espèce et c sa concentration volumique molaire. Dans le cas simplifié où le **profil de concentration** dans la couche de NERNST est supposé linéaire, nous obtenons une relation simple entre le courant traversant l'électrode et les concentrations :

$$i = \frac{nFAD_{Ox}(c_{Ox}^{\text{élec}} - c_{Ox}^{\text{sol}})}{\delta} = \frac{nFAD_{Red}(c_{Red}^{\text{sol}} - c_{Red}^{\text{élec}})}{\delta}$$

où n est le nombre d'électrons échangés dans l'équation-bilan à laquelle est associée l'intensité i, A l'aire de l'électrode de travail, F la constante de FARADAY, $c_{Ox}^{\text{élec}}$ la concentration en oxydant au voisinage de l'électrode, et c_{Ox}^{sol} la concentration d'oxydant en solution.

On vérifie bien que, dans le cas d'une oxydation, le courant est positif et la réaction d'oxydation accroît la concentration locale en oxydant au voisinage de l'électrode ($c_{Ox}^{\text{sol}} < c_{Ox}^{\text{élec}}$) et diminue la concentration locale en réducteur. Le courant-limite correspond à une concentration nulle de l'espèce qui réagit à l'électrode.

Cas particuliers. Dans certains cas, il n'existe pas de courants-limites de diffusion. Ces situations correspondent aux cas où la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode n'est pas un facteur limitant. Les deux cas les plus courants sont :

- l'électrode métallique elle-même participe au couple d'oxydoréduction et est un réactif ; c'est le cas de l'oxydation d'une électrode d'argent (voir figure 9.4) ;
- le solvant est l'espèce électroactive : sa présence en quantité considérable au voisinage de l'électrode en comparaison des autres espèces électroactives se traduit par des densités de courant beaucoup plus élevées que pour les autres espèces électroactives (voir figure 9.5).

Les courbes intensité-potentiel des couples du solvant sont pour cette raison appelées **murs du solvant** et définissent son domaine pratique d'électroactivité. La position de ces courbes est bien sûr profondément liée aux phénomènes de surtension (voir ci-dessous) et dépend de la nature de l'électrode employée.

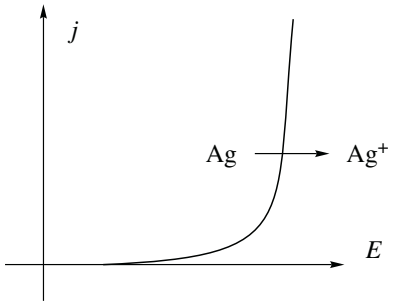


Figure 9.4 – Courbe intensité-potentiel pour l'oxydation d'une électrode d'argent

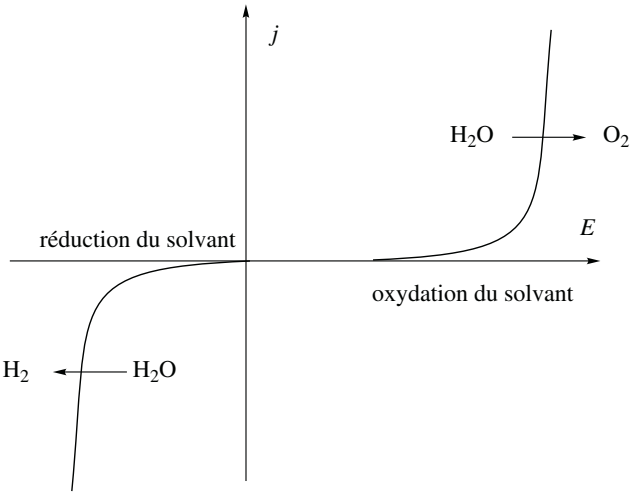


Figure 9.5 – Existences des courbes intensité-potentiel d'oxydation et de réduction du solvant limitant l'utilisation du solvant pour la mise en œuvre de réactions électrochimiques

c) Systèmes rapides et systèmes lents

Une fois les facteurs limitant le courant explicités, il est possible d'interpréter les courbes de la figure 9.3. Les systèmes où la vitesse de la réaction électrochimique ne fixe pas la valeur du courant sont qualifiés de rapides. Les courbes intensité-potentiel correspondantes sont représentées à la figure 9.3 (a). En revanche, il existe des situations où le facteur limitant le courant est la vitesse de réaction électrochimique : les

courbes intensité-potentiel correspondantes sont représentées à la figure 9.3 (b).
Lorsque le potentiel s'écarte de plus en plus du potentiel d'équilibre, la vitesse de la réaction devient suffisante et le courant croît. Pour une valeur suffisante du potentiel, c'est le transfert de matière qui limite le courant et on tend vers une valeur asymptotique du courant. Pour fixer les ordres de grandeurs, les coefficients de diffusion rencontrés en solution aqueuse sont d'environ 10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$, l'épaisseur de la couche de NERNST d'une dizaine de microns. Ainsi pour une concentration d'une substance électroactive de 10^{-2} $mol \cdot L^{-1} = 10\ mol \cdot m^{-3}$, la densité de courant-limite est égale à :

$$j_{lim} = \frac{96\,500.10^{-9}.10}{10.10^{-6}} \approx 100\ A \cdot m^{-2}$$

ce qui indique la valeur maximale attendue pour ce type de phénomène. Il est maintenant possible d'introduire une grandeur quantitative qui mesure le caractère plus ou moins lent d'une réaction d'oxydoréduction. Il suffit de se fixer un critère d'intensité : par exemple une valeur donnée de densité de courant ou une fraction du courant-limite et indiquer l'écart entre le potentiel à atteindre pour avoir ce courant ou cette densité de courant, et le potentiel d'équilibre. Le potentiel à atteindre est noté, selon les cas, E'_a ou E'_c. Cette grandeur est appelée **surtension** (anodique ou cathodique). Pour une réaction d'oxydation, la surtension anodique est notée η_a et est définie par :

$$\eta_a = E'_a - E_{éq}$$

cette grandeur est positive. Pour une réaction de réduction, la surtension cathodique est notée η_c et est définie par :

$$\eta_c = E'_c - E_{éq}$$

qui est négative car $E'_c < E_{éq}$.

d) Cas de vagues successives

Les espèces électrogénérées au voisinage des électrodes peuvent, dans certaines conditions, subir aussi des réactions électrochimiques. Soit l'électrolyse d'une solution d'iodure de potassium conduite dans un milieu de pH = 3. Dans ces conditions de pH, l'étude du diagramme potentiel-pH de l'iode montre qu'il y a trois espèces envisageables : l'ion iodure qui peut s'oxyder en diiode selon :

$$2\,I^-\,(aq) \quad = \quad I_2\,(aq) \quad + \quad 2\,e^-\,,$$

cet ion pouvant ensuite être oxydé en ion iodate IO_3^- selon :

$$I_2\,(aq) + 18\,H_2O \quad = \quad 2\,IO_3^-\,(aq) \quad + \quad 12\,H_3O^+ \quad + \quad 10\,e^-.$$

Lorsqu'une électrode en platine est portée à des potentiels de plus en plus positifs, on observe d'abord la réaction d'oxydation de l'ion iodure en diiode. Si le potentiel continue à croître, celui-ci devient suffisant pour oxyder le diiode en ion iodate. On observe donc une deuxième vague d'oxydation, de hauteur environ 5 fois plus élevée que la précédente car pour la première réaction d'oxydation, il y a deux électrons échangés par molécule de diiode produite tandis que dans le seconde, il y a dix électrons échangés par molécule de diiode consommée. L'allure de la courbe intensité-potentiel est donnée figure 9.6.

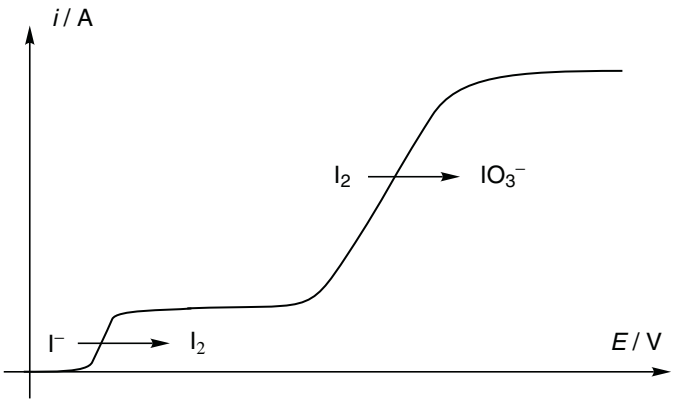


Figure 9.6 – Courbe intensité-potentiel relative à l'oxydation d'une solution d'ions iodure

Remarque. Le facteur cinq n'est pas rigoureusement suivi car les différents participants n'ont pas le même coefficient de diffusion.

2.4 Utilisation des courbes intensité-potentiel

Nous utiliserons les courbes intensité-potentiel dans deux cas de figure assez précis : soit dans le cas de la connection de deux électrodes par l'intermédiaire d'un circuit extérieur (contenant ou non un générateur de force électromotrice), soit dans le cas d'une seule électrode qui sera le siège de deux catégories de réactions électrochimiques.

a) Interprétation des électrolyses et explication du fonctionnement des piles

Dans ce mode de fonctionnement, deux électrodes sont parcourues par le courant global qui traverse le circuit. Une électrode est siège d'une réaction d'oxydation : c'est l'anode. L'autre électrode est siège d'une réaction de réduction : c'est la cathode. Le système est étudié en régime stationnaire : il n'y a pas d'accumulation de charge dans une région du circuit et l'intensité est la même en tout point du circuit. Nous avons précisé les conventions de signe choisies pour les courants : l'anode sera affectée

d'un courant de signe positif et la cathode sera affectée d'un courant de signe négatif. L'unicité de l'intensité dans le circuit implique que ces deux courants sont égaux en valeur absolue : tous les électrons fournis par l'oxydation à l'anode sont consommés par la réduction à la cathode. Notons Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu dans le système étudié et choisissons par convention que le potentiel d'équilibre du couple 1 est supérieur à celui du couple 2 ($E_{éq,1} > E_{éq,2}$ où $E_{éq}$ est le potentiel de NERNST). Considérons les courbes intensité-potentiel relatives à chaque couple, à chaque électrode. Rappelons que la forme exacte de ces courbes dépend à la fois du couple d'oxydoréduction mis en jeu mais aussi de la nature de l'électrode.

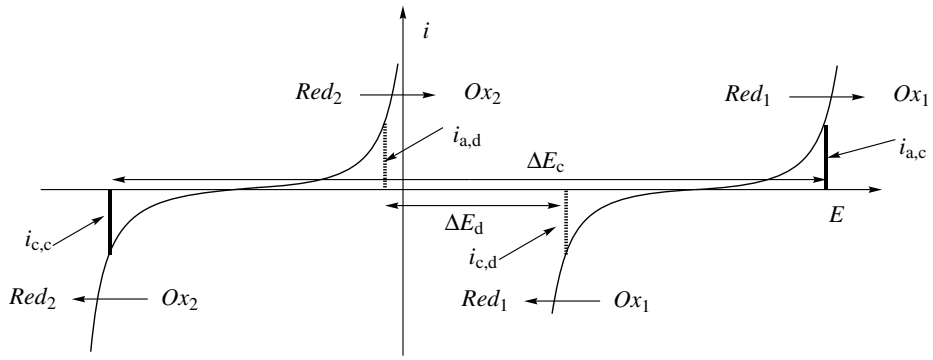


Figure 9.7 – Courbes intensité-potentiel dans le cas de deux électrodes : fonctionnement en générateur (courbes en pointillés) et fonctionnement en électrolyse (courbes pleines)

Fonctionnement en générateur (piles). Ce système électrochimique peut *a priori* permettre la production d'une **force électromotrice** par conversion de l'enthalpie libre de la réaction de pile : l'oxydant le plus fort (Ox_1) est réduit en Red_1 et le réducteur le plus fort (Red_2) est oxydé en Ox_2. Lors de la connection des électrodes à l'extérieur, le choix de la résistance interposée entre les deux électrodes fixe l'intensité i dans le circuit (choisie arbitrairement ici positive). Cette intensité est égale à l'intensité anodique $i_{a,\,d}$ et à l'opposé de l'intensité cathodique $i_{c,\,d}$. Ainsi, il est possible de faire apparaître sur les courbes intensité-potentiel la valeur des potentiels pris par chaque électrode et la force électromotrice ΔE_d obtenue lors de la décharge. Il apparaît clairement que si on souhaite une intensité plus élevée en diminuant la résistance extérieure, la force électromotrice diminuera. La force électromotrice obtenue est aussi plus faible que la différence des potentiels d'équilibre prévue par la formule de NERNST. Ceci sera d'autant plus sensible que le couple est lent. Il faut noter que, comme pour tout générateur, la différence de potentiel aux bornes du générateur est plus faible que la force électromotrice : ceci est dû à la résistance interne du générateur et elle est ici minimisée par l'emploi d'électrolytes très conducteurs.

Fonctionnement en électrolyseur. Si on souhaite recharger l'accumulateur, il fau-

dra connecter les deux électrodes à un générateur de tension extérieur qui impose une ddp suffisante pour que se déroulent les réactions dans l'autre sens que celui de l'évolution spontanée. On dit alors que l'on effectue une **électrolyse** ; les électrodes échangent leur rôle : il y a oxydation de Red_1 et réduction de Ox_2. Si on souhaite obtenir l'intensité cathodique de charge $i_{c,\,c}$ et l'intensité anodique de charge $i_{a,\,c}$ (avec toujours $i_{c,\,c} = -i_{a,\,c}$), il faut imposer la différence de potentiel ΔE_c qui est la force contre-électromotrice du récepteur (l'électrolyseur). Pour une même valeur absolue de l'intensité traversant le circuit, cette force contre-électromotrice est supérieure à la force électromotrice qui sera fournie par le générateur en fonctionnement : cet écart est attribué aux **phénomènes irréversibles** (diffusion de la matière aux électrodes et processus cinétiques de transfert d'électrons aux électrodes). Cet écart entre ΔE_d et ΔE_c est d'autant plus grand que les systèmes électrochimiques sont lents. Ce récepteur possède aussi une **résistance interne** et donc à la force contre-électromotrice s'ajoute un terme de chute ohmique : la différence de potentiel qui doit être réellement imposée est encore supérieure à ΔE_c.

b) Cas d'une seule électrode non reliée à un circuit extérieur

Les courbes intensité-potentiel peuvent aussi expliquer le comportement d'un métal (ou d'une électrode de façon plus générale) en contact avec un électrolyte. Si un seul couple d'oxydoréduction peut être mis en jeu et que le transfert d'électron est possible, l'électrode a un comportement nernstien. Son potentiel est le potentiel d'équilibre prévu par l'application de formule de NERNST au couple d'oxydoréduction. La situation peut être notablement plus complexe si plusieurs couples d'oxydoréduction interviennent simultanément au voisinage de l'électrode.

Cas du fer plongé dans une solution aqueuse préalablement désaérée.

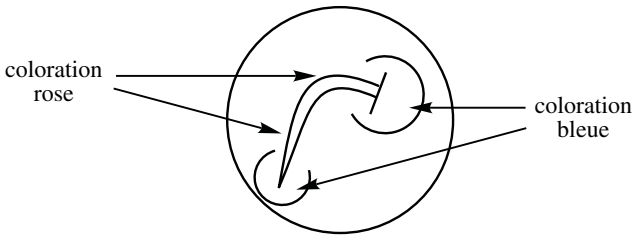


Figure 9.8 – Expériences des boîtes de PETRI

Dans une petit boîte transparente (voir figure 9.8), un clou recourbé est recouvert d'une solution aqueuse chaude de chlorure de sodium à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénophtaléine, de l'hexacyanoferrate(III) de potassium et de l'agar-agar (agent gélifiant, à base d'algues séchées qui prend en masse lors du refroidissement). Après plusieurs heures, une coloration bleue apparaît dans les régions où le métal

a été travaillé (pointe, zone courbe, tête du clou) et une coloration rose ailleurs. La coloration rose est due à la phénolphtaléine 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) produits au voisinage du métal avec l'ion hexacyanoferrate(III). L'intérêt de l'utilisation de l'agar-agar est de fortement ralentir les mouvements de convection du solvant et donc de pouvoir savoir dans quelles régions sont produites les différentes espèces. Cette expérience montre que le métal fer a été oxydé par l'eau. Les deux réactions mises en jeu sont :

$$\begin{array}{lllllll} 2\,H_2O\,(\ell) & + & 2\,e^- & = & H_2\,(g) & + & 2\,HO^- \qquad \text{réaction (1)} \\ & & Fe & = & Fe^{2+} & + & 2\,e^- \qquad \text{réaction (2).} \end{array}$$

Ainsi, l'électrode métallique se comporte par endroits comme une anode : là où le métal a été fragilisé par un travail mécanique et les ions fer(II) produits par l'oxydation du métal apparaissent en ces endroits. Ailleurs, le fer se comporte comme cathode, là où se produit la réduction de l'eau solvant en hydrogène avec apparition d'ions hydroxyde, augmentation du pH et donc apparition de la coloration en rose de la phénophtaléine. Tous 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. D'autre part, le métal n'étant pas parcouru par un courant d'ensemble, il constitue un volume équipotentiel. Le tracé des courbes intensité-potentiel relatives aux deux couples d'oxydoréduction mises en œuvre permet d'appréhender le potentiel pris par le métal : en ce point nous avons $i_a = -\,i_c$. 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*. La situation est représentée à la figure 9.9.

2.5 Dégagement du dihydrogène à la surface des métaux

Nous traitons ce cas particulier qui nous concerne particulièrement car cette réaction se déroule lorsqu'un métal est soumis à l'action de l'eau oxydant. Le tracé de courbes intensité-potentiel permet de déterminer la surtension cathodique de dégagement du dihydrogène. Les résultats suivants ont été obtenus pour une densité de courant de 1 $mA{\cdot}m^{-2}$.

Métal	Cu	Ni	Fe	Zn	Pt_{poli}	$Pt_{platiné}$
Surtension / V	$-0,52$	$-0,50$	$-0,46$	$-0,45$	$-0,31$	$-0,27$

Le platine platiné est du platine métallique recouvert de platine très finement divisé. Ce comportement est profondément lié aux propriétés chimiques des métaux, à leur aptitude à former des hydrures de stabilité intermédiaire (pas trop instables pour se

former, pas trop stables pour pouvoir ensuite réagir en surface et donner du dihydrogène). On notera, par exemple, que le platine (et surtout le platine platiné) est un bon catalyseur des réactions d'hydrogénation.

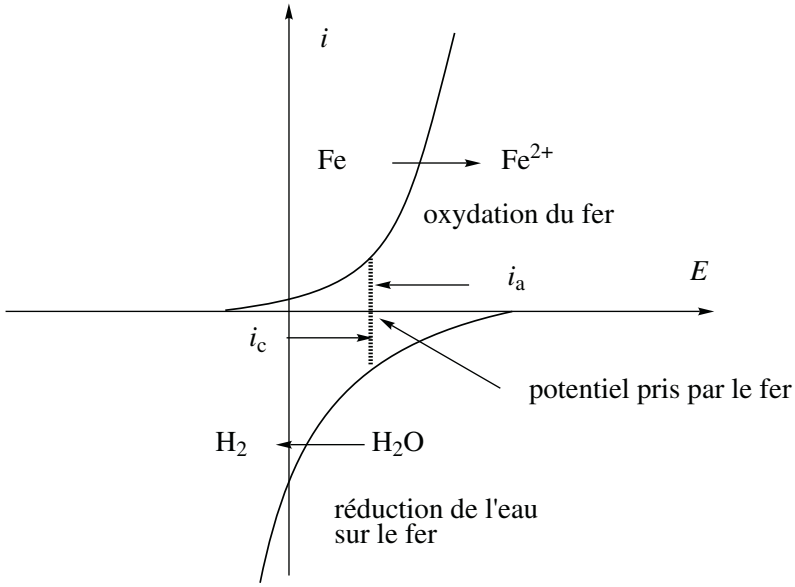


Figure 9.9 – Oxydation du fer par l'eau : interprétation par l'utilisation des courbes intensité-potentiel

3 Application à la corrosion des métaux en présence d'eau

Il est important de comprendre et d'interpréter les conditions qui produisent ou non la corrosion d'un métal dans des conditions données de pH. Cette compréhension des phénomènes doit nous conduire à comprendre aussi les techniques de protection contre la corrosion. L'essentiel pour nous est de garder à l'esprit qu'une réaction électrochimique s'accompagne, au voisinage de l'électrode, d'un transfert d'électrons.

3.1 Protection d'un métal par protection d'une couche d'oxyde

L'examen de nombreux diagrammes potentiel-pH ne permet pas de comprendre pour quelle raison un métal notablement réducteur qui devrait s'oxyder reste à peu près inerte dans certaines conditions. Citons l'aluminium et le chrome qui résistent bien, lorsque le milieu n'est pas trop acide, à la corrosion. En effet, si le milieu n'est pas trop acide, ces métaux se recouvrent d'une couche d'hydroxyde (ou d'oxyde). Ces couches ont des propriétés adéquates :

- elles ont de bonnes propriétés couvrantes et adhérentes ;
- elles sont des isolants électriques.

Une fois que ces couches sont formées, elles isolent électriquement et physiquement le métal de la solution. Les réactifs ne sont plus en contact, la réaction d'oxydoréduction ne peut se poursuivre. L'oxydation du métal cesse. On parle alors de **passivation**. Notons que la couche d'alumine hydratée qui se forme à la surface de l'aluminium est suffisamment fine pour que le matériau conserve un éclat métallique. Si on examine le diagramme potentiel-pH du fer, il existe des domaines d'existence des hydroxydes $Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_3(s)$. Précisons d'une part que cette présentation est très simplifiée et qu'il existe en réalité des composés de structure mixte à la fois oxydes/hydroxydes et faisant intervenir des nombres d'oxydation (II) et (III) : c'est la rouille. Les qualités protectrices de cette couche ne sont pas suffisantes pour protéger le métal et le fer ne résiste pas à la corrosion en milieu humide. Indiquons aussi que l'augmentation de la conductivité de la solution en contact avec le métal et la présence d'anions complexant les ions du fer accroissent la capacité corrosive de la solution aqueuse : c'est la situation de la corrosion marine.

3.2 Autres moyens de protection apparentés

L'idée de protection par création d'un film à la surface du métal a été mise en œuvre dans plusieurs techniques de protection :

- emploi de peintures organiques ou minérales : se pose le problème du pouvoir couvrant et de l'adhérence ;
- dépôt d'un film métallique par immersion dans un bain de métal fondu ou par électrolyse ;
- formation d'un oxyde ou d'un phosphate en surface : le fer, une fois plongé dans un bain d'acide nitrique de concentration adéquate, est protégé de la corrosion.

3.3 Protection par potentiel imposé

Il est possible de protéger un métal en le connectant à un générateur.

a) Protection cathodique

L'idée est assez simple : on porte le métal a un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction et donc ne puisse pas être le siège d'une réaction d'oxydation. La réaction de réduction est en général la réduction de l'eau en dihydrogène.

L'inconvénient de ce procédé est de nécessiter l'emploi d'un générateur de tension, de consommer de l'énergie et le dégagement d'hydrogène à la surface du métal se traduit par une fragilisation du réseau cristallin.

b) Protection anodique

Elle concerne les métaux passivables. Le métal est ici porté à un potentiel suffisamment positif pour avoir formation de la couche protectrice. C'est le cas de l'aluminium anodisé utilisé dans la fabrication des volets roulants.

3.4 Protection par anode sacrificielle

L'idée est d'associer le métal à protéger à un métal plus réducteur qui s'oxyde à la place du métal à protéger. Nous illustrerons le principe dans le cas du fer protégé par le zinc ou le magnésium. Un morceau de fer plongé dans un milieu acide aqueux est siège d'une réaction d'oxydation (il devient du fer(II)) et on observe à la surface du métal un dégagement de dihydrogène. Ceci s'explique au niveau microscopique par la formation d'anodes locales (le métal s'oxyde) et de cathodes locales. Certains sites du métal se comportent comme des anodes et le métal y est oxydé. Les électrons émis lors de l'oxydation circulent dans le métal et atteignent un site cathodique où des protons proviennent de la solution pour y être réduits.
La figure 9.10 rend compte de ce mécanisme. Si on met en contact le métal à protéger avec un métal plus réducteur, la réaction d'oxydation a lieu à la surface du métal le plus réducteur (le zinc ou le magnésium). Pour expliquer le fonctionnement complet de la pile, il faut disposer des courbes intensité/potentiel de la réduction des ions oxonium sur les métaux zinc et fer. Pour cela on se reportera à la figure 9.11.

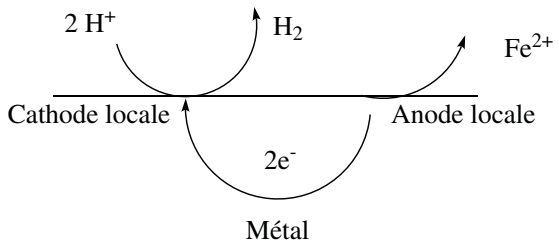


Figure 9.10 – Oxydation du métal et réduction des ions oxonium à la surface du métal

Le potentiel pris par une électrode siège de deux réactions d'oxydoréduction est appelé potentiel mixte. Ce potentiel est unique et il est tel que la somme algébrique des courants d'oxydation et de réduction la traversant est égale à zéro.
Dans le cas du fer seul, le potentiel mixte est E_M et il y a réduction des ions oxonium à la surface du fer.
Dans le cas du zinc en contact avec le fer, le potentiel mixte devient E'_M, plus négatif que le précédent. Les courants d'oxydation et de réduction sont plus élevés que dans le cas précédent mais le fer n'est plus oxydé à ce potentiel. L'hydrogène se dégage sur le fer (ce qui peut le fragiliser). On constate que ce principe est celui de la protection cathodique déjà évoquée avec comme inconvénient le dégagement de dihydrogène

sur le fer (fragilisation du cristal). L'avantage par rapport à la protection cathodique est de ne pas nécessiter l'utilsation d'un générateur de tension.

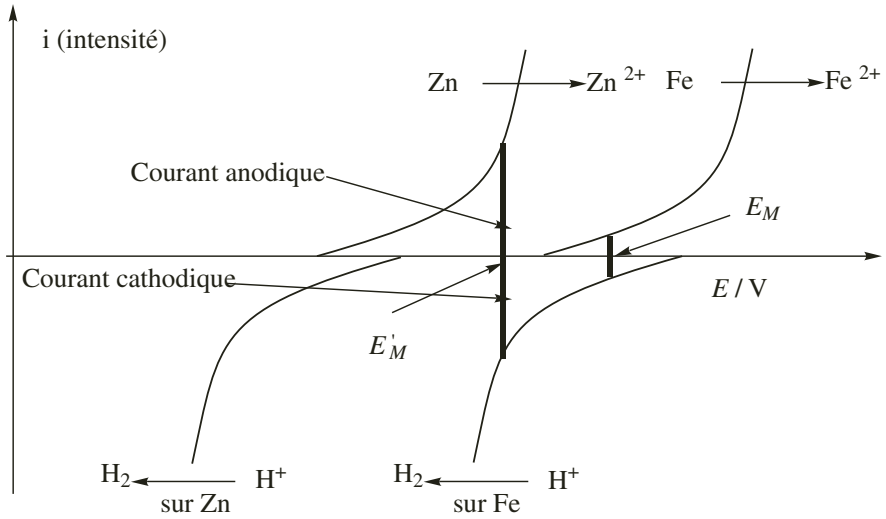


Figure 9.11 – Principe de la protection d'un métal par anode sacrificielle

4 Application à la préparation du zinc par électrolyse

Le zinc est un métal qui participe en solution aqueuse au couple d'oxydoréduction $Zn^{2+}/Zn(s)$ caractérisé par le potentiel standard $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn(s)} = -0{,}76$ V. Ce métal n'étant pas très réducteur, il peut être préparé par électrolyse de solutions de sulfate de zinc. Notre objectif est d'essayer de justifier les choix industriels faits en nous appuyant sur les courbes intensité-potentiel.

4.1 Anode en plomb

C'est le choix retenu.

a) Étude thermodynamique

L'anode est l'électrode où se déroule une **oxydation électrochimique**. Les réactions d'oxydation envisageables participent aux couples d'oxydoréduction indiqués ci-dessous :

$$\begin{array}{rcrcrcl}
O_2 & + & 4\,H^+ & + & 4\,e^- & = & 2\,H_2O \qquad E_1^\circ = 1{,}23\ \text{V} \\
 & & Pb^{2+} & + & 2\,e^- & = & Pb \qquad E_2^\circ = -0{,}12\ \text{V} \\
PbO_2 & + & 4\,H^+ & + & 4\,e^- & = & Pb + 2\,H_2O \qquad E_3^\circ = 0{,}63\ \text{V} \\
 & & PbCl_2 & + & 2\,e^- & = & Pb + 2\,Cl^- \qquad E_4^\circ = -0{,}27\ \text{V}
\end{array}$$

Dans l'ion sulfate SO_4^{2-}, le soufre est au nombre d'oxydation +VI (nombre d'oxydation maximal pour le soufre) : il est donc très difficile à oxyder et n'est pas le meilleur candidat pour participer à une oxydation.

Parmi les possibilités envisageables, les données thermodynamiques permettent de détecter les réactions d'oxydation favorisées c'est-à-dire les réactions de plus faibles potentiels standard d'oxydoréduction.

Les réactions d'oxydation favorisées sont donc :

- celle du plomb métallique en ion Pb^{2+} dans un milieu en l'absence d'ions chlorure ;
- celle du plomb métallique en solide $PbCl_2$ en présence d'ions chlorure.

b) Étude des courbes intensité-potentiel

La figure 9.12 représente les courbes intensité potentiel à une électrode de plomb dans le cas où l'électrolyte est :

- une solution aqueuse d'acide sulfurique à environ 1 $mol \cdot L^{-1}$ (courbe (a)) ;
- une solution aqueuse d'acide sulfurique à environ 1 $mol \cdot L^{-1}$ en présence d'ions chlorure (concentration de 30 $g \cdot L^{-1}$ en chlorure de sodium) (courbe (b)).

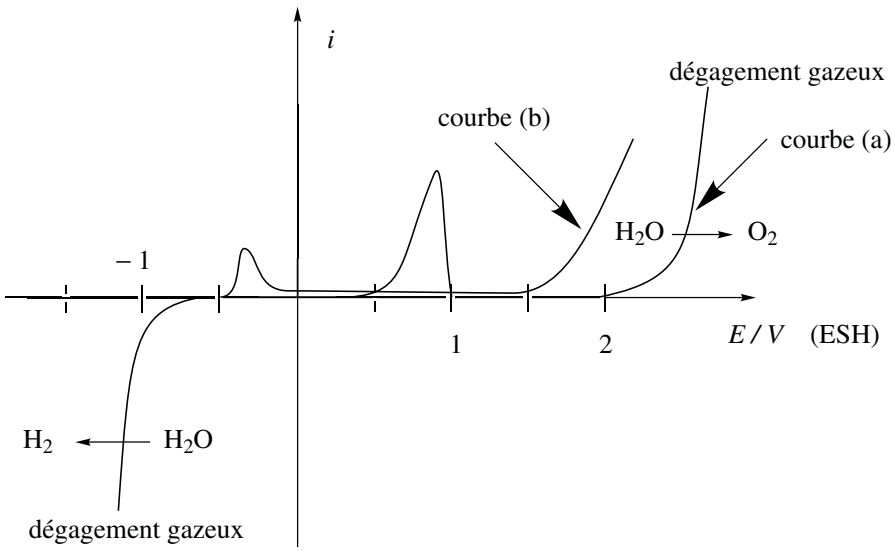


Figure 9.12 – Courbes intensité-potentiel d'une électrode de plomb : (a) solution aqueuse d'acide sulfurique molaire et (b) solution aqueuse d'acide sulfurique molaire avec du chlorure de sodium à 30 $g \cdot L^{-1}$

Dans le cas (a), le dégagement gazeux observé à des potentiels voisins de -1 V et correspondant à des valeurs négatives de courants est dû à la réduction du solvant

eau : le gaz qui se forme à la cathode est donc du dihydrogène.
Pour des potentiels notablement positifs (supérieur à 2 V), le courant est positif ; il s'agit donc d'une oxydation et c'est le solvant eau qui s'oxyde en dioxygène. Dans les deux cas il y a des **surtensions de dégagement** notables : environ 1 V pour le dégagement de dihydrogène sur le plomb (pH ≈ 0 et donc $E_{\text{eq},H^+/H_2} = -\ 0{,}06.\text{pH} = 0$) et environ 0,8 V pour le dégagement de dioxygène sur le plomb (pH ≈ 0 et donc $E_{\text{eq},O_2/H_2O} = 1{,}23 - \ 0{,}06.\text{pH} = 1{,}23$ V). La partie intéressante de la courbe est le domaine situé vers 0,7 V où le courant devient pour la première fois positif. L'oxydation observée est celle du plomb. La valeur du potentiel standard du couple Pb^{2+}/Pb (de $-0{,}12$ V, soit notablement inférieure au potentiel où est observé le début de l'oxydation) montre que la réaction d'oxydation est lente.
Lorsque le potentiel atteint environ 1 V, il y a une chute brutale de l'intensité : entre 1 V et 2 V, il n'y a plus d'oxydation du plomb. Le métal est passivé par formation d'une **couche d'oxyde protectrice**, probablement PbO_2. Dans le cas (b), l'oxydation du plomb débute pour des valeurs négatives du potentiel et il s'agit de l'oxydation du plomb en chlorure de plomb(II). Entre 0 V et 1,5 V, l'oxydation du plomb est limitée (courant faible), mais non nulle. La **passivation** du plomb est de moins bonne qualité en présence d'ions chlorure et si on choisit une anode en plomb, il sera intéressant de travailler avec un électrolyte sans ions chlorure, afin d'éviter ce faible courant de passivation.
Au-delà de 1,5 V, le courant d'oxydation est dû à l'oxydation du chlorure de plomb (II) en oxyde de plomb(IV) (on n'observe pas de dégagement de dioxygène qui pourrait, à ces potentiels être dû à l'oxydation de l'eau solvant) : cette réaction est indésirable car cela se traduirait dans le cas où le plomb serait choisi comme anode, par une consommation de l'électrode.

4.2 Cathode en zinc

La réaction de réduction souhaitée est celle de l'ion Zn^{2+} en zinc métallique : il est logique de se demander si une électrode en zinc convient pour cette opération.

a) Étude thermodynamique

Le tableau suivant donne quelques potentiels standard d'oxydoréduction pour des couples cation métallique/métal :

Couple M^{2+}/M	Zn	Mn	Fe	Cd	Ni	Cu
E° / V	$-0{,}76$	$-1{,}18$	$-0{,}44$	$-0{,}40$	$-0{,}25$	0,34

Si on considère une solution aqueuse de sulfate de zinc(II) de concentration environ 1 mol·L^{-1} en ions Zn^{2+} et de pH voisin de zéro. Le potentiel d'équilibre du couple H^+/H_2 est de 0 V et le potentiel d'équilibre du couple Zn^{2+} /Zn est de $-0{,}76$ V.

Si seules les considérations thermodynamiques expliquaient le comportement des systèmes lors d'une électrolyse, c'est la réduction des protons en dihydrogène qui serait observée à la surface de la cathode.

b) Étude des courbes intensité-potentiel

La figure 9.13 représente les courbes intensité-potentiel relatives à l'électrolyse de deux solutions sur une électrode en zinc. En l'absence d'ions Zn^{2+} (courbe (a)), la réduction observée est celle de l'eau solvant. Si on suppose que le pH de la solution de sulfate de sodium est voisin de 7, le potentiel d'équilibre pour le couple H^+/H_2 est d'environ $-0{,}42$ V et la courbe cathodique montre clairement qu'il existe une surtension notable pour le dégagement de dihydrogène sur le zinc. Cette observation confirme les résultats anoncés au **2.5**. Ainsi, l'existence d'une **surtension de dégagement** permet, dans le cas de l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de zinc(II), d'observer l'électrodéposition du zinc métallique sur l'électrode. En pratique le support est une électrode en aluminium, mais la **déposition du zinc métal** modifie la composition chimique de celle-ci et devient du zinc. On récupère régulièrement le zinc formé.

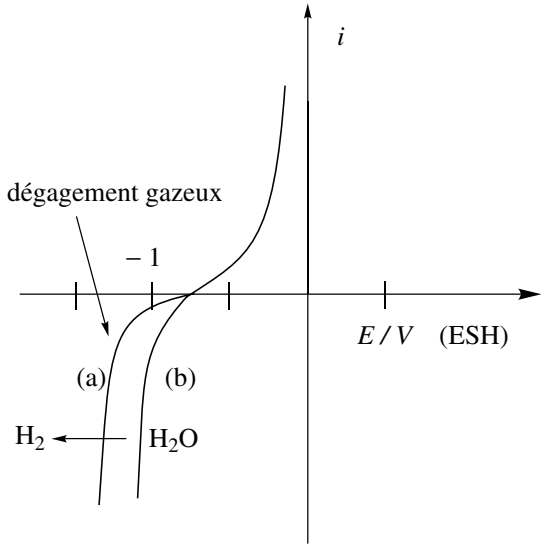


Figure 9.13 – Courbes intensité-potentiel d'une électrode de zinc : (a) solution aqueuse de sulfate de sodium $0{,}1$ mol·L^{-1} et (b) solution aqueuse de sulfate de zinc $0{,}1$ mol·L^{-1}

4.3 Différence de potentiel à imposer

L'analyse des courbes intensité-potentiel relatives à l'anode d'une part et à la cathode d'autre part montre qu'il faut une différence de potentiel d'environ $2-(-1))=3$ V

pour observer le passage du courant dans l'électrolyseur.
En pratique, les différences de potentiel appliquées sont comprises entre 3,2 V et 3,7 V. Il existe une contribution de la **chute ohmique** au terme de différence de potentiel entre les deux électrodes.

4.4 Nécessité de purifier la solution de sulfate de zinc(II)

La solution de sulfate de zinc peut contenir un certain nombre d'**impuretés**. Nous avons déjà vu au **4.1.2.** qu'il était nécessaire d'éliminer les ions chlorure pour éviter l'oxydation de l'électrode en plomb. Il peut exister en solution un certain nombre d'ions métalliques, entre autres : Cd^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, K^+ et Na^+. Afin de poursuivre notre analyse du système, nous prendrons les surtensions du **2.5.** en y ajoutant celle du cadmium ($-1{,}1$ V) et du plomb ($-1{,}3$ V).

a) Classification des impuretés métalliques

Elles sont réparties en trois classes :
- Classe I : Na^+, K^+, Mn^{2+}
- Classe II : Cd^{2+}, Pb^{2+}
- Classe III : Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}

La première classe est constituée de cations de potentiel standard très négatif. Les éléments de la seconde classe sont des métaux sur lesquels la surtension de dégagement du dihydrogène est notablement plus négative que sur le zinc. La troisième classe est constituée de métaux qui ont un comportement électrochimique proche de celui du zinc.

b) Conséquence d'un dépôt métallique différent de celui de zinc

L'existence d'ions métalliques en solution présente un double risque pour l'opération d'électrolyse.
- le but de l'opération d'électrolyse est d'obtenir du zinc métallique le plus pur possible et la présence d'impuretés est bien sûr néfaste ;
- il existe des métaux pour lesquels la surtension de dégagement du dihydrogène est plus faible (moins négative) que pour le zinc : dans ce cas, l'apparition de ce métal pourrait se traduire par une modification de comportement décisive à la cathode, c'est à dire par la réduction du solvant. Dans ce cas, l'électrodéposition de zinc métallique cesse.

c) Comportement des différentes impuretés métalliques

Impuretés de classe I

Elles ne sont pas électroréductibles ; elles ne peuvent se former à la cathode et ne gênent pas l'obtention du zinc. Il n'est pas crucial de les éliminer de la solution à

électrolyser.

Impuretés de classe II

Elles peuvent conduire à la formation du métal correspondant comme impureté dans le zinc obtenu. En revanche, la surtension de dégagement de dihydrogène étant très négative sur ces métaux, il n'y a pas de risque que ceux-ci modifient le comportement de la cathode, celle-ci n'est pas le siège de la réduction du solvant.

Impuretés de classe III

Le métal correspondant peut se déposer à la cathode et la présence de ce métal peut se traduire par une diminution éventuelle suffisante de la surtension pour que le dégagement du dihydrogène soit possible.

4.5 Mise en œuvre industrielle

Nous décrivons dans cette partie certains aspects pratiques de l'élaboration du zinc par **voie hydrométallurgique** (métallurgie mettant en jeu des réactions en solutions aqueuses). Il sera utile de se reporter au diagramme potentiel-pH du zinc présenté au chapitre **8**. On pourra aussi se reporter avec profit à la fin du chapitre **7** qui évoque, en compléments, l'élaboration du zinc par voie pyrométallurgique.

a) Sources de l'élément zinc

Il est naturellement présent dans l'écorce terrestre sous forme de blende ZnS(s) ou encore de smithsonite $ZnCO_3$(s), et d'hémimorphite (un silicate encore appelé calamine) $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$,H_2O(s). Dans les minerais, le zinc est souvent associé à d'autres métaux, notamment le plomb Pb, le cadmium Cd, le fer Fe, le cuivre Cu, etc.

b) Traitements mécaniques

Après extraction du minerai, celui-ci subit une opération de broyage susceptible de fournir de fines particules (quelques dizaines ou quelques centaines de micromètres). Une deuxième opération destinée à le soustraire de la gangue (partie minérale entourant le minerai) est alors menée. Dans le cas des minerais sulfurés, une opération de **flottation** est privilégiée. Cette opération consiste à séparer la **gangue** des parties utiles en jouant sur le caractère hydrophile ou hydrophobe des différents constituants. La flottation est réalisée dans des cuves permettant une mise en suspension aqueuse du minerai broyé. Des ajouts permettent d'ajuster le pH et de modifier les propriétés de surface des particules. Une arrivée d'air permet de former des mousses stables, entrainant à la surface des bulles les éléments valorisables (contenant entre autres le sulfure de zinc). Le produit obtenu après flottation est appelé le **concentré**, il contient en général entre 40 % et 60 % zinc sous forme ZnS. Lors de l'étape de flottation, le zinc ne subit aucune réaction chimique, il ne subit qu'une séparation physique.

c) Grillage des sulfures

Une étape de **grillage** permet de transformer chimiquement le sulfure de zinc ZnS en oxyde de zinc ZnO. Le grillage est réalisé par chauffage (entre 900 et 1100 °C) en présence d'air selon la réaction :

$$ZnS\ (s) \quad + \quad \frac{3}{2}\ O_2\ (g) \qquad = \qquad ZnO\ (s) \quad + \quad SO_2\ (g).$$

Des réactions parasites sont susceptibles d'être observées, en particulier si le concentré est riche en fer (ce qui se révèle souvent le cas). La formation de ferrites (oxydes mixtes de fer et de zinc) est réalisée selon la réaction :

$$ZnO\ (s) \quad + \quad 2\ FeS\ (s) \quad + \quad \frac{7}{2}\ O_2\ (g) \quad = \quad ZnOFe_2O_3\ (s) \quad + \quad 2\ SO_2\ (g).$$

Notons dans ces opérations que le dioxyde de soufre formé est récupéré puis transformé en acide sulfurique (la production atteint 2 tonnes d'acide sulfurique par tonne de zinc). Le solide obtenu après grillage est appelé **calcine**, il contient essentiellement ZnO(s) mais aussi PbO(s) et plusieurs autres oxydes métalliques. La voie hydrométallurgique qui permet une réduction de la calcine en zinc est la plus rencontrée (elle concerne 90 % la production) et se déroule en trois étapes.

d) Lixiviation et précipitations sélectives

L'étape de **lixiviation** est une attaque de la calcine par une solution diluée d'acide sulfurique (il s'agit en réalité de la solution issue de l'étape finale d'électrolyse qui est ainsi recyclée). La dissolution est menée entre 55 °C et 65 °C (la chaleur est apportée par la dissolution des oxydes). L'oxyde de zinc subit la réaction :

$$ZnO\ (s) \quad + \quad 2\ H^+ \quad + \quad SO_4^{2-} \qquad = \qquad Zn^{2+} \quad + \quad SO_4^{2-} \quad + \quad H_2O$$

qui permet une dissolution du solide. Les autres oxydes métalliques issus de la calcine sont solubilisés, à l'exception de l'oxyde de plomb PbO(s) qui est transformé en sulfate de plomb très peu soluble (qui précipite donc). Notons que les métaux précieux (argent, or, etc.) restent insolubles. Lors de la lixiviation, le milieu est rendu oxydant par ajout de dioxyde de manganèse, d'ions permanganate, ou encore par injection de dioxygène. Ce procédé a pour effet d'oxyder les ions Fe^{2+} éventuellement présents en ions Fe^{3+}. La solution transite dans plusieurs cuves, le pH de la solution augmentant par ajout de calcine pour atteindre 5 dans la dernière cuve. À ce pH, l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3(s)$ précipite et peut être éliminé par simple décantation. Notons ici un point techniquement délicat : si l'on souhaite récupérer un maximum de zinc (ce qui est le cas industriellement), il convient de filtrer et de laver le précipité $Fe(OH)_3(s)$. Or ce précipité se révèle très difficilement filtrable. On a alors recours à

la méthode suivante dite « méthode à la jarosite » : une jarosite (composé de formule $Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4M_2$ avec $M = Na, K, NH_4 \ldots$) est formée par action de sulfate d'ammonium, vers 90 °C et à pH = 5 sur la solution contenant les ions Fe^{3+}. La jarosite précipite sous forme d'un solide facilement filtrable qui permet *in fine* l'élimination du fer.

e) Cémentation

Les ions Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, et Co^{2+} encore présents sont éliminés par **cémentation**. Cette élimination est effectuée par réduction à l'aide de poudre de zinc (l'emploi de cette poudre évite la formation d'ions étrangers) selon la réaction :

$$Zn\ (s) \quad + \quad M^{2+} \qquad = \qquad Zn^{2+} \quad + \quad M\ (s).$$

Notons qu'à l'occasion de cette réaction les ions Cu^{2+}et Cd^{2+} sont facilement réduits alors que la situation est moins favorable pour les ions Ni^{2+} et Co^{2+}(pour lesquels une température comprise entre 75 °C et 95 °C, ainsi que l'utilisation d'activateurs sont requises). Une filtration sur fine toile permet de récupérer des particules de zinc enrobées par les métaux déposés. Ce solide est appelé cément ; un traitement ultérieur permet de séparer le zinc initial des métaux déposés. La teneur finale de la solution est en général inférieure à 0,5 $mg{\cdot}L^{-1}$ pour chacun des ions métalliques autres que Zn^{2+}. Notons que la prévision thermodynamique des réactions de cémentation peut être réalisée par superposition des diagrammes $E-$pH (voir figure 9.14). Le zinc solide ne possède aucune zone commune de stabilité avec les ions M^{2+} : une réaction qui fournira Zn^{2+}et M (s) (pour lesquels il existe une zone commune de stabilité) est par conséquent envisageable.

f) Électrolyse

La réduction des ions Zn^{2+} en métal Zn(s) est réalisée par **électrolyse** : un courant électrique assuré par un générateur permet la réalisation d'une réaction chimique non spontanée sur chacune des deux électrodes trempant dans la cuve contenant les ions Zn^{2+}. L'électrolyse est réalisée dans des cuves en ciment recouvert de polychlorure de vinyle (PVC). La température est comprise entre 30 °C et 40 °C. La solution initiale contient entre 125 et 170 $g{\cdot}L^{-1}$ d'ions zinc(II). Les anodes sont en plomb (alliage contenant 0,5 à 1 % d'argent), inattaquables par une solution contenant des ions sulfate. Les cathodes sont en aluminium. La tension appliquée par le générateur est voisine de 3,7 V tandis que l'intensité peut atteindre 115000 A. La densité de courant est comprise entre 400 et 700 $A{\cdot}m^{-2}$. Le zinc se dépose à la cathode où a lieu la réaction :

$$Zn^{2+} \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad Zn\ (s)$$

d'où il est décollé régulièrement. La production, par cellules qui peuvent contenir jusqu'à 86 cathodes de 1,6 m^2, peut atteindre 3 tonnes par jour. Le zinc obtenu est particulièrement pur (99,995 %) et contient mois de 50 ppm (partie par million) d'impuretés, la principale étant le plomb. Il n'a pas besoin de subir une purification ultérieure.

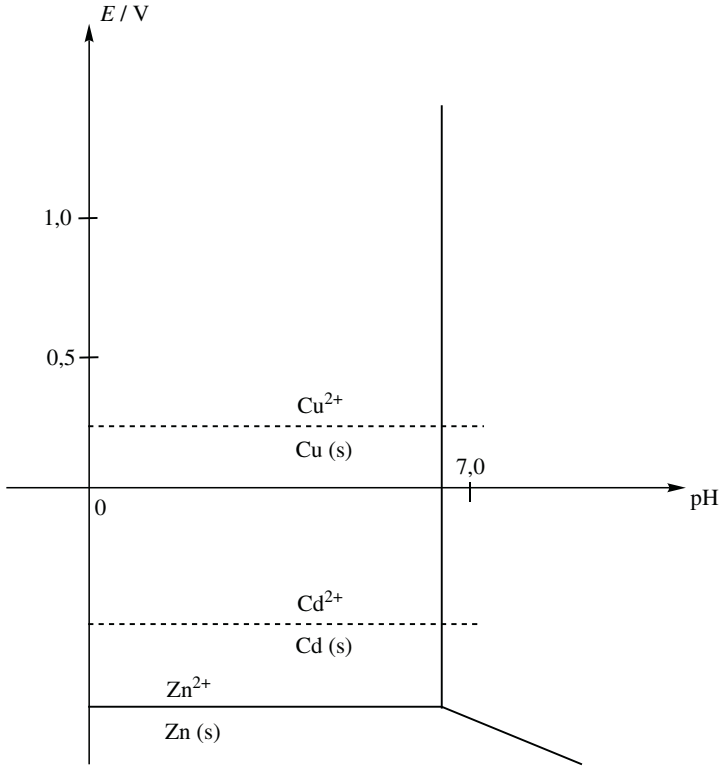


Figure 9.14 – Prévision thermodynamique des réactions de cémentation

Corrosion de la statue de la Liberté

Le phénomène de corrosion est visible de façon quotidienne, et un exemple intéressant est rencontré dans le cas de la Statue de la Liberté à New-York. Cette statue qui est constituée de lames de cuivre fixées à une armature en fer, a souffert d'une attaque massive de la corrosion. Une intervention a été nécessaire dans les années 1980 afin de tenter d'infléchir le phénomène.

Les réactions électrochimiques

D'un point de vue chimique, il est facile de comprendre pourquoi le phénomène a lieu et menace la statue de l'intérieur. L'association fer-cuivre constitue une pile de corrosion (pile en court-circuit) dont l'anode est constituée par l'armature en fer et la cathode est constituée par le cuivre. À la surface de l'armature en fer, on assiste à la réaction :

$$\mathrm{Fe\ (s)} \quad = \quad \mathrm{Fe^{2+}} \quad + \quad 2\,\mathrm{e^-}$$

tandis qu'à la surface cuivrée (cathode), on assiste à une réduction (par exemple du dioxygène) selon l'équation :

$$\mathrm{O_2\ (g)} \quad + \quad 4\,\mathrm{H^+} \quad + \quad 4\,\mathrm{e^-} \quad = \quad 2\,\mathrm{H_2O}.$$

Notons que la nature exacte de la réaction de réduction importe peu, il peut aussi s'agir d'une réduction d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, etc. Le point crucial à retenir est que cette réaction provoque une dégradation profonde de l'armature en fer. Ce phénomène était bien connu de EIFFEL qui élabora la structure, et des feuilles d'amiante ont été glissées entre les lames de cuivre afin de limiter la conduction électrique. Cette solution s'est révélée insuffisante au bout d'une centaine d'année !

La solution apportée dans les années 1980 a consisté en un remplacement total de la structure en fer (alors dangereusement corrodée) par de l'acier inoxydable, plus résistant à la corrosion. Cette solution n'est pas allée sans difficulté car l'acier présente ses propres inconvénients, en particulier il devient friable lorsqu'il est manipulé pour obtenir des formes précises. Il a donc fallu opérer à forte température pour rendre à l'acier sa flexibilité, ce qui a eu pour inconvénient d'annuler sa résistance à la corrosion ! La résistance à la corrosion a pu être rendue par action d'acide nitrique sur la surface de l'acier (formation d'une couche superficielle d'oxyde protecteur, on parle de passivation du métal).

Une solution complémentaire a été de recouvrir de téflon (polymère organique fluoré de formule $-(\mathrm{CF_2}-\mathrm{CF_2})_n-$ l'armature en acier. Quelle gageure pour les chimistes !

Le nettoyage et la restauration de la patine

Un deuxième problème a été rencontré lors de l'extraction des goudrons et des peintures qui avaient été ajoutées au fil du temps pour tenter de stopper la corrosion de l'armature.

La couche de peinture a été enlevée par action de jets d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$. Ce procédé est efficace mais a pour conséquence l'infiltration d'hydrogénocarbonate entre les couches de cuivre de la statue, qui ont posé un problème de décoloration de la surface (des trainées bleues ont été observées sur la statue). La surface de la statue (allure verte) est naturellement constituée par l'exposition du cuivre métallique à l'atmosphère et aux éléments. Il y a tout d'abord noircissement par formation d'oxyde de cuivre et de sulfure de cuivre, puis la patine verte formée est constituée de couches de sulfates de cuivre : la brochantite de formule $CuSO_4$, $3Cu(OH)_2(s)$ et l'anthlérite de formule $CuSO_4$, $2Cu(OH)_2(s)$. Il a fallu reconstituer par endroits cette patine verte artificiellement. Pour réaliser cette manipulation, les chimistes ont laissé la nature opérer sur des lames de cuivre exposées à l'atmosphère et aux éléments. Par application d'acétone et par lustrage de la surface des lames de cuivre, la patine a été extraite sous forme de flocons. Ces flocons ont été appliquées sur les zones endommagées de la statue, et ont été fixés de façon permanente après deux ou trois semaines d'exposition à l'air.

EXERCICES

9.1 Raffinage électrolytique du cuivre (CCP PC 2007) (★)

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées figure 9.15.

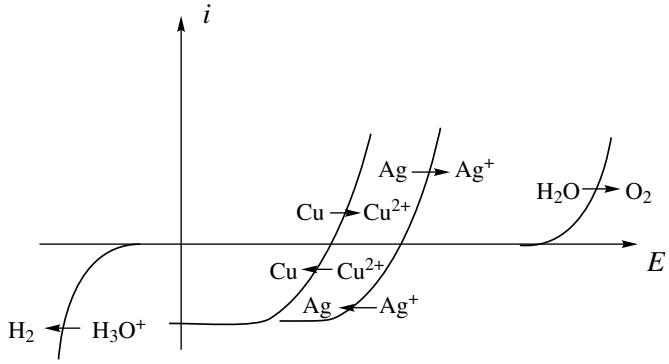


Figure 9.15 – Courbes intensité-potentiel des couples en présence

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre à 298 K. Commenter la valeur obtenue.

2. À l'aide des courbes intensité-potentiel, prévoir si cette réaction est rapide ou lente (un schéma est souhaité).

3. Le raffinage électrolytique du cuivre consiste à placer du cuivre impur comme anode dans une solution concentrée de sulfate de cuivre. Une électrode support (en acier inoxydable) est placée en vis-à-vis pour y déposer le cuivre par réduction cathodique. Les seules impuretés qui seront considérées ici sont le plomb Pb et l'argent Ag. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées figure 9.16. E_A désigne le potentiel auquel est portée l'anode, et E_C celui de la cathode.

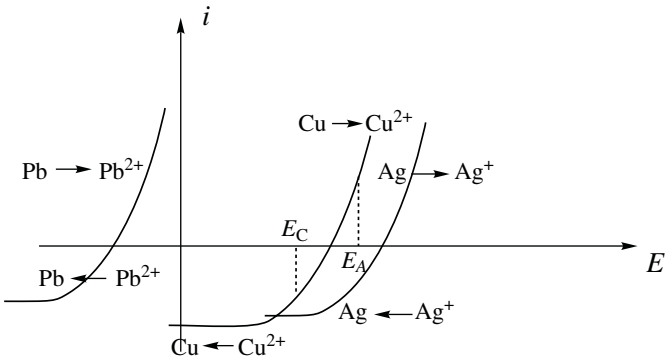


Figure 9.16 – Courbes intensité-potentiel des couples plomb, cuivre et argent

Écrire la(les) réaction(s) observée(s) à l'anode. Même question à la cathode.

4. Expliquer l'intérêt de cette méthode quant à la purification du cuivre.

Données à 298 K :

$E^\circ\left(Ag^+/Ag(s)\right) = 0{,}80$ V ; $E^\circ\left(Cu^{2+}/Cu(s)\right) = 0{,}34$ V ;

$E^\circ\left(O_2(g)/H_2O\right) = 1{,}23$ V ; $E^\circ\left(Pb^{2+}/Pb(s)\right) = -0{,}13$ V ; $\dfrac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06$ V.

9.2 Nickelage d'une pièce métallique (d'après CCP PSI 2007) (★★)

Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger une pièce en fer à revêtir dans une solution de sulfate de nickel(II) et à effectuer une électrolyse, la pièce en fer étant placée à la cathode ; l'anode est inerte. L'épaisseur de nickel déposé n'est alors pas limitée ; elle est fonction de la densité de courant, de la durée de l'opération et de l'intervention éventuelle de réactions cathodiques parasites.

Compte rendu d'expérience :

– Pièce traitée : disque de fer, diamètre 10 cm, épaisseur 0,5 mm (épaisseur négligée pour le calcul de l'aire totale) ; dépôt sur les deux faces.

– Masse initiale : 30,866 g
– Intensité du courant : 2,4 A
– Durée d'électrolyse : 65 min
– Masse finale : 32,051 g

1. Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette expérience ?

2. Quelle masse de nickel aurait-on dû obtenir si le rendement de l'opération avait été 100 % ?

3. Déterminer le rendement effectif de cette opération de nickelage.

4. Quelle est l'épaisseur du dépôt de nickel obtenu ?

5. Quelle autre demi-réaction a pu se produire à la cathode en parallèle avec la réduction de Ni^{2+} conduisant à la baisse du rendement ?

Le procédé de nickelage chimique autocatalytique repose sur la réduction d'un sel de nickel, non par la polarisation électrique cathodique, mais par un réducteur chimique ajouté à la solution aqueuse, ici l'hydrazine $H_2N\text{-}NH_2$ ou N_2H_4. Ce procédé a été mis au point en France à l'Office National de la Recherche Aéronautique (ONERA). L'agent réducteur est une forme protonée de l'hydrazine : $N_2H_5^+$, mise en jeu dans le couple $N_2(g)/N_2H_5^+$;

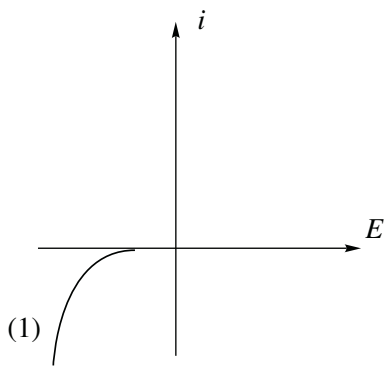


Figure 9.17 – Diagramme intensité-potentiel de réduction de $Ni^{2+}(aq)$

6. Le diagramme intensité-potentiel de la figure 9.17, tracé à pH = 4, présente la courbe (1) de réduction de $Ni^{2+}(aq)$. Cette courbe n'est pas modifiée quand on la trace sur diverses électrodes (Ni, Fe, Pb). La courbe d'oxydation de $N_2H_5^+$ est, elle, fortement dépendante de la nature de l'électrode. Cette oxydation est lente sur la plupart des électrodes métalliques, mais rapide sur une électrode de nickel (ce qui a fait appeler le procédé autocatalytique). Tracer sur ce diagramme, de façon schématique, la courbe d'oxydation de $N_2H_5^+$ dans les deux situations suivantes :
– Courbe (2) : oxydation rapide, pas de surtension, réduction rapide de Ni^{2+} ;

– Courbe (3) : oxydation très lente, surtension très élevée, pas de réduction possible de Ni^{2+}.

Données à 298 K : Masse molaire : $M_{Ni} = 58{,}71.10^{-3}$ kg·mol^{-1}.
Constante de FARADAY : $F = 96\,490$ C·mol^{-1}.
Masse volumique du nickel métallique : $\rho_{Ni} = 8{,}90.10^{3}$ kg·m^{-3}.

9.3 Corrosion du zinc en milieu acide (Centrale PSI 2003) (★★★)

1. Donner l'allure de la courbe densité de courant-potentiel (j, E) pour l'oxydation et la réduction du couple Zn^{2+}/Zn. Ce système est rapide. Le potentiel standard du couple Zn^{2+}/Zn(s) est égal à $-0{,}76$ V et on prendra la concentration initiale d'ions zinc(II) égale à 1 mol·L^{-1}.

2. La courbe intensité-potentiel du couple $H^+/H_2(g)$ dépend-elle du métal de l'électrode utilisée ? Expliquer succinctement pourquoi.

3. On envisage l'oxydation du zinc par les ions H^+. Écrire l'équation de la réaction. Que peut-on dire de cette oxydation par des considérations thermodynamiques ?
($E^\circ = 0{,}00$ V pour $H^+/H_2(g)$).
Pour des valeurs suffisamment importantes de la valeur absolue de la densité de courant anodique $|j_a|$ (respectivement de la valeur absolue de la densité de courant cathodique $|j_c|$), on peut écrire :

$$j_a = A_a \exp(b_a E) \qquad \text{et} \qquad j_c = -A_c \exp(-b_c E).$$

La constante b_a (resp. b_c) est positive et caractéristique de l'oxydant (resp. du réducteur). Les constantes A_a et A_c sont positives et dépendent en outre des activités de l'oxydant et du réducteur.

4. On envisage un phénomène de corrosion uniforme, observée quand une lame de zinc trempe dans une solution acide. On admet alors que les surfaces des électrodes sont égales pour l'oxydation et la réduction.

4.a. Quelle est la relation entre les intensités anodique et cathodique ? Que peut-on en conclure pour les densités de courant anodique et cathodique ?

4.b. Une étude expérimentale a permis d'obtenir les lois suivantes, reliant la densité de courant (en A·cm^{-2}) et le potentiel d'électrode E (en V) mesuré par rapport à l'*ESH* :

$$\begin{aligned} \text{oxydation du zinc} &: E = 0{,}0774 \log(j_a) - 0{,}1956 \\ \text{reduction de } H^+ \text{ sur zinc} &: E = -0{,}0780 \log(|j_c|) - 0{,}778. \end{aligned}$$

Calculer la densité de courant de corrosion j_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr}.

4.c. La vitesse de corrosion v_{corr} de la pièce métallique est mesurée en μm par année. Exprimer littéralement v_{corr} en fonction de j_{corr}, de la constante de FARADAY F, de la masse molaire M_{Zn} du zinc et de sa masse volumique ρ.

Application numérique : calculer v_{corr}.

On donne $M_{Zn} = 65{,}4\ \text{g·mol}^{-1}$, $\rho = 7140\ \text{kg·m}^{-3}$ et $F = 96\,490\ \text{C·mol}^{-1}$.

PROBLÈMES

9.4 Étude du zinc (Mines-Ponts PSI 2006) (★★)

La figure 9.18 représente le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc. Il a été tracé pour une concentration totale en élément zinc de 10^{-2} mol·L^{-1}.

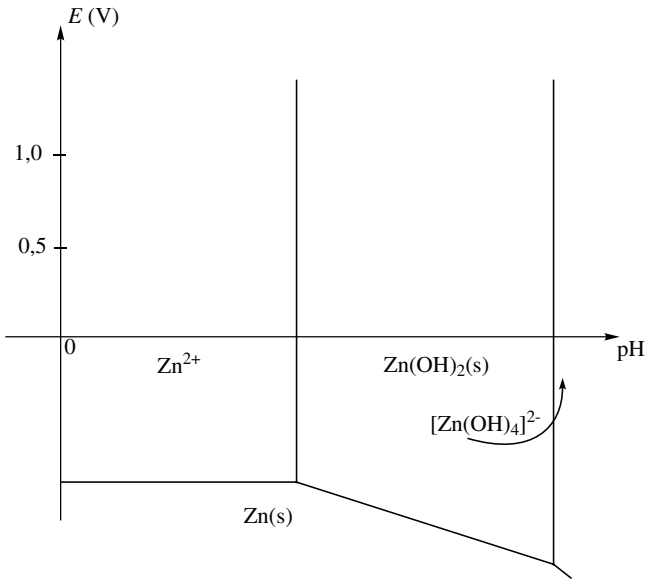


Figure 9.18 – Diagramme potentiel-pH simplifié du zinc

1. Quelle est l'équation-bilan de la réaction relative au couple des complexes du zinc : $[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn(OH)_2$? Calculer la constante d'équilibre.

En déduire l'équation de la droite séparant les domaines de prédominance ou d'existence de ces deux espèces. On précise que $Zn(OH)_2$ est un solide.

2. Selon la concentration en zinc, la courbe intensité-potentiel relative au couple Zn^{2+}/Zn peut avoir des allures différentes (figure 9.19). Comment s'appelle le segment AB ? Expliquer sa présence.

Dans le processus hydrométallurgique, après avoir transformé le sulfure de zinc ainsi que les impuretés métalliques (Fe, Co, Ni, Cu et Cd) en oxydes, on procède à une

première étape de lixiviation acide pour mettre en solution les métaux contenus dans le minerai.

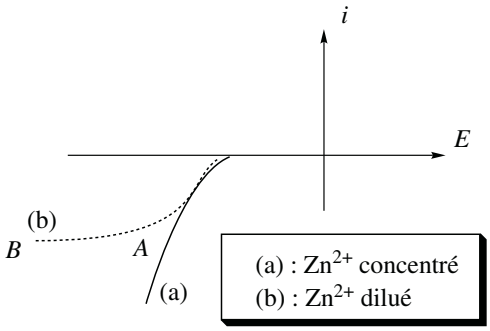


Figure 9.19 – Courbe intensité-potentiel du couple Zn^{2+}/Zn en fonction de la concentartion

3. Écrire les équations de mises en solution de ZnO et FeO par l'acide sulfurique H_2SO_4. Sous quelles formes se trouvent alors le zinc et le fer ?

Pour éliminer l'élément fer du mélange, on injecte du dioxygène à la solution. Cet ajout a pour effet d'oxyder l'élément fer. Puis on amène le pH de la solution autour de 5.

4. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu entre l'élément fer sous la forme soluble précédente et le dioxygène (cette réaction fournit Fe^{3+}).

Le fer est ensuite éliminé par précipitation sous forme d'hydroxyde $Fe(OH)_3(s)$. Il existe d'autres impuretés que le fer. On ne prendra en compte que les espèces suivantes : Cd^{2+}, Cu^{2+} et Ni^{2+}. On procède alors à une étape de cémentation ; pour cela on introduit dans la solution du zinc en poudre.

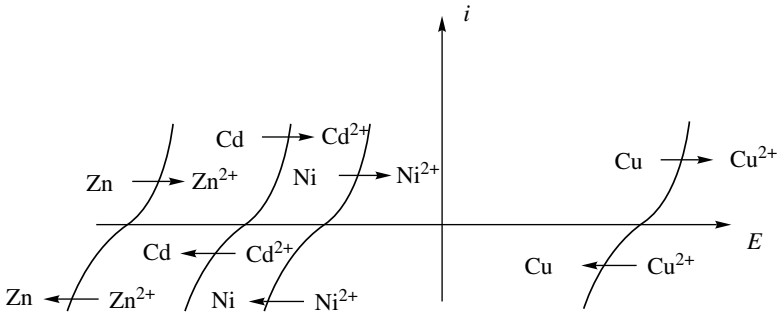


Figure 9.20 – Courbes intensité-potentiel des couples zinc, cadmium, nickel et cuivre

5. À l'aide de la figure 9.20, justifier le procédé en écrivant les équations bilans des différentes réactions. Sous quelles formes sont alors les impuretés ? Comment peut-

on les éliminer ?

On obtient une solution de sulfate de zinc à 2 $mol \cdot L^{-1}$ que l'on acidifie par de l'acide sulfurique à 1,5 $mol \cdot L^{-1}$. Le pH de la solution sera considéré égal à 0. Pour obtenir le zinc sous forme métallique, on procède à l'électrolyse de cette solution. Les électrodes utilisées sont : cathodes en aluminium et anodes en plomb inattaquables en milieu sulfate. Les cuves sont en ciment revêtues de polychlorure de vinyle (PVC).

6. Nous considérerons dans la suite que les ions sulfate ne participent à aucune réaction. D'un point de vue thermodynamique, quelles sont les réactions qui peuvent avoir lieu à la cathode ? À l'anode ? En déduire la réaction d'électrolyse attendue. Quelle différence de potentiel devrait-on appliquer ?

7. À l'aide la figure 9.21 donner l'équation d'électrolyse qui a réellement lieu. À quoi sont dus ces changements ? Si on impose une densité de courant de 500 $A \cdot m^{-2}$, quelle devrait être la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes ?

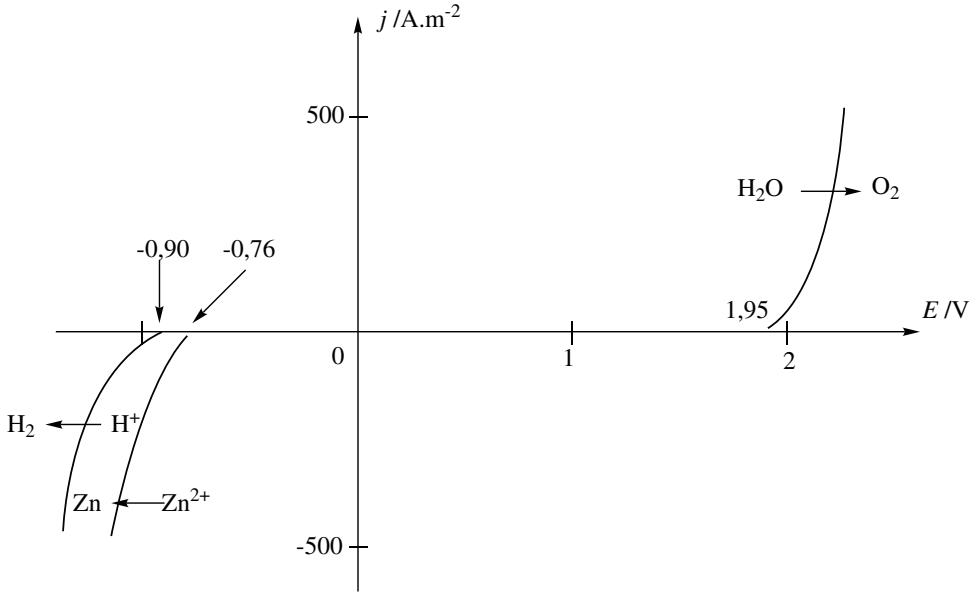


Figure 9.21 – Courbes intensité-potentiel lors de l'électrolyse du sulfate de zinc

8. La différence de potentiel est en réalité de 3,5 V. Expliquer la différence par rapport à la valeur estimée à la question précédente.

Utilisations du zinc

On réalise les expériences suivantes :

– Un clou (assimilé à du fer) est plongé dans une solution aqueuse gélifiée contenant du chlorure de sodium, de la phénolphtaléine (indicateur incolore qui devient rose

en présence d'ions HO^-) et de l'hexacyanoferrate(III) de potassium (indicateur incolore qui devient bleu en présence d'ions Fe^{2+}). On observe une coloration bleue autour de la tête et la pointe et une coloration rose autour de la partie centrale du clou. On suppose que du dioxygène dissous est présent dans la solution gélifiée.

– On refait la même expérience en enroulant un ruban de zinc autour de la partie centrale du clou. Il n'y a pas de coloration bleue mais un voile blanchâtre autour du zinc.

9. Dans quels cas des zones différentes d'une même pièce métallique peuvent-elles avoir un comportement électrochimique différent ?

10. Expliquer le phénomène observé dans la première expérience en écrivant les différentes réactions qui ont lieu dans la solution.

11. Que se passe-t-il dans la deuxième expérience ? En déduire une utilisation du zinc dans la vie courante.

Données à 298 K : potentiels standard :

$E^\circ(H^+/H_2(g)) = 0{,}00$ V ; $E^\circ(O_2(g)/H_2O) = 1{,}23$ V ;

$E^\circ\left(Fe^{2+}/Fe(s)\right) = -0{,}44$ V ; $E^\circ\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) = 0{,}77$ V ;

$E^\circ\left(Zn^{2+}/Zn(s)\right) = -0{,}76$ V.

$$Zn(OH)_2\,(s) \quad = \quad Zn^{2+} \quad + \quad 2\,HO^- \qquad pK_s = 17$$

$$Zn^{2+} \quad + \quad 4\,HO^- \quad = \quad [Zn(OH)_4]^{2-} \qquad \log\beta_4 = 15.$$

9.5 Préparation du manganèse par électrolyse (E4A PSI 1999) (★★)

L'électrolyseur possède la structure suivante. Les deux compartiments sont séparés par un diaphragme, l'anode est un alliage à base de plomb que l'on assimile à une électrode en plomb. Elle plonge dans une solution (appelée solution A) de sulfate de manganèse acidifié (pH $= 1{,}0$). La cathode est en acier ; le manganèse qui s'y dépose est enlevé par martelage ; on peut donc considérer que cette électrode est en manganèse. Elle plonge dans une solution (appelée solution B) de sulfate de manganèse ajustée à pH $= 6{,}0$ par une solution de sulfate d'ammonium. On considère que les ions sulfate et les ions ammonium sont, dans ces conditions, indifférents aux échanges électroniques.

Les figures 9.22 et 9.23 décrivent les courbes intensité-potentiel mesurées aux électrodes, avec en ordonnée j, la densité surfacique de courant et en abscisse V_{ESH}, le potentiel de l'électrode de travail dont la valeur est rapportée à l'électrode standard à hydrogène. Pour la figure 9.22, l'électrode est en manganèse. L'étude (a) a été faite pour un électrolyte constitué par la solution de sulfate d'ammonium (pH $= 6{,}0$). L'électrolyte de l'étude (b) est la solution B.

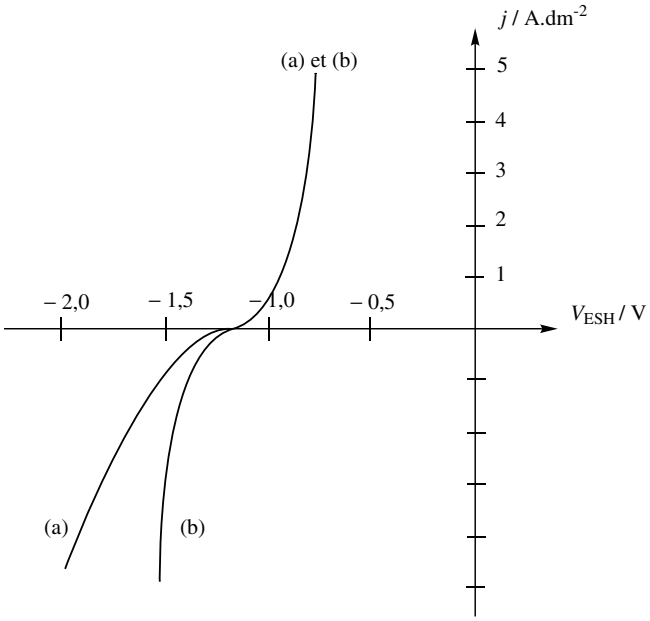


Figure 9.22 – Courbes intensité-potentiel sur électrode de manganèse

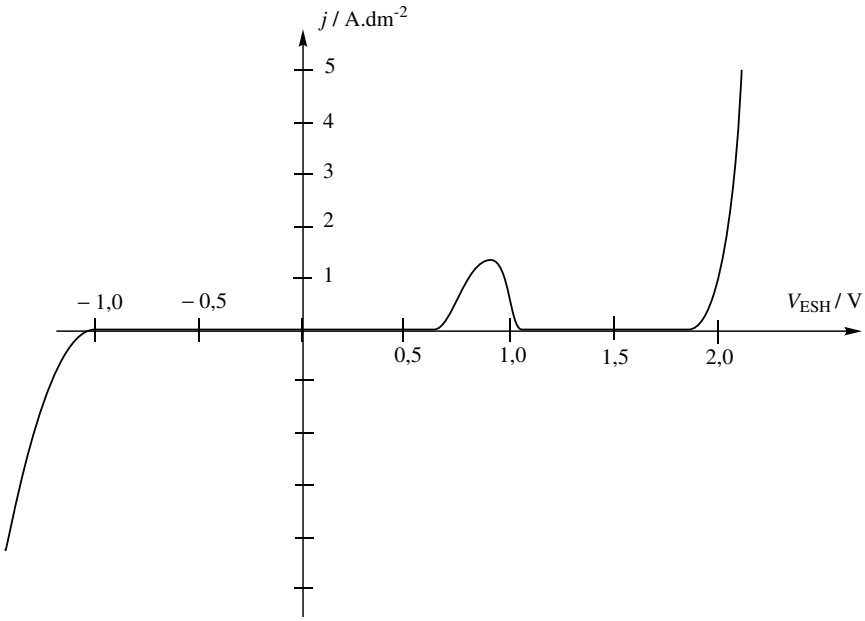


Figure 9.23 – Courbes intensité-potentiel sur électrode de plomb

1. Dans le cas (a), déterminer la réaction intervenant dans la partie anodique. Déterminer la réaction intervenant dans le partie cathodique.

2. Dans le cas (b), pourquoi trouve-t-on la même réaction dans la partie anodique que lors de l'étude (a) ? Déterminer la (les) réaction(s) intervenant dans la partie cathodique. Pour la figure 9.23, l'électrolyte est la solution A et l'électrode est en plomb. On ne s'intéresse qu'à la partie anodique de la courbe.

3. Quand dit-on qu'un métal est passivé ? Quelle est la réaction qui passive l'électrode en plomb ? Industriellement, la densité de courant est de 3 $A \cdot dm^{-2}$. La chute ohmique de tension aux bornes des électrodes est de 800 mV.

4. Écrire la réaction-bilan de l'électrolyse qui conduit au manganèse.

5. Évaluer la tension à appliquer aux bornes de la cellule. Donner la valeur des surtensions anodique et cathodique (les ions Mn^{2+} sont à la concentration de 1 $mol \cdot L^{-1}$ dans la solution B).

6. Tout courant qui traverse la cathode contribue-t-il à l'obtention de manganèse ? En fait, le rendement n'est que de $5/6$.

7. La surface d'une électrode est de 2 m^2 et l'installation comporte 50 cellules identiques disposées en parallèle ; déterminer la production journalière de manganèse, exprimée en kg.

Données :

La température est prise égale à 25 °C. On admet $\dfrac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06$ V.

Potentiels standard E° (en V à 25 °C) : $-1{,}17$ (couple Mn^{2+}/Mn) ; $0{,}63$ (couple PbO_2/Pb) ; $0{,}00$ (couple H^+/H_2) ; $1{,}23$ (couple O_2/H_2O).

Constante de FARADAY : $F = 96\,500$ $C \cdot mol^{-1}$. Masse molaire : $M_{Mn} = 55$ $g \cdot mol^{-1}$.

Chapitre 10

Stéréochimie

La stéréochimie, ou chimie dans l'espace, est usuellement l'étude de la position relative des atomes à l'intérieur d'une même molécule. Elle se décompose en deux sous ensembles disjoints : la stéréochimie de conformation et la stéréochimie de configuration.

1 Représentations des molécules organiques

1.1 Formule brute

La formule brute permet de connaître la nature et le nombre des atomes constituant la molécule.

Exemple : les molécules d'éthanol et de méthoxyméthane ont pour formule brute C_2H_6O.

1.2 Formule développée

Dans ce type de représentation tous les atomes, tous les doublets liants et non liants ainsi que toutes les lacunes électroniques et les charges formelles sont représentés.

Il s'agit par conséquent de la représentation de LEWIS complète de la molécule (exemples figure 10.1).

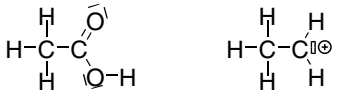


Figure 10.1 – Formules développées de l'acide éthanoïque du cation éthyle

1.3 Formule semi-développée

Dans ce type de représentation, les doublets liants associant les atomes d'hydrogène au reste de la molécule ne sont plus représentés.

Exemple : l'éthanamine figure 10.2.

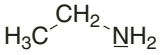


Figure 10.2 – Formule semi-développée de l'éthanamine

Certains groupes fonctionnels courants sont condensés, avec un ordre ou encore une abréviation conventionnels. On peut citer trois exemples importants :

– groupe fonctionnel acide carboxylique $-CO_2H$ (et non $-CHO_2$) ;
– groupe fonctionnel aldéhyde $-CHO$ (et non $-COH$) ;
– groupe phényle $-Ph$ ou $-C_6H_5$.

Exemples : l'acide 2-aminoéthanoïque s'écrit $H_2N-CH_2-CO_2H$, et l'acide benzoïque a pour formule semi-développée $Ph-CO_2H$.

1.4 Représentation topologique

C'est de loin le type de représentation le plus largement utilisé en chimie organique aujourd'hui. La représentation topologique d'une molécule suit certaines conventions :

– depuis la formule semi-développée, on retire tous les atomes de carbone ainsi que les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone ;
– ne subsistent que les hétéroatomes (tout atome autre que le carbone ou l'hydrogène), ainsi que les atomes d'hydrogène portés par des hétéroatomes ;
– les liaisons carbone-carbone apparaissent comme des lignes brisées (simple, double ou triple suivant la nature de la liaison carbone-carbone).

  Chaque extrémité d'un segment représente un atome de carbone (exemples figure 10.3).

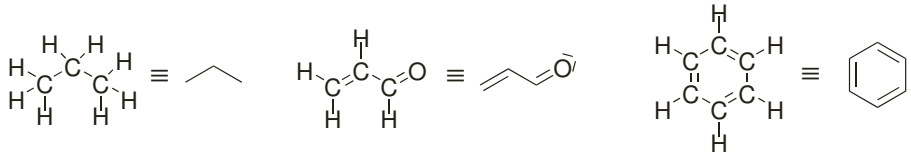


Figure 10.3 – Exemples de formules semi-développées et représentations topologiques correspondantes

Les atomes d'hydrogène sont supposés présents de manière à assurer la tétravalence du carbone neutre et la trivalence des carbocations et des carbanions.

1.5 Représentations planes des molécules tridimensionnelles

La méthode V.S.E.P.R. nous a appris que les molécules ne sont pas forcément planes. Il faut donc maintenant adopter de nouvelles conventions pour pouvoir dessiner sur une feuille de papier des structures qui sont en fait à trois dimensions. Nous allons voir trois types de représentations, chacune étant adaptée à la mise en évidence de propriétés particulières des molécules.

a) Représentation de CRAM

Elle est très adaptée pour représenter dans l'espace la position relative des atomes autour d'un atome de carbone tétraédrique. Les conventions sont :

dans le plan	en avant du plan	en arrière du plan
—	◣	ou ----

Exemple : modélisation boule-bâton et représentation de CRAM du méthane.

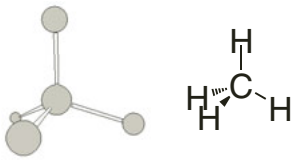


Figure 10.4 – Méthane

Pour une molécule donnée, de nombreuses représentations de CRAM sont possibles. La représentation facilitant le plus le dessin et sa lecture est celle plaçant le plus d'atomes possibles dans le plan de la feuille.

b) Projection de NEWMAN

Cette projection est particulièrement bien adaptée pour représenter la position relative des atomes portés par deux atomes de carbone consécutifs. Pour cette projection, on imagine que la liaison C – C séparant les deux atomes que l'on veut particulariser porte un disque opaque, qui empêche de voir une partie des liaisons placées derrière ce disque.

Exemple : la molécule d'éthane (figure 10.5).

La projection de NEWMAN est aussi utilisée dans le cas des atomes de carbone trigonaux, comme par exemple ceux des alcènes (figure 10.6).

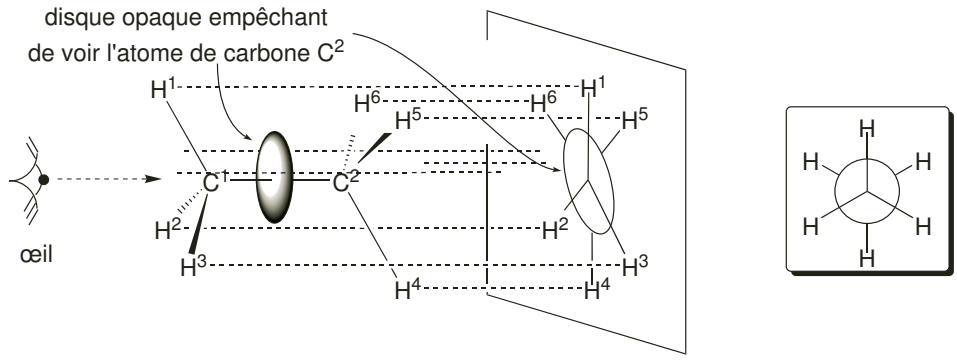


Figure 10.5 – Éthane en projection de NEWMAN

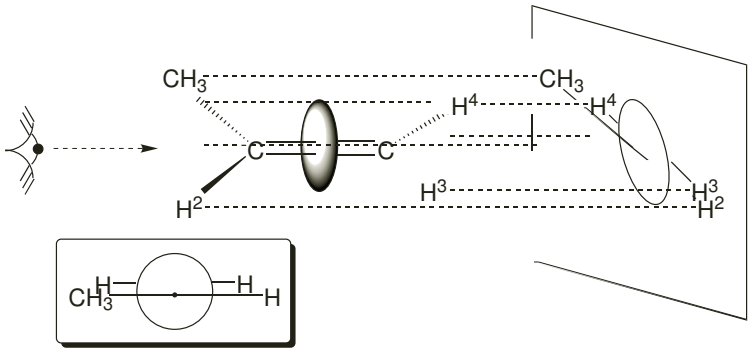


Figure 10.6 – Représentation de NEWMAN d'un alcène

2 Stéréochimie de conformation

2.1 Étude de la molécule d'éthane

a) Définition de la stéréochimie de conformation

Lors des prémisses des études stéréochimiques, il avait été fait l'hypothèse que la rotation autour des liaisons simples était « libre ». En 1891, BISCHOFF suggère que ceci pourrait ne pas être vrai. Son travail est oublié jusqu'en 1924 lorsque HERMANS explique la différence de réactivité de certaines molécules en raison de cette absence de libre rotation. En 1932 l'idée que la rotation de la liaison $C-C$ n'est pas libre est bien ancrée. L'expérience montre qu'à température ambiante, pour la molécule d'éthane, il y a une rotation rapide (mais non instantanée) des deux groupes méthyle $-CH_3$ l'un par rapport à l'autre : la rotation n'est pas « libre », mais nécessite un apport énergétique. Cette observation a conduit à définir une branche particulière de

la stéréochimie, étudiant la rotation autour des liaisons simples dans une molécule : l'**analyse conformationnelle**.

Définition

Deux structures moléculaires qui ne diffèrent que par la rotation autour d'une ou plusieurs liaisons simples sont deux conformations différentes de la molécule.

L'objet de la **stéréochimie de conformation** est l'étude de l'ensemble des **conformations** d'une molécule.

b) Paramètre d'étude : l'angle de torsion (angle dièdre)

Dans le cas de la molécule d'éthane, l'ensemble des conformations est obtenu en faisant tourner les deux groupes méthyle de 360° l'un par rapport à l'autre autour de la liaison C – C. Cette rotation amène à définir plus précisément un paramètre d'étude pertinent pour repérer l'ensemble des conformations possibles. Pour cela on utilise l'angle dièdre de torsion ω (figure 10.7).

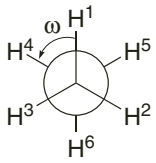


Figure 10.7 – Projection de NEWMAN de la molécule d'éthane permettant de définir l'angle dièdre de torsion ω

Le but de l'étude est de déterminer si les différentes conformations ont des énergies différentes. Pour cela, il faut considérer l'ensemble des énergies potentielles molaires E_p au sein d'une molécule et considérer la molécule comme isolée, ou encore en phase gaz parfait. Ces énergies peuvent être décomposées, dans un modèle mécanique, en divers termes que l'on ne détaillera pas ici. Le paramètre ω est en fait une coordonnée permettant de traduire le processus :

$$\text{éthane (angle } \omega_1) \longrightarrow \text{éthane (angle } \omega_2)$$

De ce fait, l'angle ω peut être considéré comme une coordonnée de réaction (C.R.).

c) Courbe d'énergie potentielle

– Dans les cas $\omega = 0°$; 120° ; 240°, les atomes d'hydrogène portés par le carbone avant « cachent » les atomes d'hydrogène portés par le carbone arrière, comme cela est visible sur la projection de NEWMAN. La conformation s'appelle **conformation éclipsée** (figure 10.8) ;

– dans les cas $\omega = 60°$; 180° ; 300°, les atomes d'hydrogène du carbone avant sont le plus éloignés possibles des atomes d'hydrogène du carbone arrière, comme cela est visible sur la projection NEWMAN. La conformation s'appelle **conformation décalée**.

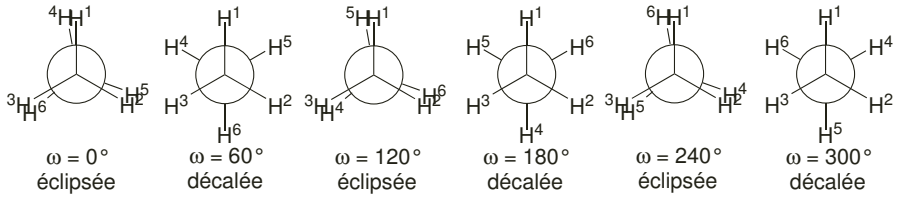


Figure 10.8 – Les six conformations particulières de la molécule d'éthane en projection de NEWMAN

Dans un modèle de représentation des atomes par des sphères dures (caractérisées par leur rayon de VAN DER WAALS), un simple calcul géométrique permet de montrer qu'en conformation éclipsée, deux atomes d'hydrogène s'interpénètrent. En conformation décalée, cette interpénétration des sphères de VAN DER WAALS est moindre, car les deux atomes d'hydrogène sont plus éloignés. Les études théoriques de modélisation moléculaire considèrent que cette interpénétration contribue pour moins de 10 % à la différence d'énergie entre les deux conformations. Dans le modèle des orbitales moléculaires, il faut prendre en compte la répulsion des doublets électroniques de liaison C – H. Les autres interactions sont négligeables. De ce fait, la courbe d'énergie potentielle de la molécule en fonction de l'angle ω présente l'allure de la figure 10.9.

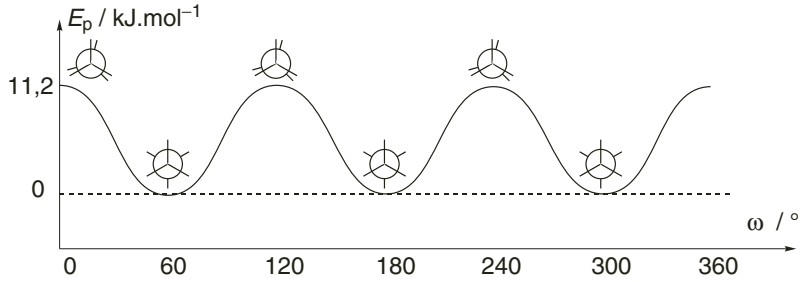


Figure 10.9 – Courbe d'énergie potentielle conformationnelle pour la molécule d'éthane en fonction de l'angle de torsion ω

L'énergie potentielle est toujours définie à une constante près ce qui justifie le choix arbitraire de poser comme origine des énergies potentielles celle de la conformation de plus basse énergie. Expérimentalement la différence d'énergie entre les deux conformations est évaluée à 0,116 eV. Toutefois, cette unité est rarement utilisée par les chimistes qui préfèrent travailler en grandeurs ramenées à l'unité de quantité de

matière (la grandeur devient alors *molaire*). La conversion est réalisée de la manière suivante :

$$\frac{E}{\text{eV}} \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} = \frac{E}{\text{J·mol}^{-1}}$$

ce qui conduit à une valeur d'énergie molaire de 11,2 kJ·mol^{-1}. En 1936, PITZER propose la relation suivante entre l'énergie potentielle molaire d'un conformère et l'angle de torsion ω :

$$E_{\text{p}}(\omega) = \frac{1}{2}E_0(1 + \cos 3\omega)$$

où E_0 est homogène à une énergie potentielle molaire et vaut ici $E_0 = 11,2$ kJ·mol^{-1}.

d) Conformère, état de transition, barrière de rotation

Définition

On appelle **conformère** (ou isomère conformationnel) une conformation particulière représentant un minimum local sur la courbe d'énergie potentielle molaire.

La courbe d'énergie potentielle molaire en fonction de l'angle de torsion peut-être considérée comme une courbe d'énergie potentielle molaire lors d'un processus chimique. De ce fait, un maximum local sur la courbe peut être considéré quant à lui comme un état de transition.

Définition

La différence d'énergie potentielle molaire entre un maximum local et un minimum local immédiatement consécutifs sur la courbe d'énergie potentielle s'appelle barrière de rotation.

Compte tenu des remarques précédentes, cette différence d'énergie molaire est associée à l'énergie d'activation de la réaction de transformation d'une molécule d'éthane en conformation décalée en une autre conformation décalée. Ainsi, pour la molécule d'éthane,

– la conformation décalée est un conformère ;
– la conformation éclipsée est un état de transition ;
– il existe une barrière de rotation de 11,2 kJ·mol^{-1}.

La barrière de rotation correspond à l'énergie qu'il faut fournir à une unité de quantité de matière d'éthane en conformation décalée pour réussir à la transformer en une unité de quantité de matière d'éthane en conformation éclipsée. D'autre part, cette

barrière de rotation a une signification cinétique : elle permet de calculer la vitesse de rotation autour de la liaison C – C grâce à la **formule d'EYRING**

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ\ddagger}}{RT}\right)$$

avec :
– k_B constante de BOLTZMAN, $k_B = 1{,}38.10^{-23}$ J·K^{-1} ;
– h constante de PLANCK, $h = 6{,}63.10^{-34}$ J·s ;
– R constante des gaz parfaits, $R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1} ;
– et en assimilant l'enthalpie libre standard d'activation $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$ à la barrière de rotation.

On calcule alors à 300 K que la constante cinétique pour passer d'une conformation décalée à l'autre est de $6{,}98.10^{10}$ s^{-1}. On trouve une vitesse de rotation trois fois plus faible de $2{,}3.10^{10}$ tours·s^{-1} à 300 K ! Notons qu'une barrière de rotation de 84 kJ·mol^{-1} correspond à une constante de vitesse d'interconversion de $1{,}3.10^{-2}$ s^{-1} à température ambiante, soit à un temps de demi-vie de une minute environ.

2.2 Étude de la molécule de butane

a) Courbe d'énergie potentielle

Ici, nous choisissons d'étudier la rotation autour de la liaison $C^2 - C^3$, toutes les autres rotations étant bloquées (l'étude des rotations autour des autres liaisons C – C pouvant se ramener à une étude voisine de celle réalisée dans le cas de la molécule d'éthane). La coordonnée de réaction est donc l'angle dièdre ω représenté sur la figure 10.10 (représentation de NEWMAN et représentation simplifiée).

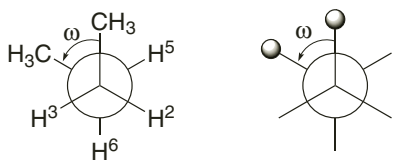


Figure 10.10 – Définition de la coordonnée de réaction pour l'étude conformationnelle de la molécule de butane

À nouveau intervient le terme d'énergie de répulsion des doublets électroniques, mais ce n'est pas le terme prédominant. En effet, le groupe méthyle est plus volumineux qu'un simple atome d'hydrogène (les rayons de VAN DER WAALS de l'atome d'hydrogène et du groupe méthyle sont respectivement de 120 pm et 200 pm). Les six conformations particulières sont obtenues pour les angles $\omega = 0°$; 60° ; 120° ; 180° ; 240° ; 300° (figure 10.11).

Il existe deux types de nomenclature des différentes conformations remarquables de

la molécule. La première utilise les mots *éclipsé* et *décalé* déjà introduits lors de l'étude de la molécule d'éthane. Ce terme est ensuite complété par la position relative des deux groupes méthyle :
– *syn* pour $\omega = 0°$;
– *gauche* pour $0° < |\omega| < 90°$;
– *anti* pour $90° \leqslant |\omega| \leqslant 180°$.

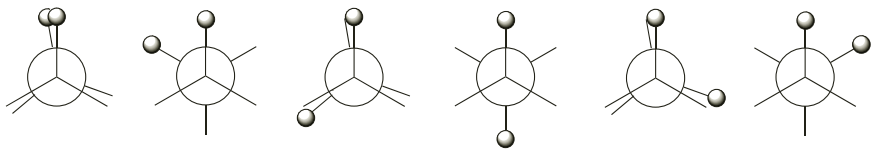


Figure 10.11 – Projection de NEWMAN des conformations particulières du butane et les deux types de nomenclature

La deuxième, moins couramment employée est plus générale : elle utilise le préfixe *syn* dans le cas où les deux groupes $-CH_3$ sont du même côté du plan horizontal (*anti* dans le cas contraire) et le suffixe planaire si les deux groupes $-CH_3$ sont dans un même plan vertical (clinale dans le cas contraire).
Pour connaître l'ordre relatif des énergies potentielles, il faut considérer que les interactions d'éclipse sont les plus fortes, et les interactions de décalage les moins fortes. D'autre part, le groupe méthyle a un rayon de VAN DER WAALS plus grand que celui de l'atome d'hydrogène. En conséquence, par ordre décroissant d'interaction déstabilisante, on a :
– interaction méthyle-méthyle éclipsés ;
– interaction méthyle-hydrogène éclipsés ;
– interaction méthyle-méthyle décalés *gauche* ;
– interaction méthyle-hydrogène décalés *gauche*.
L'allure de la courbe d'énergie potentielle molaire E_p en fonction de l'angle de torsion ω peut ainsi s'en déduire (figure 10.12).
Le butane possède ainsi trois conformères, dont deux sont de nature différente (les formes décalées), et trois états de transition, avec là aussi deux états de nature différente (les formes éclipsées).
La différence d'énergie potentielle molaire entre les conformations décalée *gauche* et décalée *anti* porte le nom d'**interaction butane *gauche*** et possède la valeur :

$$\Delta E_{BG} = 3{,}6 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Cette valeur est cependant encore largement sujette à discussion : les nombreuses techniques expérimentales utilisées à ce jour conduisent à des résultats entachés

d'une incertitude de quelques dixièmes de $kJ \cdot mol^{-1}$. Il est à noter que l'énergie potentielle molaire expérimentale de la conformation décalée *gauche* en phase liquide est un peu plus faible ($2{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$) qu'en phase gazeuse, pour des raisons qui sortent du cadre de ce cours.

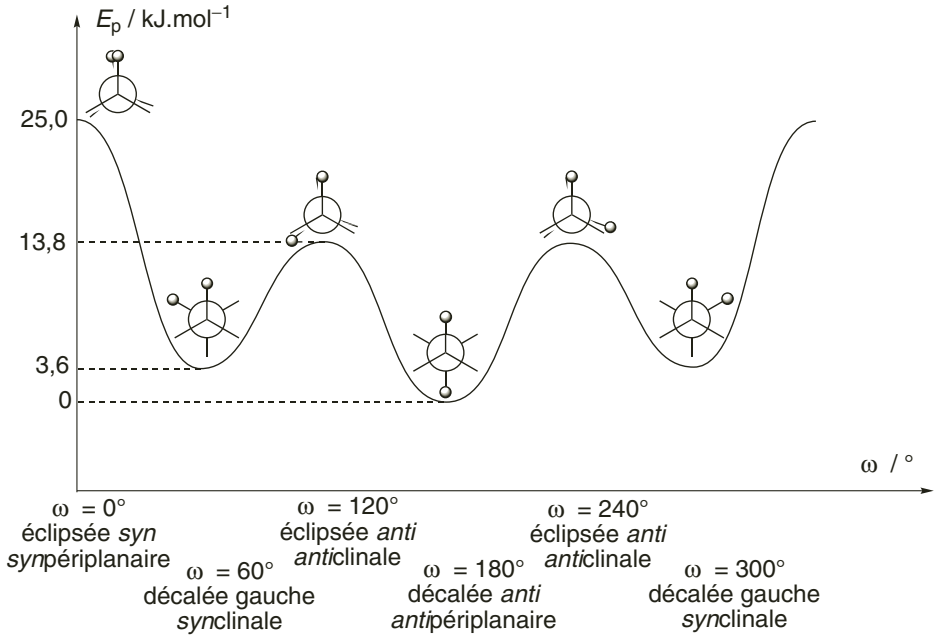


Figure 10.12 – Courbe d'énergie potentielle conformationnelle de la molécule de butane lors de la rotation autour de la liaison $C^2 - C^3$

b) Population des conformères

La population d'une molécule dans une conformation donnée (probabilité de trouver la molécule dans un état énergétique donné lors d'un tirage au sort de cette molécule dans un ensemble macroscopique) est liée à l'énergie de sa configuration (formule de BOLTZMANN admise ici) : cette probabilité est proportionnelle à $\exp(-E/(k_b T))$; plus la conformation est stable, donc de basse énergie, plus cette probabilité est élevée.

La continuité de la courbe d'énergie potentielle en fonction de l'angle de torsion suggère une distribution continue des populations des différentes conformations. Une étude simplifiée ne considère le système peuplé que par les deux conformères décalé *anti* et décalé *gauche*. Notons respectivement p_A et p_G les probabilités de rencontrer la molécule de butane en conformation décalée *anti* et en conformation décalée *gauche* ($p_A + p_G = 1$). Notons que la conformation décalée *gauche* (*syn*clinale) est

doublement dégénérée (60° et 300°). En répartition de BOLTZMANN, en notant K un facteur de proportionalité, on a donc :

$$p_A = K\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \qquad \text{et} \qquad p_G = 2K\exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right)$$

$$\frac{p_A}{p_A + p_G} = \frac{K\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}{K\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) + 2K\exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_A - E_G}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_A - E_G}{RT}\right) + 2}$$

L'*application numérique*, réalisée à $T = 298$ K et avec $-(E_A - E_G) = 3{,}6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ conduit à trouver une probabilité de rencontrer la molécule dans une conformation *anti* de 68 % et donc chacune des deux conformations décalées *gauche* a une probabilité de rencontre de 16 %. En phase liquide, les pourcentages sont portés à 56 % et 2×22 %.

Alors que l'angle de torsion pour le conformère *anti* est exactement de 180°, celui des conformères *gauche* est expérimentalement voisin de 65°. Cette situation provient du fait que les groupes méthyle du conformère *gauche* ont tendance à se repousser, même au détriment d'une augmentation de l'énergie de torsion.

3 Stéréochimie de configuration : énantiomérie

Les origines de la stéréochimie de configuration remontent à la découverte par le physicien français MALUS de la lumière polarisée plane en 1809. BIOT en 1812, suivant une observation antérieure de ARAGO en 1811, découvre qu'une lame de quartz, taillée perpendiculairement à l'axe de son cristal, fait tourner le plan de la lumière polarisée, mettant pour la première fois en évidence la notion de pouvoir rotatoire.

C'est toutefois au génie de PASTEUR que l'on doit l'extension de cette découverte des cristaux aux molécules elles-mêmes, par l'analyse en 1848 des solutions de tartrates doubles de sodium et d'ammonium issus de tonneaux de vins. En 1860, réalisant l'analogie entre cristaux et molécules, PASTEUR associe la propriété physique de faire tourner le plan de polarisation de la lumière à la structure moléculaire : la possibilité de faire tourner le plan de polarisation de la lumière est associée à une dissymétrie, c'est-à-dire à une non-identité du cristal ou d'une molécule avec son image dans un miroir.

Nous abordons dans ce paragraphe la notion de molécule non superposable à son image dans un miroir et développons les conséquences physiques et structurales.

3.1 Configuration d'une molécule ; chiralité

Définition

On appelle configuration d'une molécule l'arrangement spatial des atomes qui distingue les stéréoisomères (isomères de même constitution), dont l'isomérie n'est pas due à des différences de conformation. Deux configurations différentes d'une même molécule sont liées par une relation de **stéréochimie de configuration**.

Exemple : les trois structures **M1**, **M2** et **M3** (figure 10.13) sont des stéréoisomères car leurs représentations semi-développées planes sont identiques. Les structures **M1** et **M2** sont des conformations différentes d'une même configuration de la molécule, puisqu'une rotation autour de la liaison simple $C^2 - C^3$ permet de superposer les deux structures. Par contre, les structures **M1** et **M3** ne sont jamais superposables, quelles que soient les rotations autour des liaisons simples. Elles ont donc des configurations différentes. Elles sont liées par une relation de stéréochimie de configuration.

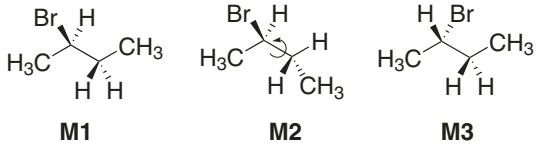


Figure 10.13 – Différents stéréoisomères ayant tous la même formule plane

Définition

Un objet non superposable à son image dans un miroir, aussi appelée image spéculaire, est dit **chiral**.

La propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image spéculaire existe à l'échelle macroscopique (une main droite, une chaussure gauche, etc. sont des objets chiraux), mais aussi à l'échelle moléculaire : certaines molécules sont chirales comme la suite de ce cours le décrit.

3.2 Énantiomérie

De par la définition de la chiralité, un objet et son image spéculaire qui lui est non superposable forment un couple. Les objets sont alors qualifiés d'énantiomorphes l'un de l'autre. Dans le cas où ces objets sont des molécules, le terme approprié est alors **énantiomères**.

Définition

On appelle énantiomère une des espèces moléculaires d'une paire qui sont images spéculaires l'une de l'autre et qui ne sont pas superposables.

Les deux espèces énantiomères d'un couple sont liées par une relation d'isomérie appelée énantiomérie.

Théorème (admis) : les molécules possédant un plan de symétrie ou un centre de symétrie sont achirales (non chirales).

3.3 Atome de carbone asymétrique

En 1874, VAN'T HOFF identifie qu'un atome de carbone dont la géométrie s'inscrit dans un tétraèdre, (de type AX_4E_0 en nomenclature de GILLESPIE), liés à quatre atomes ou groupes différents d'atomes n'est pas superposable à son image spéculaire.

Définition

On appelle **atome de carbone asymétrique** un atome de carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes différents d'atomes.

Propriété : une molécule possédant un seul atome de carbone asymétrique est chirale. Elle est un des deux énantiomères d'un couple.

Un premier exemple de molécule contenant un atome de carbone asymétrique est le bromochlorofluorométhane CHFClBr, représenté figure 10.14. L'atome de carbone de cette molécule est tétraédrique et est lié à quatre atomes différents (H, F, Cl et Br). L'opération consistant à réaliser son image dans un miroir la transforme en une autre molécule, qui ne lui est pas superposable.

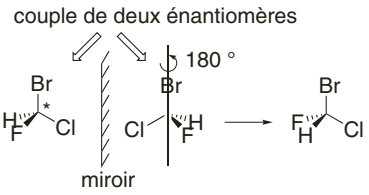


Figure 10.14 – Représentation de CRAM d'un bromochlorofluorométhane et de son image spéculaire

Exercice résolu

Stéréochimie du chloramphénicol

Au début des années 1950, la demande en chloramphénicol, un antibiotique à large spectre a considérablement augmenté. Désigner les atomes de carbone asymétriques de cette molécule, représentée en formule topologique plane sur la figure 10.15.

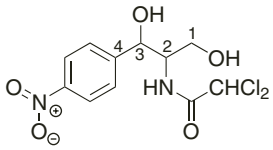


Figure 10.15 – Formule topologique plane du chloramphénicol

Réponse : les atomes de carbone C^2 et C^3 sont des atomes de géométrie tétraédrique, liés à quatre groupes d'atomes différents : ils sont asymétriques. Les atomes de carbone C^1 ou celui du groupe $CHCl_2$ sont liés à au moins deux groupes identiques (H, H ou Cl, Cl), et les autres atomes de carbone sont de géométrie triangulaire plane (type AX_3E_0).

3.4 Descripteurs stéréochimiques de CAHN, INGOLD et PRELOG

a) Position du problème

Les exemples du paragraphe précédent indiquent une première difficulté dans l'analyse des molécules chirales : il n'existe pas un seul mais deux bromochlorofluorométhane. On peut se demander comment les distinguer d'un point de vue expérimental. Imaginons qu'un expérimentateur possède dans deux récipients différents les deux échantillons distincts. Existe-t-il une ou plusieurs méthodes d'analyse physicochimique permettant de préciser quel récipient contient quelle molécule ? Et afin d'éviter toute erreur dans des communications scientifiques, il faut élaborer une nomenclature non équivoque de désignation des énantiomères.

La réponse à la première interrogation, d'ordre expérimentale, n'est venue que tardivement, et sera développée dans la suite de ce chapitre. La question de la nomenclature peut par contre être développée immédiatement puisqu'il s'agit là d'une *convention*. Les règles associées à cette nomenclature sont dues aux chimistes CAHN, INGOLD et PRELOG qui les élaborèrent en 1966.

b) Descripteurs stéréochimiques *R* et *S*

Cette nomenclature nécessite de suivre plusieurs étapes. Dans un premier temps, l'atome de carbone asymétrique est identifié par ses quatre substituants différents,

notés ici A, B, D et E. La molécule est donc C$ABDE$.

Première étape : les quatre substituants sont classés suivant un ordre décroissant de priorité, en respectant la *règle séquentielle* qui sera décrite par la suite. Ici, nous supposerons que cette règle séquentielle a permis d'établir l'ordre de priorité $A > B > D > E$.

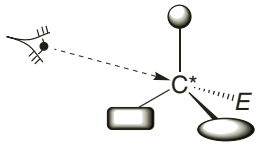


Figure 10.16 – Observation de la molécule de manière à placer en arrière le groupe le moins prioritaire

Deuxième étape : la molécule est observée selon l'axe de la liaison C – E (liaison entre l'atome de carbone et le groupe le moins prioritaire) le substituant E étant placé derrière l'atome de carbone (figure 10.16).

Troisième étape : une fois le bon sens d'observation déterminé, le descripteur stéréochimique (ou stéréodescripteur) est attribué à l'atome de carbone de la manière suivante :

– si la séquence $A \longrightarrow B \longrightarrow D$ tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, alors l'atome asymétrique est dit de **descripteur stéréochimique *R*** ;
– si la séquence $A \longrightarrow B \longrightarrow D$ tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, alors l'atome asymétrique est dit de **descripteur stéréochimique *S***.

La figure 10.17 illustre ces définitions.

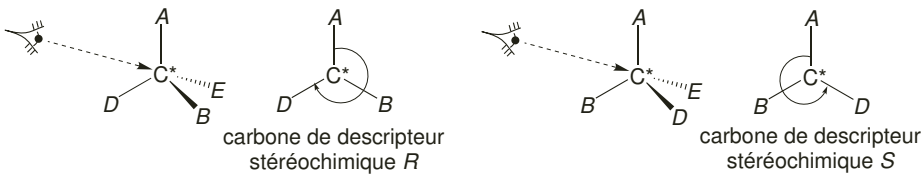


Figure 10.17 – Stéréodescripteurs *R* et *S*

Quatrième étape : le descripteur stéréochimique *R* ou *S* est une composante du nom de la molécule. Il est placé entre parenthèses, éventuellement précédé du numéro de l'atome de carbone asymétrique qu'il qualifie, en préfixe au nom de la molécule. Ainsi par exemple, les (*R*)–bromochlorofluorométhane et (*S*)–bromochlorofluorométhane désignent deux molécules différentes.

Notons qu'on rencontre très souvent la confusion entre les termes *configuration absolue* et *descripteur stéréochimique*. Le premier terme désigne la position des atomes

dans l'espace de manière non équivoque et en relation avec une propriété physique mesurable, alors que le second désigne une convention de nomenclature.

c) Règles séquentielles

Les règles séquentielles permettent de classer les quatre groupes d'atomes A, B, D et E liés à l'atome de carbone asymétrique C*.

Règle de base

> Un atome est prioritaire devant un autre atome si son numéro atomique Z est le plus grand. Un doublet libre a la priorité d'un atome fictif de numéro atomique zéro.

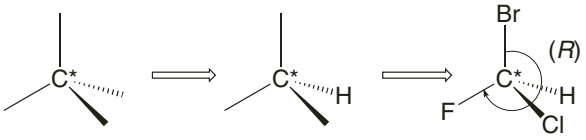
Exemple : pour les molécules de bromochlorofluorométhane, les quatre atomes substituants se classent selon l'ordre de priorité Br > Cl > F > H car leurs numéros atomiques sont respectivement $Z = 35, 17, 9$ et 1.

Exercice résolu

Représentation de CRAM du bromochlorofluorométhane

Proposer une représentation de CRAM du (*R*)–bromochlorofluorométhane.

Réponse : Dans un premier temps, il est préférable de commencer par dessiner une géométrie tétraédrique autour de l'atome de carbone asymétrique (figure ci-dessous). Compte tenu de l'ordre de priorité Br > Cl > F > H, l'atome le moins prioritaire, ici l'atome d'hydrogène, est celui qui est placé en arrière de la feuille afin de pouvoir directement observer le reste de la molécule suivant l'axe conventionnellement choisi. Enfin, les autres atomes sont placés de manière à ce que la séquence Br → Cl → F tourne dans le sens des aiguilles d'une montre.



Construction progressive du (*R*)–bromochlorofluorométhane

Principe de l'exploration par rangs successifs

Lorsque deux atomes attachés directement à un centre chiral sont identiques, on applique le principe d'exploration vers l'extérieur : si l'atome attaché directement au centre chiral ne permet pas de tirer de conclusion, on procède alors vers l'atome suivant, et si nécessaire vers le troisième et ainsi de suite. Ce principe est détaillé dans les paragraphes suivants.

Classement des triplets d'atomes

Définition

On appelle rang n d'un atome par rapport à un centre asymétrique le nombre de liaisons simples qui les sépare.

Ainsi, dans le butan-2-ol, l'atome de carbone C^2 est le centre asymétrique, les atomes de carbone C^1 et C^3 sont de rang 1 et l'atome de carbone C^4 est de rang 2.
Si deux atomes identiques A et A' de rang 1 sont liés au centre asymétrique, leur classement s'effectue de la manière suivante.
Envisageons d'abord le cas ou chacun est aussi lié à trois atomes (A^1, A^2, A^3) et (A'^1, A'^2, A'^3) de rang 2. Ces atomes sont classés entre eux par leur numéro atomique ; on suppose ici :

$$A^1 \geqslant A^2 \geqslant A^3 \qquad \text{et} \qquad A'^1 \geqslant A'^2 \geqslant A'^3.$$

Il faut alors comparer les trois atomes de rang 2 afin de déterminer l'ordre de priorité de l'atome de rang 1 (figure 10.18).
Si :

$$A^1 > A'^1$$

alors le triplet (A^1, A^2, A^3) est prioritaire devant le triplet (A'^1, A'^2, A'^3) et par voie de conséquence, l'atome A est prioritaire devant l'atome A'.
Si A^1 et A'^1 sont identiques, il faut comparer A^2 et A'^2 et ainsi de suite.
La méthode consistant à dessiner la molécule en plaçant tous les atomes de même rang sur une même verticale permet une détermination rapide et sûre des ordres de priorité.

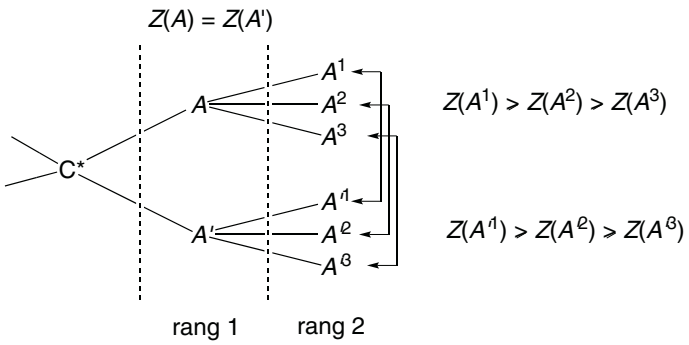


Figure 10.18 – Croissance en « arbre » d'une molécule dont on cherche l'ordre de priorité des atomes

Exemple : la détermination du descripteur stéréochimique d'un alcool est présentée

figure 10.19.

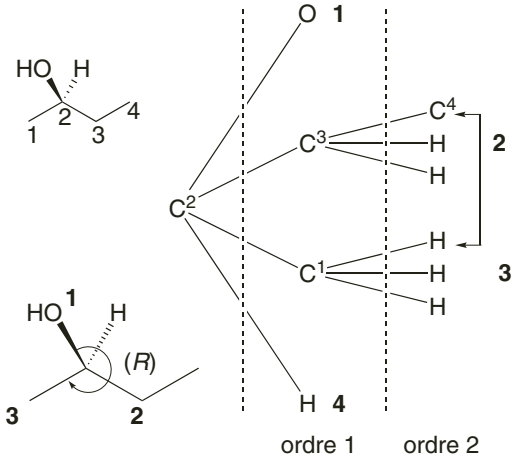


Figure 10.19 – Détermination du descripteur stéréochimique du carbone asymétrique d'un alcool

– Le rang 1 est complètement exploité, et permet d'attribuer les priorités 1 à l'oxygène et 4 à l'hydrogène.

Il y a par contre indétermination au rang 1 des atomes de carbone C^1 et C^3. Il faut donc développer les triplets de rang 2 de ces deux atomes :

– le triplet (C, H, H) est prioritaire devant le triplet (H, H, H) car $Z(C) > Z(H)$, permettant d'attribuer ainsi la priorité 2 à l'atome de carbone C^3 et la priorité 3 à l'atome de carbone C^1.
– l'application de la règle de priorité de CAHN, INGOLD et PRELOG permet alors de déterminer que l'alcool dessiné est le (*R*)–butan-2-ol.

Gestion des insaturations

Les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG ne concernent que des atomes liés à quatre autres atomes (comparaison de triplets d'atomes).

De nouvelles conventions sont nécessaires pour ne comparer dans tous les cas que des triplets d'atomes.

Liaisons multiples

Par convention, chaque atome d'une liaison double est considéré comme étant lié à un atome « fantôme » identique à l'atome qui lui est déjà lié. Cet atome « fantôme » est noté entre parenthèses. De la même manière, chaque atome d'une liaison triple est considéré comme étant lié à deux atomes « fantômes » identiques à l'atome qui

lui est déjà lié. Des exemples d'équivalences sont proposés figure 10.20.

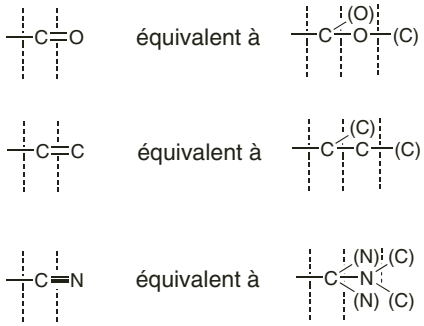


Figure 10.20 – Équivalence des groupes possédant des liaisons multiples

Les atomes « fantômes » sont considérés comme ne portant pas d'autre substituant.

Cycles

Dans le cas des cycles, chaque branche de la structure cyclique est coupée au point de branchement (l'endroit où elle revient sur elle-même) et on ajoute à cet atome un atome complémentaire à l'extrémité de la chaîne qui résulte de cette déconnection. Ainsi on a équivalence pour la règle séquentielle des structures présentées figure 10.21.

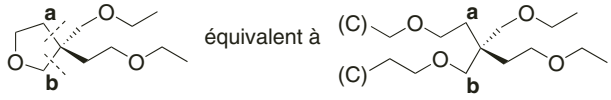


Figure 10.21 – Équivalence des groupes dans le cas des structures cycliques

Ces règles supplémentaires permettent de gérer la plupart des cas rencontrés. Cependant, des cas plus particuliers (présence d'isotopes, groupes énantiomorphes,...) peuvent apparaître, et les règles correspondantes seront alors présentées au cas par cas si nécessaire.

3.5 Comparaison des propriétés physiques usuelles

La totalité des propriétés physiques usuelles de deux corps purs des énantiomères d'un couple (température de changement de phase, masse volumique, solubilité, etc.) sont identiques, ne serait-ce que parce que les distances interatomiques sont identiques dans les deux énantiomères. Plus généralement, les grandeurs physiques scalaires des énantiomères sont identiques, alors que celles qui dépendent de grandeurs vectorielles (comme par exemple la lumière polarisée), et plus généralement tensorielles, sont différentes.

3.6 Activité optique

a) Pouvoir rotatoire

Comme cela a été présenté au début de ce chapitre, BIOT découvrit en 1812 que des échantillons de matière pouvaient dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement. Ces échantillons sont qualifiés d'**optiquement actifs**. Une lumière polarisée rectilignement est telle que son vecteur champ électrique $\overrightarrow{E_i}$, est de la forme (dans un trièdre $(\overrightarrow{u}_x, \overrightarrow{u}_y, \overrightarrow{u}_z)$) :

$$\overrightarrow{E_i}(z,t) = E_0 \cos(\omega t - kz)\overrightarrow{u}_x$$

où ω et k sont des constantes, $\overrightarrow{u}_z$ est la direction de propagation de la lumière, et le plan $(\overrightarrow{u}_x, \overrightarrow{u}_z)$ est le plan de polarisation de la lumière. Lorsque cette onde lumineuse traverse un échantillon optiquement actif, le plan de polarisation subit une rotation d'un angle α_{exp} autour du vecteur $\overrightarrow{u}_z$, appelé **angle de déviation** ou **pouvoir rotatoire** (figure 10.22).

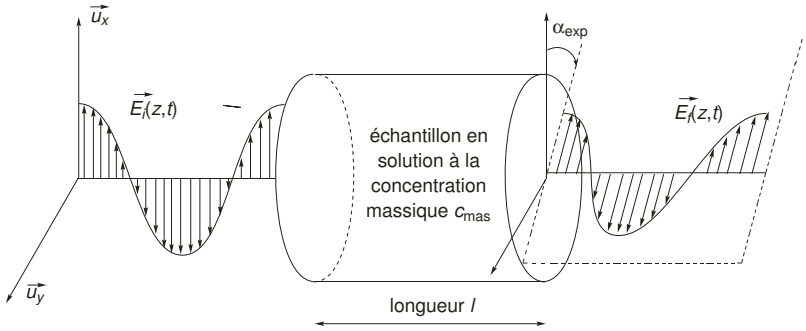


Figure 10.22 – Schéma de principe de la mesure du pouvoir rotatoire d'un échantillon

b) Pouvoir rotatoire spécifique

BIOT a découvert que pour un échantillon en solution, le pouvoir rotatoire expérimental α_{exp} est proportionnel à la longueur ℓ de la cuve et à la concentration massique c_{mass} de l'espèce en solution (loi de BIOT, 1835) :

$$\alpha_{\text{exp}} = [\alpha]^{\theta}_{\lambda}.\ell.c_{\text{mass}}$$

Le terme de proportionnalité $[\alpha]^{\theta}_{\lambda}$ s'appelle le **pouvoir rotatoire spécifique** du composé en solution. Il dépend :
- de la nature du composé en solution,
- de la température θ,
- de la longueur d'onde λ de la lumière incidente (souvent la raie D du sodium, soit 589 nm),

– du solvant.

Dans une moindre mesure, le pouvoir rotatoire spécifique dépend aussi de la concentration massique du composé en solution, mais cet aspect sera négligé par la suite. L'unité du pouvoir rotatoire spécifique en système international est le $\mathrm{rad{\cdot}m^2{\cdot}kg^{-1}}$. Cependant, les angles sont usuellement mesurés en degré, la longueur de la cuve en décimètre (souvent 1 dm de long), et les concentrations massiques en gramme par litre, équivalent à gramme par décimètre cube. L'unité usuelle est par conséquent le $^\circ{\cdot}\mathrm{L{\cdot}g^{-1}{\cdot}dm^{-1}}$. En l'absence d'interactions entre molécules, les pouvoirs rotatoires sont additifs : si la solution contient k composés ayant une activité optique, alors :

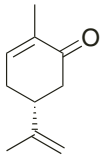
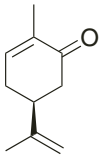
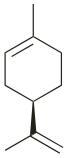
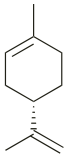
$$\alpha_{\mathrm{exp}} = \ell \sum_{i=1}^{k} [\alpha]_{\lambda}^{\theta,k} . c_{\mathrm{mass},k}.$$

Le pouvoir rotatoire, et en conséquence le pouvoir rotatoire spécifique, sont des grandeurs algébriques. Le pouvoir rotatoire est positif (symbole $(+)$), si le plan de polarisation tourne dans le sens des aiguilles d'une montre lorsqu'il est vu par un observateur vers lequel se déplace le rayon lumineux. Il est négatif (symbole $(-)$) dans le cas contraire.

> Les pouvoirs rotatoires spécifiques de deux solutions pures des deux énantiomères d'un couple sont opposés.

L'information du signe du pouvoir rotatoire spécifique est souvent donnée comme préfixe du nom de la molécule. Par exemple, le (*R*)–(+)–limonène, extrait d'agrumes, est le composé de descripteur stéréochimique (R), et dont le signe du pouvoir rotatoire spécifique est positif. Le nom de la molécule mêle ainsi une propriété physique $(+)$ et une convention de nomenclature (R). L'énantiomère de la molécule est de descripteur stéréochimique (S) et de pouvoir rotatoire spécifique négatif.

Notons cependant qu'il n'y a pas de corrélation entre le descripteur stéréochimique et le signe du pouvoir rotatoire : pour une autre espèce, l'énantiomère de descripteur stéréochimique (R) peut avoir un pouvoir rotatoire spécifique négatif. Citons par exemple la (*R*)–(−)–carvone.

Nom	Carvone		Limonène	
Structure				
Descripteurs	(*R*)-(−)	(*S*)-(+)	(*R*)-(+)	(*S*)-(−)
$[\alpha]_D^{20}$ / $^\circ{\cdot}\mathrm{mL{\cdot}g^{-1}{\cdot}dm^{-1}}$	−61	+61	+123	−123

c) Mélange racémique ; excès énantiomérique

Lors de synthèses organiques, il est rare de synthétiser un seul des énantiomères d'un couple. Dans de nombreux cas, la synthèse conduit à la formation de mélanges des deux énantiomères. Certaines compositions courantes sont désignées par un vocabulaire spécifique.

Définition

On appelle mélange racémique un mélange équimolaire de deux énantiomères.

Propriété : un mélange racémique ne possède pas d'activité optique.

En effet, le pouvoir rotatoire d'une solution de mélange racémique des molécules énantiomères **M** et **M*** est :

$$\alpha_{\text{exp}} = \ell \left([\alpha]_{\lambda}^{\theta,\mathbf{M}} c_{\text{mass}}^{\mathbf{M}} + [\alpha]_{\lambda}^{\theta,\mathbf{M}*} c_{\text{mass}}^{\mathbf{M}*} \right)$$

De par la définition du mélange racémique, $c_{\text{mass}}^{\mathbf{M}} = c_{\text{mass}}^{\mathbf{M}*}$, et pour les énantiomères, $[\alpha]_{\lambda}^{\theta,\mathbf{M}} = -[\alpha]_{\lambda}^{\theta,\mathbf{M}*}$; par conséquent, $\alpha_{\text{exp}} = 0$.
Pour les autres types de mélange, on définit l'excès énantiomérique *ee* pour une solution de concentration $c_{\text{mass}}^{\mathbf{M}}$ et $c_{\text{mass}}^{\mathbf{M}*}$ dans les deux énantiomères :

$$ee = \left| \frac{c_{\text{mass}}^{\mathbf{M}} - c_{\text{mass}}^{\mathbf{M}*}}{c_{\text{mass}}^{\mathbf{M}} + c_{\text{mass}}^{\mathbf{M}*}} \right| \times 100.$$

Pour un mélange racémique, $ee = 0$ %, tandis que pour une solution d'un unique énantiomère, $ee = 100$ % : la solution est dite énantiomériquement pure.

d) Propriétés chimiques comparées de deux énantiomères

En l'absence de tout autre composé chiral dans le milieu, les deux énantiomères d'une molécule chirale réagissent identiquement en tout point avec une molécule achirale. Par contre, les deux énantiomères d'une molécule chirale peuvent réagir différemment avec une molécule chirale.
Exemples :
– la (*R*)-(−)-carvone a une odeur de menthe verte, alors que son énantiomère a l'odeur de la graine de carvi. Ce résultat prouve que le mécanisme biologique de l'odorat fait intervenir à un moment au moins une molécule chirale ;
– de la même manière le (*R*)-(+)-limonène a une odeur d'écorce d'orange, alors que son énantiomère a une odeur plus proche de celle du citron ;

– la presque totalité des acides α-aminés (constituants de base des protéines) tel que la (*S*)-(+)-alanine, sont de descripteur stéréochimique (*S*) ;
– enfin, la (*S*)-(−)-nicotine est la nicotine naturelle, plus toxique que son énantiomère.

4 Stéréochimie de configuration : diastéréomérie

4.1 Définition

Définition

On appelle diastéréomères (ou diastéréoisomères) deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images spéculaires l'un de l'autre. Ils sont liés par une relation de diastéréomérie.

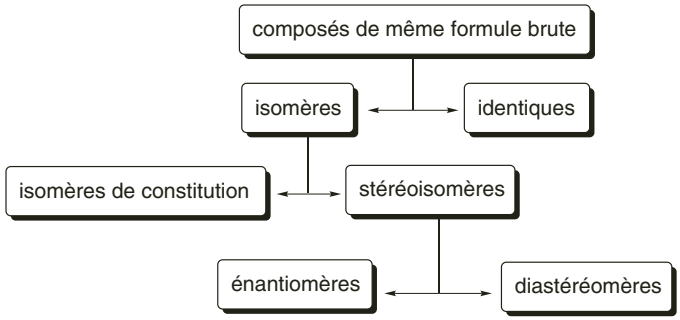


Figure 10.23 – Organigramme de détermination de la relation entre deux molécules de même formule brute

Conséquence : deux stéréoisomères de configuration sont soit des énantiomères, soit des diastéréomères. Ainsi, à partir de deux composés ayant la même formule brute, l'organigramme présenté figure 10.23 résume l'ensemble de possibilités de relation entre ces composés.

4.2 Molécules avec deux atomes de carbone asymétriques

Les molécules possédant deux atomes de carbone asymétriques constituent une première grande classe de composés pour lesquels il existe des couples de diastéréomères. Les règles de nomenclature des atomes de carbone asymétriques de ces molécules sont identiques à celles étudiées précédemment. Dans le cas général, chaque atome de carbone asymétrique peut présenter deux configurations, et par conséquent il existe au maximum $2 \times 2 = 4$ stéréoisomères de configuration. La figure 10.24 présente l'ensemble de ces stéréoisomères (deux couples d'énantiomères) dans le cas du

2,3,4-trihydroxybutanal.

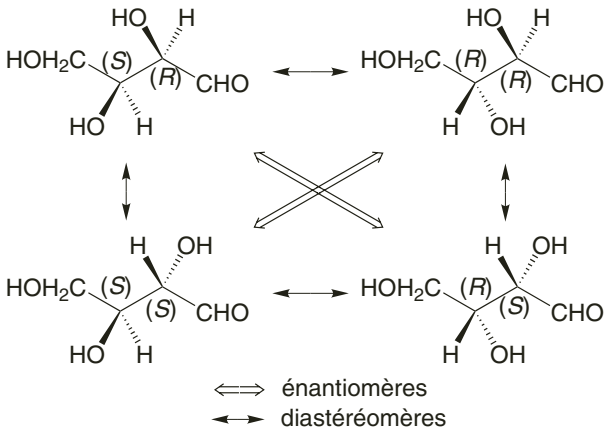


Figure 10.24 – Ensemble des stéréoisomères de configuration d'une molécule possédant deux atomes de carbone asymétriques

4.3 Deux atomes de carbone asymétriques : cas dégénéré

Dans le cas d'une molécule de type $XYZC-CXYZ$ qui se rencontre fréquemment dans la nature, un des stéréoisomères de configuration possède un centre de symétrie (ou un plan de symétrie suivant la conformation utilisée). C'est le cas par exemple de l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque dont les trois stéréoisomères de configuration sont représentés figure 10.25.

L'acide (R,R)-2,3-dihydroxybutanedioïque et l'acide (S,S)-2,3-dihydroxybutanedioïque forment un couple d'énantiomères. Leur unique diastéréomère (l'acide (R,S)-2,3-dihydroxybutanedioïque) admet le centre de la liaison C^2-C^3 comme centre de symétrie. C'est un composé achiral. Il porte aussi le nom d'acide *méso*tartrique. Notons que l'existence d'un composé *méso* a comme conséquence de ne pas avoir à distinguer la numérotation des carbones pour les descripteurs stéréochimiques.

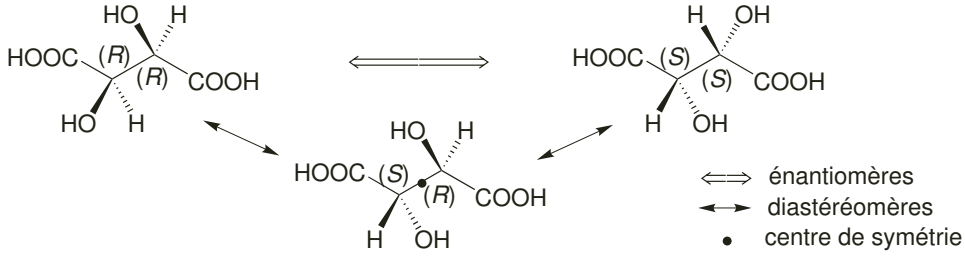


Figure 10.25 – Stéréoisomères de configuration de l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque

Définition

On appelle composé *méso* une molécule achirale d'un ensemble de diastéréomères qui contient aussi d'autres membres chiraux.

4.4 Cas de *n* atomes de carbone asymétriques

Par extension, une molécule de n atomes de carbone asymétriques existe sous forme de 2^n stéréoisomères de configuration au plus, ce nombre étant réduit si certains stéréoisomères peuvent présenter des éléments de symétrie. À titre indicatif une molécule telle que l'hémoglobine contient 566 atomes de carbone asymétriques. Elle possède donc $2^{566} - 1 \approx 10^{170}$ stéréoisomères de configuration. Ce nombre peut être comparé par exemple au nombre d'atomes de la Voie Lactée, qui est d'environ 10^{70}.

4.5 Diastéréomérie *cis-trans* due à une double liaison C=C

a) Présentation

La rotation autour de la double liaison $C=C$ du but-2-ène $CH_3CH=CHCH_3$ nécessite une énergie d'activation de 260 kJ·mol^{-1}, bien supérieure aux quelques kilojoules par mole nécessaires à la rotation autour d'une liaison simple. Pour une molécule de type $ABC=CA'B'$ pour laquelle $A \neq B$ et $A' \neq B'$, les différentes positions des groupes portés par les atomes de carbone porteurs de la double liaison entraîne donc une possibilité de diastéréomérie.
Exemple : le stilbène (figure 10.26) existe sous forme de deux diastéréomères.

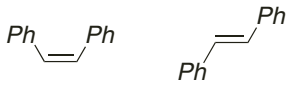


Figure 10.26 – Les deux diastéréomères du stilbène

b) Descripteurs stéréochimiques *Z* et *E*

Le stilbène existant sous deux formes, il faut pouvoir les nommer différemment, ce qui nécessite à nouveau de donner un descripteur stéréochimique à l'élément stéréogénique, ici la double liaison.

Définition

Deux groupes A et A' portés par chacun des atomes de carbone d'une double liaison sont dits en position ***cis*** l'un par rapport à l'autre s'ils sont du même côté de l'axe de la double liaison. Sinon, ils sont dits ***trans*** (figure 10.27).

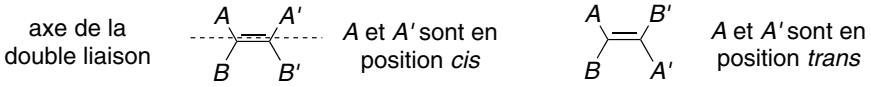


Figure 10.27 – Position *cis* et *trans* de deux groupes portés par chacun des atomes de carbone d'une double liaison

La dénomination *cis-trans* désigne la position relative d'un groupe par rapport à un autre. Le descripteur stéréochimique de la double liaison s'appuie sur cette notion.

Définition

Pour la double liaison d'une molécule de type $ABC = CA'B'$ on classe les groupes A et B entre eux d'une part, et A' et B' entre eux d'autre part, par les règles séquentielles exposées lors de la présentation des descripteurs stéréochimiques R et S. Si les deux groupes prioritaires sont en position relative *cis*, alors la double liaison est de descripteur stéréochimique (Z) ; sinon elle est de descripteur stéréochimique (E).

Exemple : le groupe phényle étant prioritaire devant le groupe hydrogène, les stilbènes présentés figure 10.26 ont pour nom systématique le (Z)-stilbène et le (E)-1,2-stilbène. Pour une molécule possédant plusieurs doubles liaisons, le descripteur stéréochimique Z ou E est précédé de la position de la double liaison qu'il décrit.

4.6 Comparaison des propriétés physiques et chimiques des diastéréomères

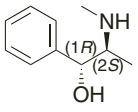
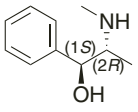
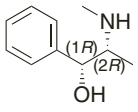
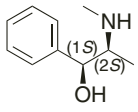
À la différence des énantiomères, les distances interatomiques au sein de deux diastéréomères ne sont pas identiques deux à deux. Par conséquent, il n'y a aucune raison que des diastéréomères aient les mêmes propriétés physiques ou chimiques.

Exemple : la molécule de formule semi-développée plane :

$$Ph - CH(OH) - CH(CH_3) - NHCH_3$$

existe sous forme de quatre stéréoisomères de configuration dont les noms et quelques propriétés physiques sont proposés dans le tableau suivant.

Les propriétés chimiques de deux diastéréomères n'ont aussi aucune raison d'être identiques.

Nom	Éphédrine		Pseudoéphédrine	
Structure				
Descripteur	(1*R*, 2*S*)-(−)-	(1*S*, 2*R*)-(+)-	(1*R*, 2*R*)-(−)-	(1*S*, 2*S*)-(+)-
θ_{fus} / °C	40	40	118	118
$[\alpha]_D^{20}$ / °·mL·g^{-1}·dm^{-1}	−41	+41	−52	+52

Exemple : les acides maléique et fumarique (figure 10.28) ne réagissent pas de la même manière lors d'un chauffage : l'acide maléique se déshydrate pour former l'anhydre maléique, tandis que l'acide fumarique ne peut pas réagir dans les mêmes conditions compte tenu de l'éloignement des groupes hydroxyle.

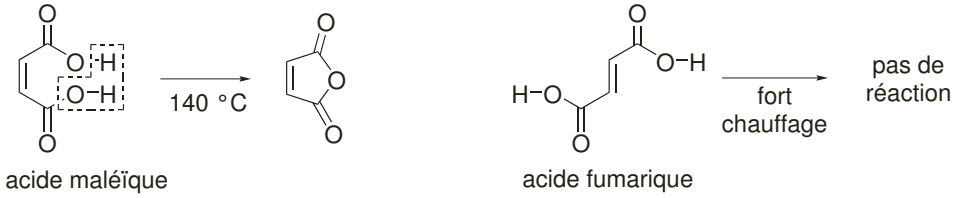


Figure 10.28 – Différence de réactivité des deux diastéréoisomères acide maléïque et acide fumarique

EXERCICES

10.1 Analyse conformationnelle du 1,2-dibromoéthane (d'après Mines-Ponts, PSI 2004) (★)

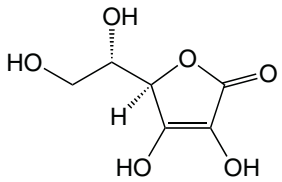
Représenter la courbe d'énergie potentielle molaire du 1,2-dibromoéthane en fonction d'un angle de torsion judicieusement choisi. Donner le nom des conformations particulières de cette molécule.

10.2 Conformation du propane (★)

Prédire la courbe d'analyse conformationnelle du propane en fonction de vos connaissances sur les molécules étudiées en cours.

10.3 Vitamine C (★)

La vitamine C est un dérivé de sucre à six atomes de carbone.



1. Donner les descripteurs stéréochimiques de la vitamine C.

2. Dessiner l'ensemble des stéréoisomères de la vitamine C et donner la relation de stéréochimie qui les lie.

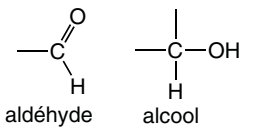
10.4 Composé méso (★)

Dessiner en projection de CRAM l'ensemble des stéréoisomères du 1,2-dibromocyclohexane. Donner le descripteur stéréochimique de chacun des atomes de carbone asymétriques, ainsi que la relation de stéréochimie entre les différentes molécules. Quels sont ceux qui sont achiraux ?

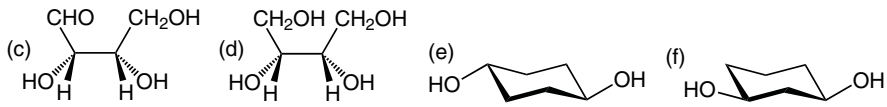
PROBLÈMES

10.5 Étude de l'activité optique des alcools (d'après Centrale PSI 2007) (★★★)

1. En solution aqueuse, seules les substances dont les molécules sont chirales présentent une activité optique (si on n'a pas un mélange racémique des deux énantiomères). On considère les molécules suivantes (a, b, c, d, e et f) qui comportent toutes une ou plusieurs fonctions aldéhyde et/ou alcool. Parmi ces six molécules, indiquer lesquelles sont chirales (on justifiera de manière brève mais précise la réponse) ; donner le nombre de stéréoisomères de configuration qu'elles possèdent éventuellement.



(a) $H_3C-CHOH-CH_3$ (b) $H_3C-CHOH-CH_2-CH_3$



2. Les sucres sont des composés organiques comprenant une fonction aldéhyde et une ou plusieurs fonctions alcool. La numérotation de la chaîne carbonée commence par le carbone aldéhydique, classé 1.

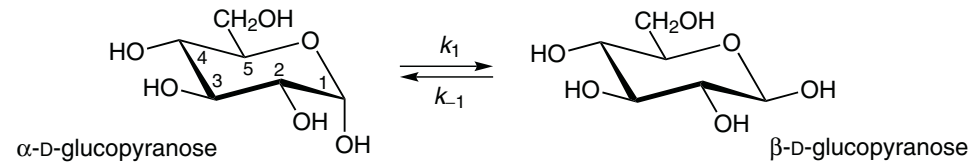
2.a. Le plus simple d'entre eux est le glycéraldéhyde $HOCH_2$-CHOH-CHO. Représenter dans l'espace l'isomère du glycéraldéhyde où le carbone 2 est de descripteur stéréochimique (R), en expliquant clairement les règles utilisées.

2.b. Les hexoses ont pour formule générale $HOCH_2$-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO. Combien de carbones asymétriques cette structure contient-elle ? En déduire le nombre de stéréoisomères de configuration correspondant à cette formule.

2.c. Parmi ceux-ci, le « D-glucose » est celui où les carbones asymétriques ont les descripteurs suivants : C2(R), C3(S), C4(R), C5(R). Sachant que le « L-glucose » est l'énantiomère du D-glucose, donner les descripteurs stéréochimiques du L-glucose.

2.d. Le « D-mannose » est tel que C2(S), C3(S), C4(R), C5(R). Quelle est la relation de stéréoisomérie entre le D-glucose et le D-mannose ?

3. Étude cinétique de la mutarotation du glucose.



À la suite d'une réaction interne entre la fonction aldéhyde et une des fonctions alcool, le D-glucose se cyclise et n'existe en fait que sous les deux formes ci-dessus, formes que l'on peut séparer à l'état solide, mais qui, en solution aqueuse sont en équilibre. Les cycles ont la même géométrie que le cyclohexane, un sommet étant occupé par un atome d'oxygène.

3.a. Combien de carbones asymétriques possède chacun de ces cycles ?

Donner, en le justifiant, le descripteur stéréochimique du carbone 1 dans l'α-D-glucopyranose, puis dans le β-D-glucopyranose.

Les autres carbones asymétriques ont-ils la même configuration dans l'un et l'autre cycle ? En déduire la relation de stéréoisomérie entre l'α-D-glucopyranose et le β-D-glucopyranose.

On veut étudier la cinétique de cette réaction en solution aqueuse diluée. Pour cela, on dissout une quantité de matière n d'α-D-glucopyranose solide dans un volume V de solvant. On note c la concentration initiale en α-D-glucopyranose, ξ l'avancement de la réaction, et on pose $x = \xi/V$ l'avancement volumique.

3.b. La réaction étant catalysée par les ions hydrogène H^+, on doit maintenir le milieu réactionnel à pH constant pendant la durée de l'expérience. Comment appelle-t-on un mélange qui réalise cette propriété ? Comment peut-on préparer un tel mélange ?

3.c. On veut fixer rigoureusement le pH à 7,0. Si on dispose des dérivés solides de l'acide phosphorique : phosphate de sodium Na_3PO_4, hydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 et dihydrogénophosphate de sodium NaH_2PO_4, le(s)quel(s) d'entre eux, et en quelle(s) proportion(s), doit-on dissoudre dans un litre d'eau pour obtenir

le mélange désiré ?

Les pK_A de l'acide phosphorique sont p$K_{a_1} = 2,1$, p$K_{a_2} = 7,2$, p$K_{a_3} = 12,0$.

3.d. Dans l'hypothèse où la réaction directe, de constante de vitesse k_1, est du premier ordre par rapport à l'α-D-glucopyranose et la réaction inverse, de constante de vitesse k_{-1}, est du premier ordre par rapport au β-D-glucopyranose, établir la relation entre ces constantes, le temps, x et x_∞ (valeur de x quand le mélange n'évolue plus).

3.e. La cinétique est suivie expérimentalement en mesurant au cours du temps l'évolution du pouvoir rotatoire θ de la solution. Celui-ci suit la loi additive de BIOT :

$$\theta = L\sum_i c_i[\theta_i]$$

où L désigne la longueur de la cuve où est placée la solution, c_i la concentration de chaque substance chirale, et $[\theta_i]$ le pouvoir rotatoire spécifique de celle-ci, constante caractéristique pour une température et une longueur d'onde données. On note respectivement θ, θ_0 et θ_∞ les valeurs du pouvoir rotatoire de la solution à t, à l'instant initial et quand le mélange n'évolue plus. Exprimer le rapport $(\theta_\infty - \theta)/(\theta_\infty - \theta_0)$ en fonction de x_∞ et de x ; en déduire une méthode d'étude de la cinétique de la réaction à partir des mesures de l'évolution de θ au cours du temps.

3.f. On fait les mesures suivantes :

t/s	120	240	300	370	520	650	850	1020	∞
θ/°	34,5	30,6	28,9	27,4	24,6	23,3	21,4	20,5	19,0

En déduire une valeur approchée de $k_1 + k_{-1}$.

3.g. Pour déterminer la valeur de x_∞ à partir de la mesure de θ_∞, on note dans la littérature les valeurs suivantes des pouvoirs rotatoires spécifiques (à 20 °C pour la raie D du sodium) : pour l'α-D-glucopyranose, $[\theta_\alpha] = 112\ °\cdot g^{-1}\cdot cm^3\cdot dm^{-1}$; pour le β-D-glucopyranose, $[\theta_\beta] = 19\ °\cdot g^{-1}\cdot cm^3\cdot dm^{-1}$. Ces unités encore employées aujourd'hui indiquent que, dans la loi de BIOT, il faut exprimer c en $g\cdot cm^{-3}$ et L en dm. Sachant que, pour la solution étudiée $c = 0,182\ g\cdot cm^{-3}$ et $L = 2,00$ dm, calculer les valeurs de x_∞, de la constante K° de l'équilibre, de k_1 et de k_{-1}.

3.h. Peut-on confirmer, d'après ces mesures, que la solution initiale était bien faite d'α-D-glucopyranose ?

Chapitre 11

Réactivité de la double liaison carbone-carbone

Les *alcènes* sont des hydrocarbures présentant une double liaison carbone-carbone. Par extension des molécules possédant des hétéroatomes ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone sont appelées des **dérivés éthyléniques** par référence au plus simple des alcènes, l'éthène $H_2C{=}CH_2$ plus connu sous le nom trivial d'éthylène.
Les alcènes sont nombreux dans la nature, et très utiles au laboratoire. Ils sont fabriqués à l'échelle industrielle par craquage des coupes pétrolières, et sont essentiels à un domaine important : la chimie des polymères.

1 Présentation

1.1 Composés éthyléniques naturels et d'intérêt industriel

Les dérivés éthyléniques sont des composés naturels et de synthèse rencontrés fréquemment.

Exemples :
- Le β-carotène, provitamine A, transformée en vitamine A dans l'intestin ;
- le limonène, molécule odorante présente dans l'écorce d'orange ou de citron ;
- de nombreuses phéromones, messagers chimiques des insectes par exemple ;
- l'isoprène est le squelette de base des composés dits terpéniques, molécules hydrocarbonées comportant un nombre d'atomes de carbone multiple de 5 (le limonène et le β-carotène sont des terpènes).

L'éthène, de nom courant éthylène, est produit dans le monde à hauteur de 80 millions de tonnes par an par vapocraquage d'hydrocarbures issus de la distillation du pétrole. C'est le monomère du polyéthylène (PE) matière plastique notamment des « sacs plastiques ». Il est aussi utilisé comme agent de maturation des fruits comme

la banane ou la tomate. Le styrène, monomère du polystyrène (PS) est produit dans le monde à hauteur de 20 millions de tonnes par an. Les formules topologiques de ces molécules sont présentées figure 11.1.

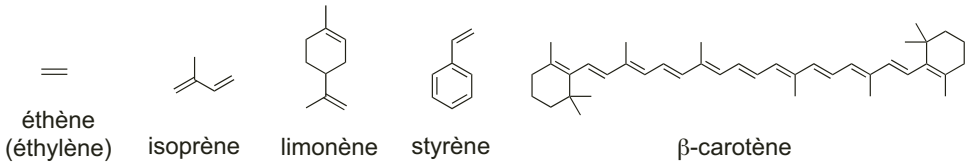
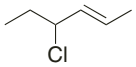


Figure 11.1 – Formules topologiques de quelques composés naturels et d'intérêt industriel possédant une double liaison carbone-carbone

1.2 Nomenclature

La nomenclature des alcènes est de type alc-*n*-ène (nomenclature fonctionnelle). L'indice *n* de position indique que la double liaison est portée par les atomes de carbone *n* et $n+1$. L'éventuel descripteur stéréochimique est placé en préfixe du nom et entre parenthèses. Des exemples sont donnés dans le tableau suivant.

Structure		
Nom	(*E*)-4-chlorohex-2-ène	2-méthylbuta-1,3-diène

Remarque : dans le second exemple, afin de ne pas avoir deux consonnes qui se suivent, le « a » du radical est conservé.

1.3 Paramètres géométriques et énergétiques de la double liaison

Géométrie. Les données géométriques de la molécule d'éthène constituent un bon modèle pour l'ensemble des molécules possédant une double liaison C=C sans interaction avec d'autres groupes fonctionnels.

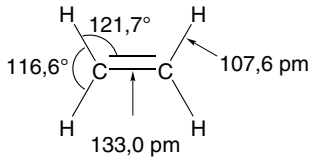
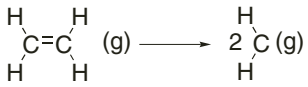
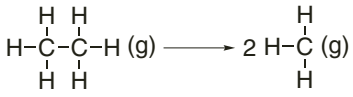


Figure 11.2 – Données géométriques sur la molécule d'éthène

– La molécule d'éthène est plane ;
– les angles entre les atomes sont proche de 120° (figure 11.2) ;

– la distance entre les atomes de carbone est notablement plus courte (133,0 pm) que celle entre les atomes de carbone de l'éthane (154 pm).

Énergie. Les énergies de liaison E_ℓ correspondent à l'énergie qu'il faut fournir au système pour réaliser le processus pour une mole d'avancement, de manière isobare et isotherme à 0 K, les composés étant dans l'état gaz parfait. Le tableau suivant fourni les énergies de liaison E_ℓ(C=C) et E_ℓ(C-C) :

processus	E_ℓ / kJ·mol^{-1}
	615
	347

On constate :

– que la rupture d'une double liaison est un processus qui nécessite plus d'énergie que la rupture d'une simple liaison ;
– la rupture d'une double liaison nécessite moins d'énergie que la rupture de deux simples liaisons ($347 \times 2 = 694$).

Il apparaît donc de manière très nette que la double liaison n'est pas de même nature que deux simples liaisons. Une première conséquence importante est la **chimiosélectivité** (du point de vue thermodynamique) des composés donnant lieu à des réactions avec les alcènes : un réactif R peut transformer un alcène en un composé à simple liaison sans pour autant rompre les simples liaisons de la molécule par le même processus. Nous allons, de fait, aborder des réactions d'addition sur la double liaison transformant le composé éthylénique en un composé à liaison simple.

2 Réactions d'additions électrophiles

2.1 Présentation

La réaction d'addition d'un composé $A-A$ ou $A-B$ ($B \neq A$) sur une double liaison C=C peut être décrite selon le schéma général présenté figure 11.3.

Figure 11.3 – Schéma général d'une réaction d'addition sur une double liaison C=C

A et B sont des atomes ou des groupes d'atomes. De nombreux composés s'additionnent, dont :

– l'eau H-OH ;
– les halogénures d'hydrogène H-Cl, H-Br, H-I ;
– les dihalogènes Cl-Cl et Br-Br.

Un tel bilan appelle plusieurs questions. En effet, *a priori* deux composés régioisomères peuvent être obtenus lors de l'addition de la molécule $A-B$ (figure 11.4).

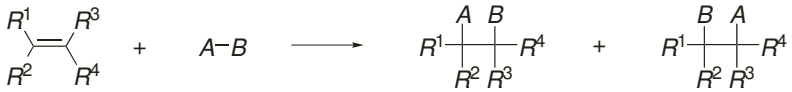


Figure 11.4 – Régioisomères possibles lors d'une réaction d'addition

Définition

Une réaction est dite régiosélective si, pouvant *a priori* conduire à plusieurs composés régioisomères les uns des autres, elle conduit préférentiellement ou exclusivement à l'un d'entre eux.

Un second problème doit être soulevé : le produit de la réaction peut posséder deux atomes de carbone asymétriques supplémentaires. Par conséquent, pour une régiosélectivité donnée, la réaction peut conduire à quatre composés stéréoisomères de configuration les uns des autres, comme illustré sur la figure 11.5.

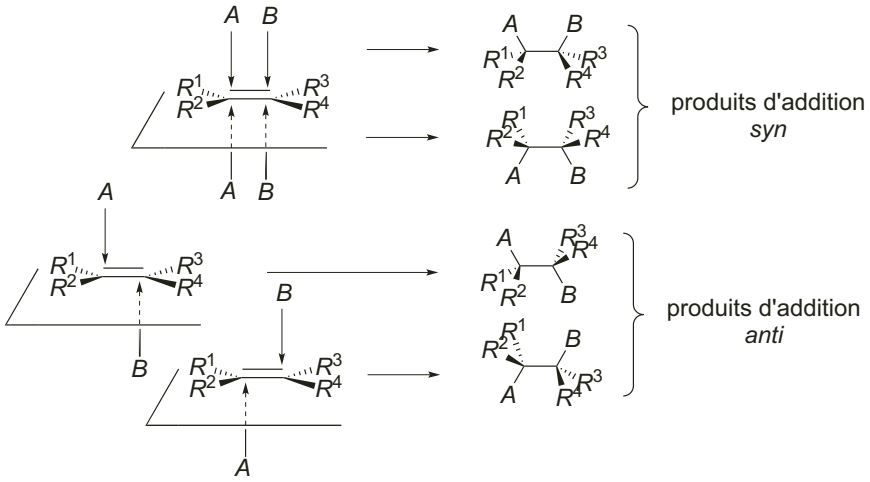


Figure 11.5 – Stéréosélectivité d'une réaction d'addition

Ainsi, *a priori*, huit composés différents peuvent être obtenus lors d'une réaction d'addition d'un composé non symétrique de type $A-B$ ($A \neq B$). Suivant le déroulement stéréochimique de la réaction, un vocabulaire adéquat est utilisé, proposé dans les définitions suivantes.

Définition

Lors d'une réaction d'addition sur une double liaison, si les fragments s'additionnent sur une même face de la double liaison, l'addition est dite *syn*. Si les fragments s'additionnent chacun sur une face différente de la double liaison, l'addition est dite *anti*.

Définition

Une réaction est dite stéréosélective si, pouvant *a priori* conduire à plusieurs composés stéréoisomères les uns des autres, elle conduit préférentiellement ou exclusivement à l'un d'entre eux. Suivant la relation d'énantiomérie ou de diastéréomérie liant les produits, la réaction sera qualifiée d'énantiosélective ou de diastéréosélective.
Une réaction est dite stéréospécifique si :
– elle est stéréosélective,
– la configuration des produits obtenus dépend de la configuration des réactifs.

La stéréosélectivité ou spécificité d'une réaction est intimement liée à son mécanisme. L'analyse de la spécificité d'une réaction ne peut se faire qu'en analysant la réaction sur un composé, puis impérativement sur un composé stéréoisomère de configuration de ce premier.

2.2 Addition électrophile d'halogénure d'hydrogène

a) Équation de réaction et résultats expérimentaux

La réaction d'hydrohalogénation, addition d'un halogénure d'hydrogène noté de manière générale $H-X$ où X est un atome d'halogène, a lieu le plus souvent à froid ou à température ambiante, et dans un solvant acide comme l'acide acétique CH_3-COOH. L'équation de la réaction dans le cas général est présentée figure 11.6.

Figure 11.6 – Équation de la réaction d'hydrohalogénation d'un alcène

Le composé qui s'additionne n'étant pas symétrique, on peut obtenir huit produits différents, régioisomères et stéréoisomères les uns des autres. Le rendement de ces réactions est souvent très bon (supérieur à 80 %) pour des temps de réaction dont

l'ordre de grandeur est la dizaine de minutes. Un exemple est proposé figure 11.7.

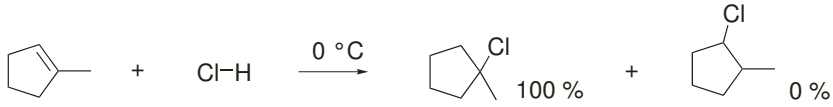


Figure 11.7 – Exemple de réaction d'hydrochloration d'un alcène

Pour l'exemple présenté, on constate que parmi les deux régioisomères possibles, un seul est effectivement formé. Par conséquent, la réaction est **régiosélective**. Dans la plupart des cas, lorsque deux régioisomères sont envisageables, l'expérience montre la formation avec un très large excès (supérieur à 98 %) de l'un d'entre eux. Des exemples sont proposés figure 11.8.

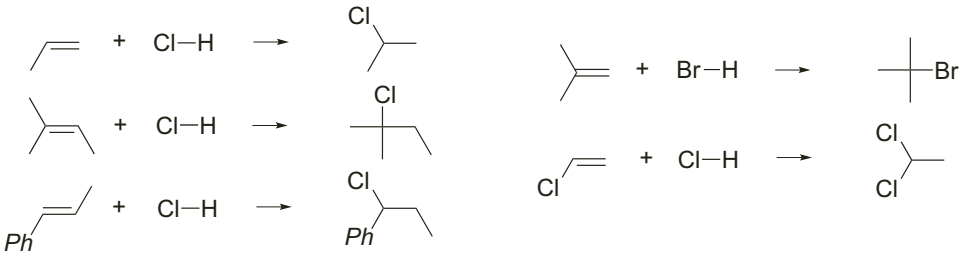


Figure 11.8 – Régiosélectivité de la réaction d'hydrohalogénation d'un alcène

Dans les cinq premiers cas, l'atome d'halogène s'additionne sur l'atome de carbone le plus substitué. Dans le dernier cas, l'atome d'halogène s'additionne sur l'atome de carbone porteur du groupe phényle. Un exemple illustrant le déroulement stéréochimique de la réaction est proposé figure 11.9.

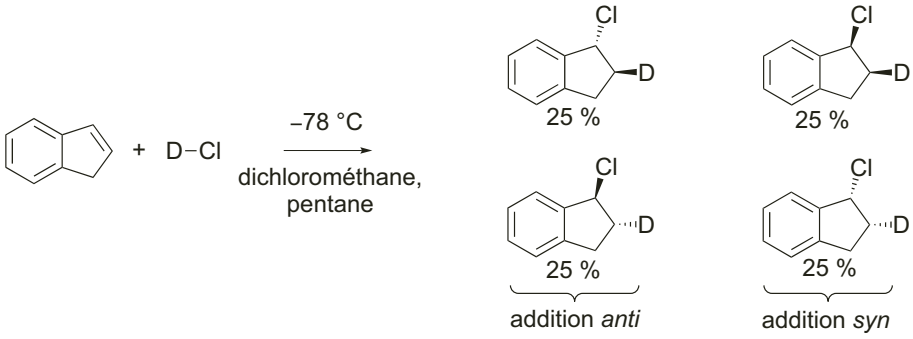


Figure 11.9 – Résultat stéréochimique de la réaction d'hydrochloration de l'indène (D représente un atome de deutérium $^{2}_{1}$H)

Dans le cas de l'hydrochloration de l'indène, l'utilisation du chlorure d'hydrogène

utilisant l'isotope deutérié D à la place de l'atome d'hydrogène, permet une identification univoque de la place de l'atome nouvellement introduit dans la molécule. On constate que la réaction ne conduit préférentiellement à aucun stéréoisomère particulier. Cette réaction est par conséquent **régiosélective** mais **non stéréosélective**. On peut toutefois rencontrer des réactions d'hydrohalogénation stéréosélectives, ce qui dépasse le cadre de ce cours.

b) Mécanisme limite

À l'échelle microscopique, la réaction d'hydrohalogénation n'apparaît pas constitué d'un seul un acte élémentaire. Un intermédiaire de réaction (IR) appelé **carbocation** apparaît au cours du processus. Le mécanisme est proposé figure 11.10 sur l'exemple de l'hydrochloration du propène :

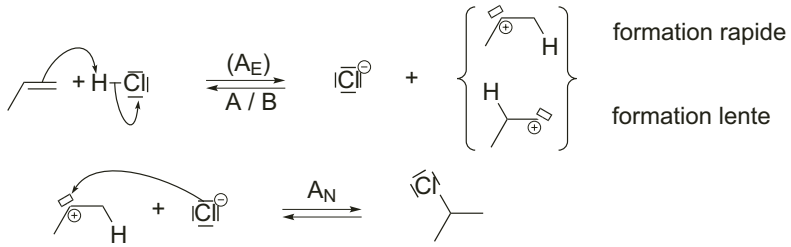


Figure 11.10 – Mécanisme limite d'hydrochloration du propène

La première étape est un échange acido-basique (A/B) entre
– le propène, qui joue ici le rôle de base,
– le chlorure d'hydrogène qui joue le rôle d'acide.

Lors de cette étape, deux intermédiaires de réaction carbocationiques, régioisomères l'un de l'autre peuvent être formés. L'un d'eux est formé plus rapidement que l'autre, pour des raisons qui seront développées par la suite. **Cette première étape est l'étape cinétiquement déterminante** de la réaction. Il s'agit d'une étape d'addition électrophile, ce qui amène à qualifier la réaction d'hydrohalogénation d'**addition électrophile**. Afin de symboliser le mouvement des doublets électroniques lors de cette étape,
– une flèche part du doublet π de l'alcène et arrive sur l'atome d'hydrogène afin de modéliser la *formation* de la liaison C-H grâce aux électrons du doublet π ;
– une flèche part du doublet liant de H-Cl et arrive sur l'atome de chlore afin de modéliser la *rupture* de la liaison H-Cl, le doublet étant récupéré par l'atome de chlore.

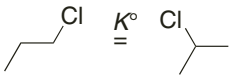
Remarque. L'existence d'une entité telle que le carbocation a été envisagée dès 1902 par BAYER en constatant que le spectre UV-visible d'une solution de triphénylmétha-

nol (Ph_3C-OH) dans l'acide sulfurique présente la même bande d'absorption que le chlorotriphénylméthane (Ph_3C-Cl) dans le dioxyde de soufre. De plus, ces solutions conduisent le courant, ce qui est interprété par la présence de l'ion Ph_3C^+. L'Union Internationale de Chimie Pure et Applique (IUPAC) préconise le nom générique, encore rarement utilisé, d'« ion carbénium » pour une espèce de type $R^1R^2R^3C^+$.
La seconde étape est l'addition d'un ion chlorure sur le carbocation. Rappelons qu'un **nucléophile** est une espèce capable de se lier à un atome par mise en commun d'un doublet libre qu'il possède. L'ion chlorure apparaît donc ici comme un nucléophile puisqu'il peut former une liaison C-Cl par mise en commun d'un de ses doublets libres. Cette étape porte le nom d'**addition nucléophile**, de symbole A_N. Afin de symboliser le mouvement des doublets électroniques lors de cette étape, une flèche partant du doublet libre de l'ion chlorure arrive sur la lacune électronique de l'atome de carbone, afin de modéliser la *formation* de la liaison C-Cl. La première étape apparaît aussi comme la réaction d'addition de l'électrophile H^+ sur la double liaison. C'est donc aussi une étape de réaction d'*addition électrophile*. Comme c'est l'étape cinétiquement déterminante, l'ensemble de la réaction est nommée **réaction d'addition électrophile**.

c) Analyse de la régiosélectivité

Observation expérimentale. L'hydrochloration du propène présentée figure 11.10 conduit à la formation du 2-chloropropane à plus de 99,5 %.

Analyse thermodynamique. Dans l'hypothèse ou le système serait à l'équilibre thermodynamique, l'équilibre chimique :



est réalisé. Sa constante standard de réaction est de l'ordre de $K^\circ = 11$. L'application de la loi de GULDBERG et WAAGE conduit à trouver qu'*à l'équilibre thermodynamique*, la proportion de 2-chloropropane est de l'ordre de 92 %. Ce résultat en désaccord avec le résultat expérimental suggère qu'après avoir isolé les produits de la réaction, le système n'avait pas encore atteint l'équilibre thermodynamique. Il est donc nécessaire d'analyser la cinétique de la réaction.

Analyse cinétique. D'après l'analyse précédente, *le produit qui s'est formé majoritairement est celui qui s'est formé le plus vite.* La réaction est dite sous **contrôle cinétique**. L'étape cinétiquement déterminante étant l'étape d'addition électrophile, il est nécessaire de concentrer l'étude sur ce premier acte élémentaire. La différence d'énergie entre les deux carbocations régioisomères est de 115 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ en phase gazeuse, en faveur du carbocation le plus substitué. Cependant, cette différence d'éner-

gie ne permet pas de remonter directement à des données cinétiques. En effet, selon la loi d'ARRHENIUS :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

la constante de vitesse de la réaction dépend de l'énergie d'activation de la réaction, c'est-à-dire de la différence d'énergie entres l'état de transition et les réactifs. Cette grandeur, mesurable expérimentalement par des analyses cinétiques à différentes températures, est difficile à évaluer par une analyse structurale, la structure de l'état de transition étant rarement connue. Le postulat de HAMMOND permet cependant d'avoir une idée de sa structure :

Définition

Postulat de HAMMOND : si deux états, comme par exemple un état de transition et un intermédiaire instable, apparaissent successivement au cours d'un processus réactionnel et possèdent à peu près la même énergie, leur interconversion ne requiert qu'une faible réorganisation de la structure moléculaire.

En l'état, ce postulat n'est pas utilisable à notre niveau, car nous ne connaissons pas l'énergie de l'état de transition. Cependant, un intermédiaire de réaction est le plus souvent plus haut en énergie que les réactifs dont il est issu. Par conséquent, l'état de transition est plus proche en énergie de l'intermédiaire réactionnel que des réactifs ; il lui est donc plus proche en structure. Nous appliquerons donc le corollaire du postulat de HAMMOND.

Définition

Corollaire du postulat de HAMMOND : pour deux chemins réactionnels structurellement proches, les niveaux d'énergie des états de transition sont proches des niveaux des intermédiaires réactionnels auxquels ils conduisent.

Ainsi, pour la réaction d'hydrochloration du propène, on peut tracer les deux chemins réactionnels possibles présentés figure 11.11.

L'application du postulat de HAMMOND permet d'établir :

$$E_a^{I} > E_a^{II}$$

Les deux actes élémentaires ayant lieu sur des structures très semblables, les termes pré-exponentiels A de la loi d'ARRHENIUS sont voisins. On en déduit donc que :

$$k^{I} < k^{II}$$

Ainsi, sous contrôle cinétique, le 2-chloropropane est produit plus vite que le 1-chloropropane.

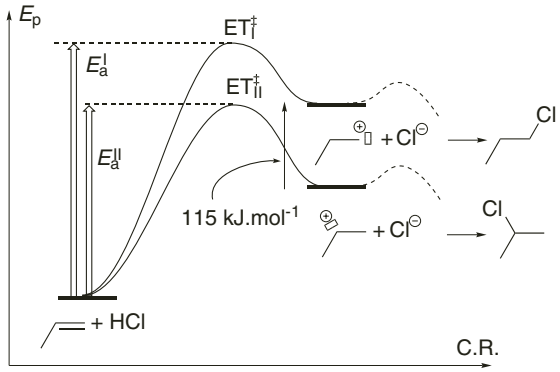


Figure 11.11 – Chemins réactionnels comparés de la réaction d'hydrochloration du propène

Remarque : nous admettons ici que le postulat de HAMMOND exclut une situation du type présenté figure 11.12, où il y aurait inversion relative des niveaux d'énergie des états de transition par rapport aux niveaux d'énergie des intermédiaires réactionnels.

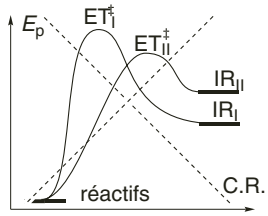


Figure 11.12 – Hypothèse de non croisement des chemins réactionnels comme corollaire du postulat de HAMMOND

d) Régiosélectivité ; règle de MARKOVNIKOV

Le résultat précédent a été généralisé sur des bases expérimentales par MARKOVNIKOV : *l'atome d'halogène s'additionne sur le carbone le moins hydrogéné, c'est-à-dire sur l'atome majoritairement sujet à l'influence des autres parties carbonées de la molécule.* À la lumière du mécanisme proposé, nous pouvons proposer un énoncé plus moderne de la **règle de MARKOVNIKOV**.

> Lors d'une addition électrophile sur une double liaison carbone-carbone ayant lieu par un mécanisme ionique, le produit obtenu le plus rapidement est celui issu du carbocation le plus stable produit lors de l'étape cinétiquement déterminante d'addition électrophile.

Exercice résolu

Hydrohalogénation de deux alcènes

Une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique est versée à 0 °C sur une solution de 1-méthylcyclohexène dans le dichlorométhane. La même opération est réalisée sur une solution de méthylènecyclohexane $H_2C{=}C_6H_{10}$. Donner dans les deux cas le produit obtenu majoritairement.

Réponse : la réaction est une addition électrophile sur un alcène, suivant la règle de MARKOVNIKOV. On obtient donc majoritairement le régioisomère pour lequel l'atome de chlore s'additionne sur le carbone éthylénique le plus substitué.

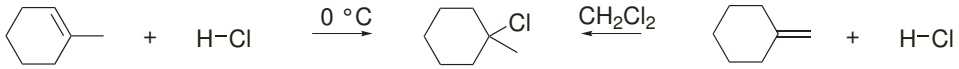


Figure 11.13 – Hydrohalogénation de deux alcènes

Le produit obtenu majoritairement est le même dans les deux cas.

e) Stabilité relative des carbocations et structure

L'étude de la stabilité des espèces ioniques est une pierre angulaire des justifications d'orientation ou de réactivité en chimie organique. Deux éléments essentiels sont à analyser :

– les éléments structuraux, intrinsèques à l'espèce (effets électroniques, stériques, de substituants, etc.) ;
– les effets de milieu, essentiellement le solvant.

Les effets de milieu résultent principalement de l'interaction électrostatique entre le solvant dans son ensemble, et l'espèce dont on étudie la stabilité. Une étude générale de ces effets sort du cadre de cet ouvrage. La stabilisation des espèces ioniques en raison des effets structuraux repose sur un principe très général de **délocalisation de la charge** (seules les espèces chargées sont réellement sensibles aux effets structuraux d'origine électronique ; le cas des espèces neutres n'est donc pas abordé ici). Cette délocalisation peut résulter :

– d'une déformation globale du nuage électronique, d'autant plus facile si les électrons sont nombreux (effets inductifs) ;
– de l'existence de plusieurs formes mésomères de l'ion, la charge formelle pouvant être portée par différents atomes (effets mésomères).

Abordons le cas particulier des carbocations. L'expérience montre que le nombre de carbones liés à l'atome porteur de la charge formelle positive est un élément important. Afin de faciliter la discussion, les carbocations sont classés suivant le nombre d'atomes de carbone directement liés à l'atome de carbone porteur de la charge positive.

carbocation primaire R_{I}^+	carbocation secondaire R_{II}^+	carbocation tertiaire R_{III}^+

Sur la base de l'étude des spectres de photoélectron lors du processus $R\text{-H} \rightarrow R^+ + \mathrm{H}^-$ en phase gazeuse, les énergie relatives des carbocations sont données sur le tableau suivant (la base des énergies a été arbitrairement choisie pour le carbocation tertiaire le plus simple).

R^+	E / kJ·mol^{-1}
CH_3^+	346
$CH_3 - CH_2^+$	188
$(CH_3)_2CH^+$	73
$(CH_3)_3C^+$	0
$H_2C{=}CH_2 - CH_2^+$	100
Ph-CH_2^+	26
$H_2C{=}CH - C^+(CH_3)_2$	−30
$H_2C{=}CH\text{-}CH^+ - CH_3$	21

Figure 11.14 – Énergie relative des carbocations en phase gazeuse sur l'étude de la réaction $R\text{-H} \rightarrow R^+ + \mathrm{H}^-$

Les quatre premiers éléments de la série montrent que la stabilité du carbocation augmente avec sa classe :

$$R_{\mathrm{III}}^+ \quad > \quad R_{\mathrm{II}}^+ \quad > \quad R_{\mathrm{I}}^+ \qquad \text{où le symbole « > » signifie « plus stable que ».}$$

Le modèle le plus adapté pour interpréter l'évolution de la stabilisation des carbocations avec leur classe est le modèle des orbitales moléculaires. L'atome de carbone porteur de la charge est de type AX_3E_0 en nomenclature de GILLESPIE, et donc est de géométrie triangulaire plane. Les orbitales moléculaires de l'ion CH_3^+ sont donc constituées d'une orbitale $2p_z$ et de trois orbitales symétriques par rapport au plan de l'ion. Au niveau du carbone porteur de la charge, la structure orbitalaire est identique pour l'ion $CH_3 - CH_2^+$ (figure 11.15).

Dans le cas du carbocation méthyle CH_3^+, aucune orbitale ne possède une symétrie adaptée pour interagir avec l'orbitale $2p_z$ de l'atome de carbone. Dans le cas du carbocation éthyle $CH_3 - CH_2^+$, l'orbitale $2p_z$ peut partiellement se recouvrir avec l'orbitale la plus adaptée à décrire la liaison $\sigma_{\text{C-H}}$ entre l'atome de carbone adjacent et un

atome d'hydrogène. En raison de la présence d'électrons dans l'orbitale $\sigma_{C\text{-}H}$, le système électronique est d'énergie plus basse qu'un système électronique en l'absence de ce recouvrement. La stabilisation est augmenté si le carbocation est secondaire ou tertiaire. Ce type de recouvrement est nommé **hyperconjugaison**.

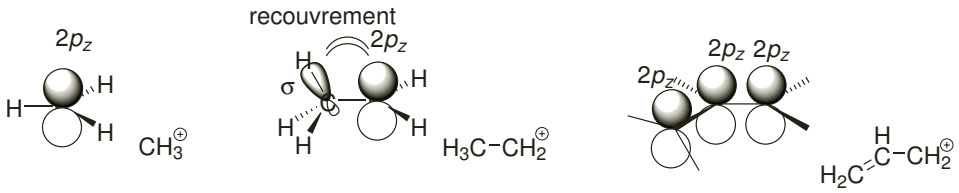


Figure 11.15 – Stabilisation par recouvrement de l'orbitale $2p_z$ de l'atome de carbone porteur de la charge positive

Le phénomène est comparable au recouvrement des orbitales atomiques $2p_z$ dans le cas du carbocation allylique présenté figure 11.16, ce qui est traduit dans le modèle de LEWIS par le phénomène de mésomérie.

Les derniers exemples sont ceux de carbocations primaires, secondaires ou tertiaires, mais présentant une possibilité de mésomérie (figure 11.16).

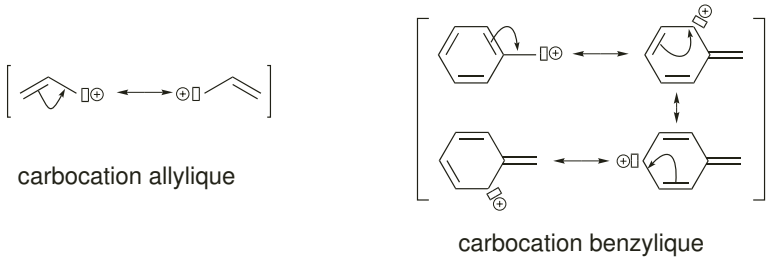


Figure 11.16 – Mésomérie des carbocations allylique et benzylique

On en déduit donc que :

> Les carbocations présentant des formes mésomères représentatives sont plus stables que les carbocations de même classe ne présentant pas de forme mésomère. Ces carbocations sont dits stabilisés par conjugaison.

L'ordre de stabilité présenté ici est celui d'ions en phase gazeuse.

Les études en solvant présentent encore des difficultés à ce jour. Les résultats expérimentaux suggèrent toutefois que l'ordre de stabilité est maintenu. Les énergies associées sont par contre moindres qu'en phase gazeuse du fait de l'interaction solvant/soluté(ion).

2.3 Addition électrophile d'eau : hydratation

a) Équation de réaction et résultats expérimentaux

La réaction d'hydratation des alcènes consiste en l'addition électrophile d'une molécule d'eau H-OH, catalysée par un acide, le plus souvent l'acide sulfurique H_2SO_4 à 50 % dans l'eau.

La réaction a généralement lieu a température ambiante, ou avec un chauffage modéré. L'équation de la réaction est donnée figure 11.17 montrant la formation d'un alcool.

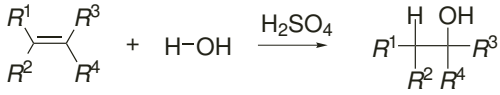


Figure 11.17 – Équation de la réaction d'hydratation d'un alcène

Comme pour l'hydrohalogénation, les questions de régiosélectivité (et de stéréosélectivité) se posent lors de cette réaction. Quelques exemples sont proposés figure 11.18.

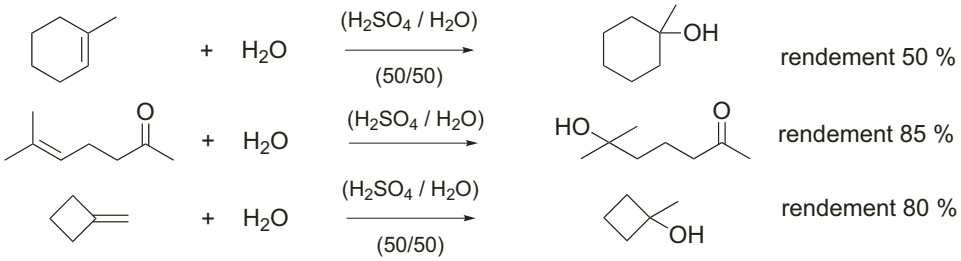


Figure 11.18 – Exemples de réactions d'hydratation des alcènes

b) Régiosélectivité et stéréosélectivité

Les résultats expérimentaux suggèrent que la réaction est **régiosélective** en suivant à nouveau la règle de MARKOVNIKOV : le groupe -OH s'additionne préférentiellement sur le carbone le plus substitué. Les conditions opératoires de la réaction (acide sulfurique concentré) en font une réaction qui ne peut être utilisée que pour des composés qui ne sont pas sensibles à de telles conditions acides. Elle n'est donc que rarement utilisée au laboratoire, et les exemples illustrant la stéréosélectivité sont rares.

Le mécanisme suggère que la réaction peut présenter une stéréosélectivité à l'image de la réaction d'hydrohalogénation, les stéréoisomères obtenus préférentiellement étant difficiles à prévoir.

c) Mécanisme limite

Dans le cas d'une réaction menée à température ambiante et dans l'acide sulfurique aqueux à 50 %, le mécanisme consiste en une protonation de la double liaison, suivie de l'addition nucléophile de la molécule d'eau. L'intermédiaire obtenu, appelé ion *alkyloxonium* se déprotone ensuite pour conduire à la formation de l'alcool.

Le mécanisme est présenté figure 11.19 sur l'exemple de l'hydratation du 2-méthylpropène, formant le 2-méthylpropanol, alcool industriellement synthétisé selon cette voie.

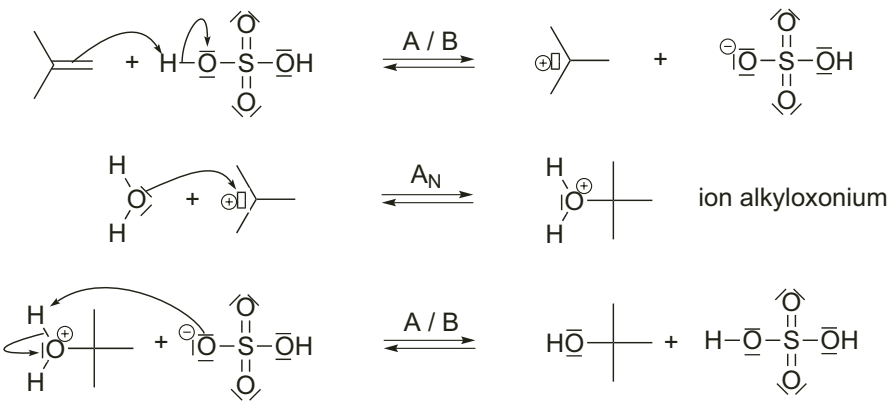


Figure 11.19 – Mécanisme d'hydratation du 2-méthylpropène

Notons que l'étape de déprotonation finale a le plus souvent lieu grâce à une molécule d'eau lors de l'hydrolyse finale du milieu réactionnel. La réaction est le plus souvent sous contrôle cinétique, et l'étape de protonation de l'alcène est l'étape cinétiquement déterminante.

Les raisonnements menés sur la réaction d'hydrohalogénation sont donc strictement équivalents, ce qui explique la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réaction.

On constate que l'acide sulfurique est récupéré en fin de réaction : il apparaît comme catalyseur. Il faut cependant noter que s'il est introduit en quantité trop faible, la réaction se produit avec une vitesse trop lente pour être exploitable.

d) Influence des substituants

Le tableau suivant fournit les valeurs des constantes de vitesse d'ordre deux pour la réaction d'hydratation de la double liaison dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 25 °C :

$$r = k[\text{alcène}][\text{H}^+]$$

structure	carbocation	k / $\mathrm{mol^{-1}{\cdot}L{\cdot}s^{-1}}$
		$1,46 \times 10^{-15}$
		$2,38 \times 10^{-8}$
		$2,40 \times 10^{-6}$
		$3,71 \times 10^{-3}$

Ces résultats sont en accord avec la discussion déjà établie pour une réaction sous contrôle cinétique :

– l'étape de formation du carbocation, étape cinétiquement déterminante, est d'autant plus rapide que l'intermédiaire carbocationique est stabilisé ;
– par rapport à l'éthène, le premier facteur de stabilisation est la présence d'un groupe méthyle : le carbocation secondaire est plus stable que le carbocation primaire, donc se forme plus vite ;
– si le groupe méthyle est remplacé par un groupe phényle, la vitesse de la réaction est encore multipliée par un facteur 100 : le carbocation secondaire est de plus stabilisé par délocalisation de la charge avec le groupe aromatique ;
– enfin l'ajout d'un autre groupe alkyle accélère encore la vitesse de la réaction par formation d'un carbocation tertiaire.

2.4 Addition électrophile de dihalogène : halogénation

a) Équation de réaction et résultats expérimentaux

Une molécule de dihalogène X_2 ($X = \mathrm{Cl}, \mathrm{Br}$) s'additionne sur une double liaison carbone-carbone suivant la réaction d'équation présentée figure 11.20.

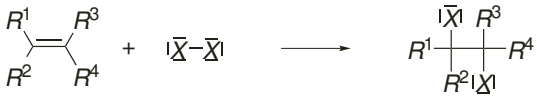
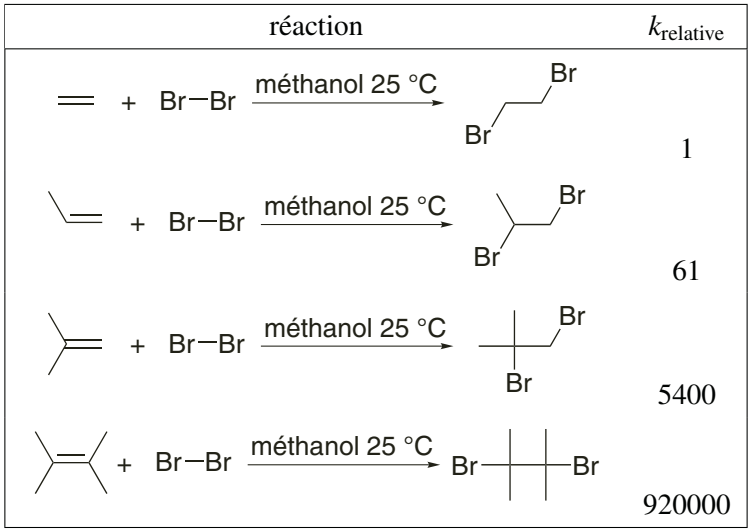


Figure 11.20 – Équation de la réaction d'addition d'un dihalogène sur un alcène

La réaction s'effectue le plus souvent dans un solvant apolaire comme le tétrachlorométhane, ou encore dans le méthanol ou l'acide acétique, et à température ambiante. Les deux atomes s'additionnant étant identiques, il n'y a pas de problème de régiosélectivité. Des exemples sont proposés dans le tableau suivant, en précisant les valeurs des constantes de vitesse relatives (rapportées à l'éthène).



Ces données cinétiques permettront d'avoir une première indication sur la nature du mécanisme de la réaction.

b) Stéréosélectivité

À température ambiante, l'addition de dibrome sur les (*Z*) et (*E*)-but-2-ène dans l'acide éthanoïque (figure 11.21) conduit à la formation de plusieurs dibromoalcanes.

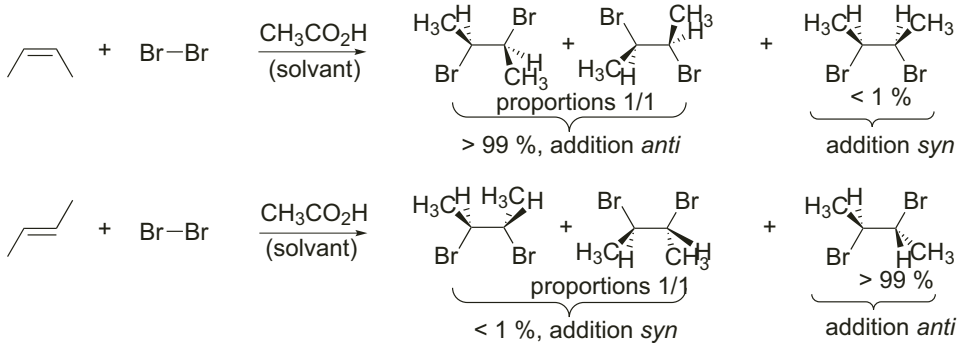


Figure 11.21 – Bromation des but-2-ène

La réaction sur le produit de configuration (*Z*) conduit à la formation préférentielle de deux des stéréoisomères de configuration : **la réaction est stéréosélective**. De plus, la réaction sur le produit de configuration (*E*) conduit à la formation préférentielle d'un autre stéréoisomère de configuration (ici le composé *méso*) : la configuration du

dibromoalcane obtenu dépend de la configuration de l'alcène initial.

La réaction est stéréospécifique en raison d'une addition *anti* des deux atomes d'halogène.

c) Mécanisme

L'analyse des données cinétiques vues en début de paragraphe permet de constater que la réaction est très accélérée en augmentant le degré de substitution de la double liaison, de la même manière que dans les réactions d'hydrohalogénation ou d'hydratation (l'étape cinétiquement déterminante de ces réactions est une étape d'addition électrophile). L'ensemble de ces observations constitue ainsi une indication forte selon laquelle l'étape cinétiquement déterminante de la réaction d'halogénation est une addition électrophile.

L'analyse de la stéréospécificité de la réaction suggère que le mécanisme ne fait pas intervenir d'intermédiaire carbocationique. En effet, un carbocation présente deux faces distinctes sur lesquelles un nucléophile peut s'additionner, ne conduisant qu'à une stéréosélectivité potentielle, mais pas à une stéréospécificité. L'électrophile qui s'additionne correspond formellement à un cation brome Br^+ issu de la rupture hétérolytique de la liaison brome-brome du dibrome (notons que le milieu ne contient pas de cation brome solvaté en tant que tel). L'intermédiaire cyclique obtenu s'appelle un ion **bromonium ponté**. Cet ion peut subir une réaction de **substitution nucléophile** de l'ion bromure. D'un point de vue géométrique, cette réaction ne peut se produire que si l'ion bromure vient créer la nouvelle liaison C-Br exactement en position *anti* de la liaison C-Br qui est rompue (le phénomène analogue à l'inversion de WALDEN dans les réactions de S_N2). L'ion bromonium ponté étant symétrique, l'étape de substitution nucléophile se produit de manière équiprobable sur les deux atomes de carbone du cycle (figure 11.22).

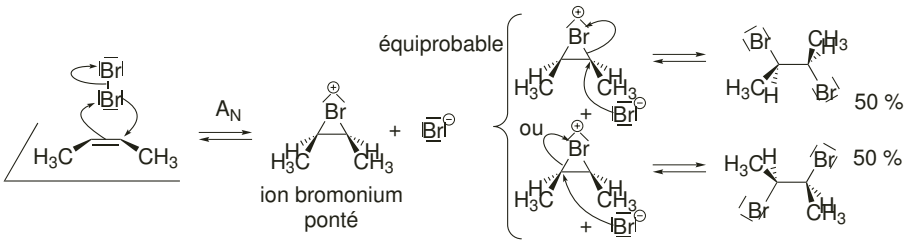


Figure 11.22 – Mécanisme de la bromation du (*Z*)-but-2-ène

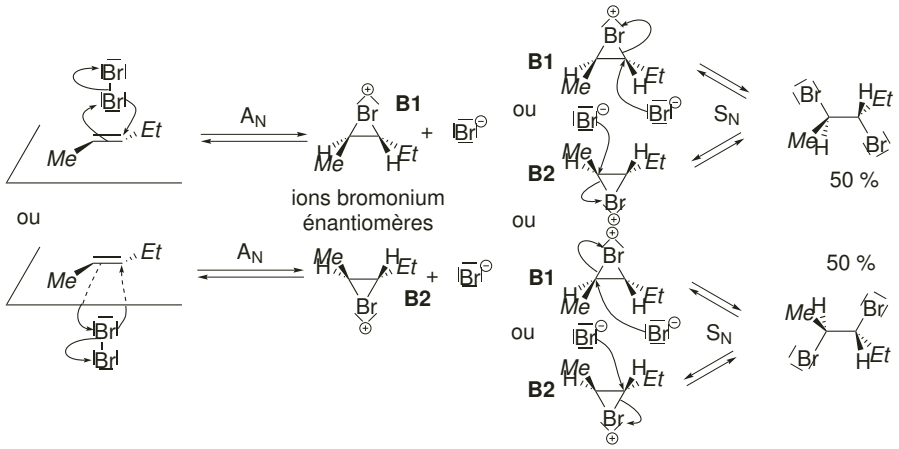
En présence d'un alcène non symétrique, ou d'un alcène symétrique de descripteur stéréochimique *E*, l'addition électrophile du dibrome peut se réaliser sur les deux faces, conduisant à deux ions pontés stéréoisomères l'un de l'autre.

Exercice résolu

Addition du dibrome sur le (E)-pent-2-ène

Proposer un mécanisme rendant compte de toutes les possibilités stéréochimiques lors de l'addition du dibrome sur le (E)-pent-2-ène.

Réponse : deux ions bromonium pontés énantiomères l'un de l'autre peuvent se former, puis deux sites de substitution nucléophile sont possibles pour chacun d'entre eux. Seuls les deux énantiomères résultant d'un addition globale *anti* peuvent se former.



Ensemble des possibilités stéréochimiques lors de l'addition du dibrome sur le (E)-pent-2-ène

En l'absence de toute source de chiralité dans le milieu, les réactifs étant achiraux, la solution ne peut pas avoir d'activité optique. On forme donc un mélange racémique.

Remarque : l'existence de l'ion bromonium ponté à été démontrée en 1969 par la synthèse du sel tribromé de squelette biadamantyl présenté figure 11.23. Le système de type adamantyl, rigide, ne permet pas l'arrivée d'un nucléophile en *anti* de la liaison C-Br. L'ion ainsi formé ne peut donc évoluer vers le produit dibromé, ce qui a permis son isolement.

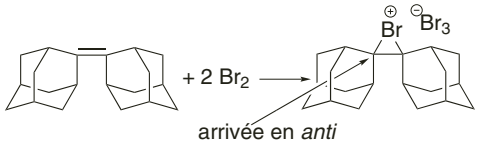


Figure 11.23 – Isolement d'un ion bromonium ponté

3 Hydrobromation radicalaire en chaîne

3.1 Observations expérimentales

Lorsque la réaction d'hydrobromation est réalisée en présence de lumière ou d'un initiateur de radicaux, la régiosélectivité de la réaction est contraire à celle prévue par la règle de MARKOVNIKOV.

Deux exemples sont proposés figure 11.24.

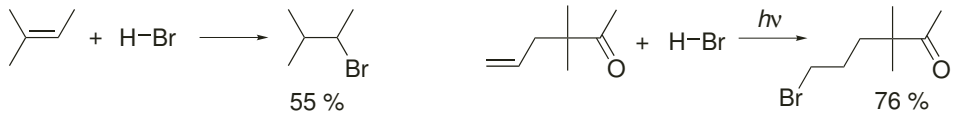


Figure 11.24 – Régiosélectivité contraire à la règle de MARKOVNIKOV

L'effet obtenu a été expliqué par KHARASCH en terme de réaction radicalaire en chaîne.

3.2 Mécanisme radicalaire en chaîne

Le mécanisme élaboré pour cette réaction fait apparaître un atome de brome, espèce possédant sept électrons de valence, donc à caractère radicalaire.

Les études spectroscopiques (résonance paramagnétique électronique) mettent en évidence que, quelle que soit la méthode d'obtention de cette espèce radicalaire, sa concentration en solution n'excède pas 1.10^{-4} mol·L^{-1}. Elle n'apparaît donc que de manière transitoire et est constamment renouvelée suivant une chaîne de réactions.

Le mécanisme complet est constitué :

– d'une ou plusieurs **étapes d'initiation** ;
– de plusieurs **étapes de propagation** ;
– d'une ou plusieurs **étapes de terminaison**.

Bien que certaines étapes soient de nature photochimique, nous conserverons le formalisme de la double flèche pour chacune des étapes à l'échelle microscopique (principe de réversibilité microscopique). Le formalisme de déplacement des électrons célibataires est quant à lui similaire à celui des mouvements de doublets, mais représenté par des flèches à demi-pointe. Les étapes d'initiation peuvent avoir lieu par voie photochimique ou par voie chimique.

La voie chimique utilise un composé pouvant conduire à une **rupture homolytique** par voie thermique d'une liaison de faible énergie (souvent une liaison O-O). Le peroxyde de benzoyle est un réactif souvent utilisé pour réaliser l'étape d'amorçage

de la réaction suivant le processus présenté figure 11.26.

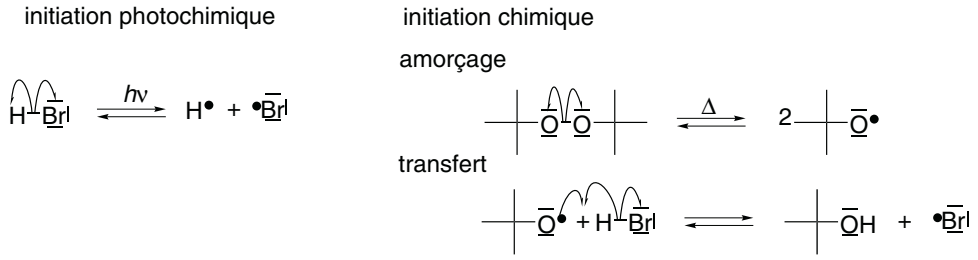


Figure 11.25 – Initiation photochimique ou chimique de l'hydrobromation radicalaire en chaîne

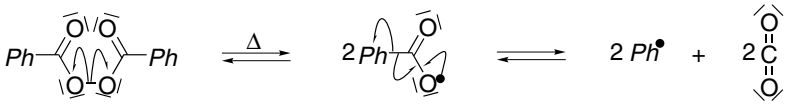


Figure 11.26 – Initiation chimique par le peroxyde de benzoyle

Les étapes de propagation consomment puis régénèrent l'atome de brome, permettant ainsi la propagation de la chaîne (figure 11.27).

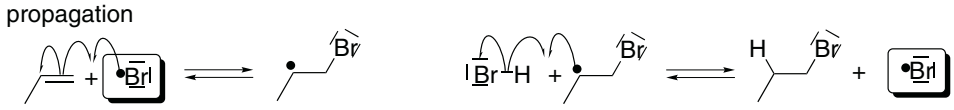


Figure 11.27 – Étapes de propagation de l'hydrobromation radicalaire en chaîne

La première étape de propagation est l'étape cinétiquement déterminante. Deux régiosélectivités sont envisageables lors de ce processus (figure 11.28). Le processus le plus rapide est celui où l'atome de brome s'additionne sur l'atome de carbone le moins encombré : l'origine de la régiosélectivité est stérique. On peut toutefois constater que le radical carboné obtenu le plus vite est aussi le carboradical secondaire face au primaire, c'est-à-dire l'intermédiaire le plus stable (l'ordre de stabilité des carboradicaux est le même que celui des carbocations pour les mêmes raisons orbitalaires).

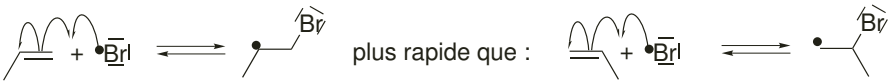


Figure 11.28 – Régiosélectivité de la formation du carboradical

Enfin, la chaîne peut être rompue par des réactions de recombinaisons de radicaux entre eux. Un tel processus, très exothermique, nécessite pour avoir lieu de façon

notable de se faire par un choc trimoléculaire avec une espèce *M* quelconque du milieu qui absorbera l'énergie excédentaire (*M* est qualifié de *partenaire de choc*).

Figure 11.29 – Étape de terminaison

3.3 Stéréosélectivité de la réaction

Dans la plupart des cas, la réaction ne présente qu'une faible stéréosélectivité, en accord avec le mécanisme précédent pour lequel l'addition de l'atome d'hydrogène peut se faire sur une face ou sur l'autre du carboradical (un carboradical est presque plan au niveau du carbone porteur de l'électron célibataire).

4 Quelques notions de base sur les polymères

4.1 Connectivité

Les polymères issus de la polymérisation de dérivés éthyléniques donnent lieu à une diversité d'enchaînement des motifs. Ainsi, le méthacrylate de méthyle, possède deux carbones éthyléniques différents. Les qualificatifs de *tête* et *queue* sont attribués aux atomes de carbone du monomère qui constituent la macromolécule (voir figure 11.30) :

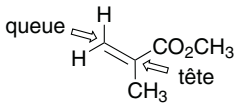


Figure 11.30 – Tête et queue du méthacrylate de méthyle

Cette dissymétrie du monomère peut donner lieu à des enchaînements variés. Un premier type d'enchaînement est constitué par une connexion d'un type unique : chaque tête du monomère est liée à la queue du suivant. Dans ce premier cas, l'enchaînement (et par extension le polymère) est dit régulier (voir figure 11.31) :

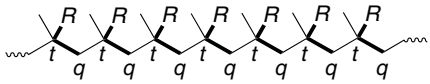


Figure 11.31 – Enchaînements réguliers tête-à-queue dans une macromolécule de PMMA

Une deuxième possibilité est l'existence d'enchaînements tête-à-tête (ou queue-à-queue). Dans ce cas, la macromolécule ne peut contenir ce seul type de connexion entre monomères et doit nécessairement comporter un autre type d'enchaînement,

soit tête-à-queue, soit queue-à-queue (ou tête-à-tête). Dans ce second cas, le polymère est dit irrégulier (voir figure 11.32) :

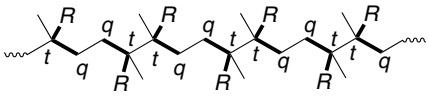
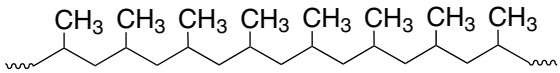


Figure 11.32 – Alternance d'enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue dans une macromolécule de PMMA

La régularité de la chaîne a une incidence directe sur les propriétés physico-chimiques du polymère.

4.2 Géométrie

Les chaînes des macromolécules peuvent donner lieu à différents types de *stéréorégularité*, appelée aussi **tacticité**. Considérons le polypropylène régulier (enchaînement tête-à-queue seulement) suivant :



Du point de vue stéréochimique, la chaîne carbonée étant disposée en extension (dans le plan de la feuille), différentes possibilités de positionnements relatifs des groupes méthyle existent :

a) une disposition aléatoire des groupes méthyle en avant ou en arrière du plan défini par la chaîne ; cette disposition représentée figure 11.33 est appelée **atactique**.

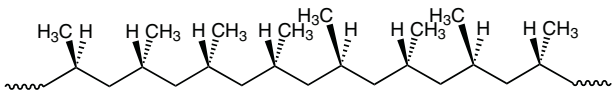


Figure 11.33 – Polypropylène atactique

b) une disposition régulière des groupes méthyle du même côté du plan défini par la chaîne ; cette disposition représentée figure 11.34 est appelée **isotactique**.

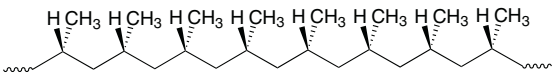


Figure 11.34 – Polypropylène isotactique

c) une disposition alternée des groupes méthyle de part et d'autre du plan défini par

la chaîne ; cette disposition représentée figure 11.35 est appelée **syndiotactique**.

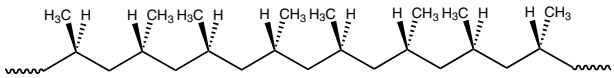


Figure 11.35 – Polypropylène syndiotactique

La stéréorégularité est définie ici pour l'ensemble de la chaîne du polymère. Dans les faits, la stéréorégularité n'est pas une propriété de l'ensemble de la chaîne mais pour des blocs constitués de quelques motifs. Pratiquement, le taux d'isotacticité est défini comme la proportion de triades (trois motifs) formées d'unités de même configuration (*R* ou *S*). Un polymère considéré comme isotactique est constitué d'une succession de triades de même configuration.

5 Synthèse de polymères

5.1 Mécanisme de la polymérisation anionique en chaîne

Les réactions de polymérisation en chaîne font intervenir les étapes d'amorçage, de propagation, et de terminaison, décrites par la suite.

a) Étape d'amorçage

L'étape d'amorçage nécessite un nucléophile (chargé négativement ou non) capable de s'additionner sur une double liaison carbone-carbone. Un très grand nombre d'espèces sont employées comme amorceur : les ions amidures (NH_2^-), les ions alcoolates (R–O^-), les amines, les alkyllithiens (comme le *n*-butyllithium, C_4H_9-Li). L'amorceur est choisi en fonction de la réactivité du monomère vis-à-vis de l'addition nucléophile. Lorsque le substituant est faiblement électroattracteur (comme dans le styrène), l'amorceur doit être un nucléophile puissant comme un alkyllithien. Lorsque le substituant est fortement électroattracteur (comme dans l'acrylonitrile ou l'acrylate de méthyle), l'amorceur peut être un nucléophile plus faible comme l'ion alcoolate. L'amorceur s'additionne sur la double liaison pour donner un carbanion (voir figure 11.36) :

Figure 11.36 – Amorçage d'une polymérisation anionique

Deux carbanions régioisomères peuvent être obtenus (figure 11.37). L'un d'eux est formé le plus vite pour deux raisons :

– l'amorceur réagit le plus vite sur le site le moins encombré de la double liaison ;

– un des régioisomères fait apparaître une stabilisation par conjugaison (effet mésomère).

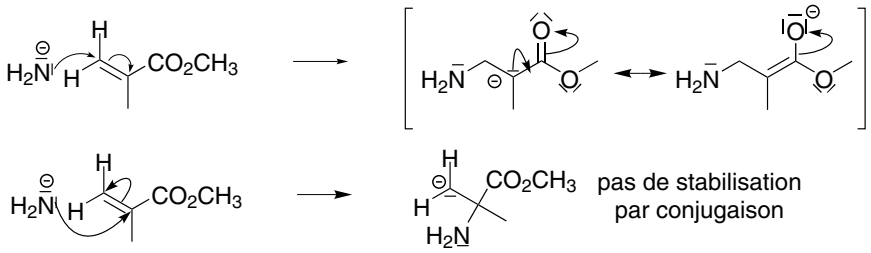


Figure 11.37 – Régiosélectivité de l'étape d'amorçage.

Un autre type d'amorçage fait intervenir un transfert électronique, l'amorceur le plus employé est le radical-anion du naphtalène, préparé par action du sodium sur le naphtalène. Avec le méthacrylate de méthyle, ce radical-anion réagit par un transfert monoélectronique sur la double liaison, il se forme le radical-anion du méthacrylate de méthyle qui se dimérise pour donner un dianion à partir duquel la polymérisation se produit aux deux extrémités du dianion (voir figure 11.38) :

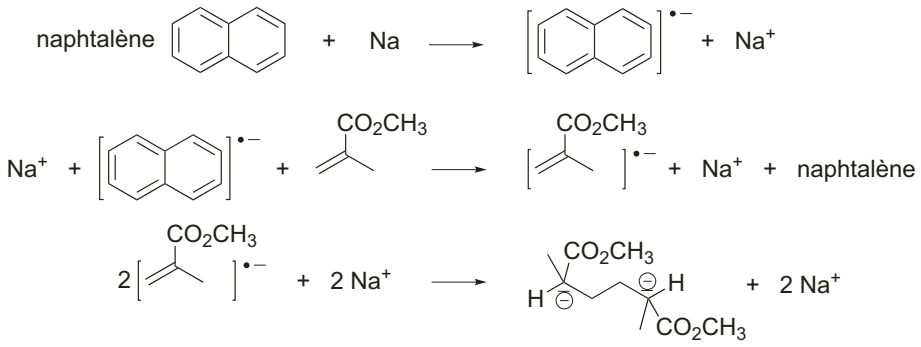


Figure 11.38 – Amorçage de la polymérisation du méthacrylate de méthyle avec le naphtalène-sodium

L'efficacité de l'amorceur dans les polymérisations anioniques est très proche de 1 ; d'autre part, à la différence de l'amorçage en polymérisation radicalaire, la totalité de l'amorceur est consommé dès le début de la réaction pour former les centres actifs. Compte tenu de la présence d'ions, la réaction de polymérisation est réalisée le plus souvent en solution (des hydrocarbures dans l'industrie).

b) Étape de propagation

La propagation suit le schéma connu d'additions successives du carbanion du centre actif sur la double liaison d'un monomère (voir figure 11.39) :

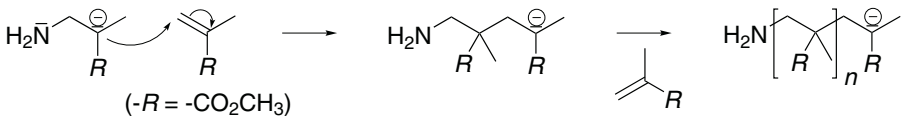


Figure 11.39 – Réaction de propagation en polymérisation anionique du styrène

c) Étape de terminaison

En polymérisation anionique, la principale réaction de terminaison est la protonation du carbanion (voir figure 11.40), la terminaison par combinaison est très rare.

Figure 11.40 – Réaction de terminaison en polymérisation anionique du styrène

Cette protonation peut être provoquée par l'eau ou un donneur de proton (un alcool) ajouté dans le milieu pour contrôler la longueur des chaînes. Le dioxygène ou le dioxyde de carbone qui réagissent avec les carbanions (voir le chapitre *Composés organométalliques* dans le livre de première année PCSI) sont également capables de conduire à des terminaisons.

On retrouve ici un aspect important de la manipulation des carbanions : la nécessité de travailler en l'absence d'eau ou de tout autre donneur de proton (alcool par exemple) afin d'éviter la destruction du carbanion. Les polymérisations anioniques sont effectuées en atmosphère inerte et dans un appareillage soigneusement séché puisque toute trace d'eau peut provoquer la terminaison.

5.2 Aspects cinétique et stéréochimique des polymérisations anioniques

La cinétique des polymérisations anioniques dépend fortement de la nature du solvant et du contre-ion employés. En règle générale, tout facteur qui tend à dissocier le centre actif anionique du contre-ion accélère les réactions de polymérisations anioniques. Le tableau 11.41 montre l'influence du solvant, le tableau 11.42 celle du contre-ion sur la vitesse de polymérisation.

Un solvant dissociant comme le THF (qui solvate le cation et le sépare de l'anion) rend le centre actif plus réactif vis-à-vis de la réaction de polymérisation, un solvant de faible polarité qui favorise l'association entre le cation et l'anion (benzène) tend à diminuer la vitesse de la polymérisation.

Solvant	Constante diélectrique du solvant	$k_{app}/L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s{-}1$
Benzène	2,2	2
Dioxanne	2,2	5
Tétrahydrofurane	7,6	550

Figure 11.41 – Influence du solvant sur la constante de vitesse de polymérisation anionique du styrène

Le tableau 11.42 montre que plus le cation est petit (cation lithium), plus la vitesse de polymérisation est faible en raison de la forte association cation-anion qui atténue la réactivité du centre actif anionique.

À l'inverse l'emploi d'un cation faiblement associé comme le césium (gros ion) rend le centre actif plus réactif vis-à-vis de la réaction de polymérisation.

Cation	$k_p/L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
Li^+	0,94
Na^+	3,4
K^+	19,8
Rb^+	21,5
Cs^+	24,5

Figure 11.42 – Constante de vitesse de propagation pour la polymérisation anionique du styrène

Lorsque les polymérisations anioniques sont réalisées dans des solvants de forte constante diélectrique (solvants fortement dissociants), les centres actifs sont sous forme d'ions libres et la stéréosélectivité est semblable à celle des polymérisations radicalaires en chaîne : le polymère obtenu est atactique avec une tendance à la syndiotacticité qui augmente avec une diminution de la température. Dans les solvants de faible constante diélectrique (peu dissociants), les anions des centres actifs sont fortement associés avec un contre-ion, lequel est à l'origine d'une coordination entre le centre actif et le monomère, préalablement à l'étape d'addition du centre actif sur la double liaison carbone-carbone.

Ce contrôle géométrique de l'approche par une coordination est dans certaines polymérisation d'une très grande efficacité et conduit par une réaction stéréospécifique à la formation de polymères isotactiques. Ainsi le méthacrylate de méthyle produit un polymère isotactique par amorçage avec le *n*-butyllithium à -78 °C dans le toluène.

5.3 Aspect thermodynamique de la polymérisation en chaîne

Qu'il s'agisse d'une réaction par étapes ou d'une réaction en chaîne, les réactions de polymérisation sont des équilibres. Dans le cas des réactions en chaîne, l'équation de la réaction d'addition d'un monomère (M) sur un polymère en croissance (PM_n^*) pour donner une chaîne allongée d'une unité ($PM_{(n+1)}^*$) est :

$$PM_n^* \quad + \quad M \qquad = \qquad PM_{(n+1)}^*$$

À l'équilibre thermodynamique, on a $\Delta_r G = 0$, soit :

$$\Delta G = \Delta_r G^\circ + RT \ln K_T^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ + RT \ln K_T^\circ = 0$$

Les $\Delta_r X^\circ$ désignent les grandeurs standard de réaction correspondant au passage de la molécule monomère dans l'état de référence (gaz, liquide pur ou solution unimolaire) à l'unité monomère constitutive de la chaîne polymère dans le nouvel état de référence (solide, liquide pur ou solution unimolaire). La constante standard de l'équilibre vaut :

$$K_T^\circ = \frac{[PM_{(n+1)}^*]}{[PM_n^*][M]}$$

On considère en première approximation que les concentrations des chaînes en croissance sont très voisines, ce qui permet de poser :

$$[PM_{(n+1)}^*] = [PM_n^*]$$

La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$K_T^\circ = \frac{1}{[M]_{\text{eq}}}$$

et la condition d'équilibre s'écrit :

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln \frac{1}{[M]_{\text{eq}}} \qquad \text{soit :} \qquad \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = RT \ln [M]_{\text{eq}}$$

La température d'équilibre, appelée température-plafond (T_{pl}) est alors donnée par :

$$T_{\text{pl}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ + R \ln [M]_{\text{eq}}}$$

Quelques valeurs d'enthalpie et d'entropie de polymérisation ainsi que les températures-plafonds sont indiquées dans le tableau 11.43 :

Monomère	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{pl}/°\text{C}$
Éthylène	-93	-155	610
Méthacrylate de méthyle	-56	-117	198
Styrène	-73	-104	395
Tétrafluoroéthylène	-163	-112	1100
Buta-1,3-diène	-73	-89	585
2-Méthylbuta-1,3-diène	-75	-101	466

Figure 11.43 – Enthalpies, entropies de polymérisation (à 25 °C) et températures-plafonds pour quelques monomères

La température-plafond correspond à la température limite au-delà de laquelle la polymérisation est défavorisée au profit de la dépolymérisation pour une concentration donnée en monomère. Les enthalpie et entropie de réaction déterminent la faisabilité de la polymérisation et se rapportent à une étape particulière du processus de polymérisation, l'étape de propagation.

Pour qu'une réaction de polymérisation soit favorisée thermodynamiquement, l'enthalpie libre standard de l'étape de propagation doit être négative. Celle-ci comporte une contribution enthalpique et une contribution entropique. Le terme enthalpique est toujours favorable : de -50 à $-170\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la réaction de polymérisation et il est toujours négatif puisque la polymérisation est une réaction au cours de laquelle une double liaison carbone-carbone ($< E_D > \approx 590\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est remplacée par deux liaisons simples carbone-carbone ($< E_D > \approx 330\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par liaison). Le terme entropique de la réaction de polymérisation est très négatif puisque le passage du monomère de sa phase dans la chaîne du polymère correspond à une diminution importante du nombre de degrés de liberté de l'espèce, ce terme entropique est ainsi très défavorable à la réaction de polymérisation.

EXERCICES

11.1 Bromation et stéréosélectivité (★)

1. Cas classique

1.a. On traite du (Z)-pent-2-ène par du dibrome. Représenter en projection de CRAM les produits **A** et **B** obtenus. Donner leurs descripteurs stéréochimiques. Quelle est la relation de stéréochimie qui les lie ?

1.b. On traite du (E)-pent-2-ène par du dibrome. Représenter en projection de CRAM les produits **C** et **D** obtenus. Donner leurs descripteurs stéréochimiques. Quelle est

la relation de stéréochimie qui les lie ? Quelle est la relation de stéréochimie qui lie (**A** et **B**) avec (**C** et **D**).

2. Cas dégénéré

2.a. On traite du (Z)-but-2-ène par du dibrome. Représenter en projection de CRAM les produits **E** et **F** obtenus. Donner leurs descripteurs stéréochimiques. Quelle est la relation de stéréochimie qui les lie ?

2.b. On traite du (E)-but-2-ène par du dibrome. Représenter en projection de CRAM le ou les produits obtenus. Analyser leur caractère chiral ou achiral. Quelle est la relation de stéréochimie qui le(s) lie avec **E** et **F** ?

11.2 Choix du solvant lors d'une addition électrophile (★)

1. Donner le mécanisme de la réaction du dichlore sur l'hex-1-ène, réalisée dans le dichlorométhane.

2. Interpréter en terme mécanistique le résultat expérimental de la réaction présentée figure 11.44 conduite dans le méthanol.

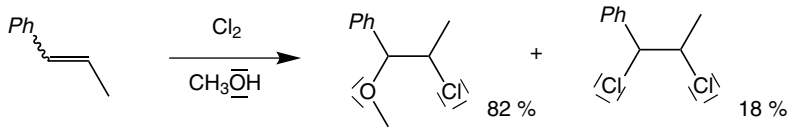


Figure 11.44 – Réaction d'addition électrophile sur un alcène

Remarque : le symbole ∿∿ signifie que la configuration de la double liaison n'est pas précisée.

11.3 Formation d'un sulfate d'alkyle (★★)

1. La réaction d'hydratation des alcènes peut être menée en deux temps : tout d'abord l'addition d'acide sulfurique, puis réaction avec l'eau. La réaction est réalisée par de l'acide sulfurique dont les atomes d'oxygène sont marqués isotopiquement (oxygène 18, noté O^*). On observe le résultat présenté figure 11.45. On peut isoler après l'addition d'acide sulfurique un intermédiaire stable de formule brute $C_3H_8O_4S$.

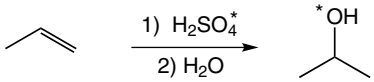


Figure 11.45 – Réaction d'hydratation d'un alcène

Interpréter la réaction d'hydratation par la détermination de son mécanisme.

11.4 Iodolactonisation (★★)

Proposer un mécanisme réactionel pour la transformation figure 11.46. Expliquer en particulier la configuration du produit obtenu.

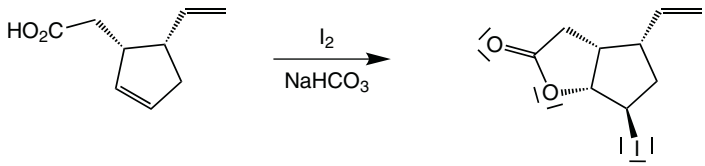
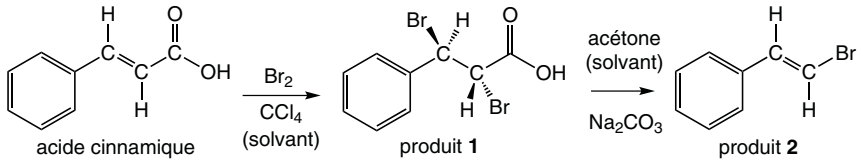


Figure 11.46 – Réaction de iodolactonisation d'un alcène

11.5 Le jasmin synthétique (d'après Mines-Ponts, PSI 2007) (★)

Le jasmin est présent dans de nombreux parfums. Dans la plupart des cas, plutôt que le composé naturel, c'est le composé synthétique qu'on utilise. Nous allons nous intéresser à sa préparation à partir de l'acide cinnamique, en deux étapes successives représentées figure 11.47.



acide cinnamique — produit **1** — produit **2**

Figure 11.47 – Préparation du jasmin synthétique

1. Première étape : addition du dibrome

1.a. Donner le descripteur stéréochimique des atomes de carbone asymétriques de l'isomère du produit **1** représenté ci-dessus. La réponse devra être justifiée.

1.b. Proposer, en le justifiant, un mécanisme pour la réaction d'addition, sachant que le composé **1** est en fait obtenu sous forme racémique (un seul énantiomère est représenté).

2. Seconde étape : élimination Au cours de la transformation donnant le produit **2**, on observe un dégagement gazeux.

2.a. De quel(s) gaz s'agit-il ? Ajuster l'équation de réaction correspondante. Seul ce stéréoisomère du 1-bromo-2-phényléthène (encore appelé β-bromostyrène est odorant.

2.b. Représenter le stéréoisomère non odorant et donner son descripteur stéréochimique.

2.c. Pourquoi était-il inutile de séparer les deux énantiomères du produit **1** pour obtenir le jasmin artificiel ?

Corrigés des exercices du chapitre 2

2.1 Influence de la température et de la pression sur le potentiel chimique

1. Pour un corps pur B, la dépendance du potentiel chimique μ^* avec la température et la pression est donnée par les deux relations différentielles :

$$\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p}\right)_T = V_{\mathrm{m}} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T}\right)_p = -S_{\mathrm{m}}$$

avec V_{m} volume molaire du corps pur et S_{m} entropie molaire du corps pur.

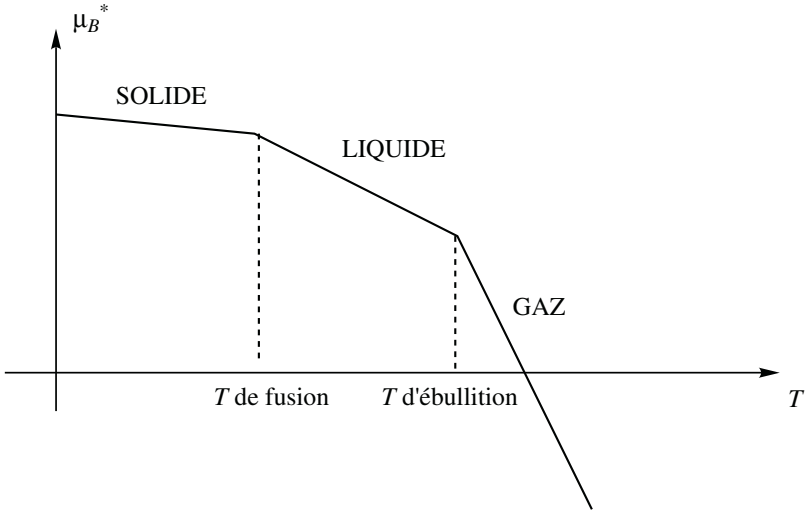
2. Le potentiel chimique du corps pur B étant une fonction des seules variables T et p :

$$\mathrm{d}\mu_B^*(T,p) = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}T = V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p - S_{\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

Par conséquent, pour accéder à la différence demandée, il est nécessaire de choisir un chemin d'intégration qui passe de l'état initial à l'état final. Choisissons d'abord une transformation isobare à p° qui fait passer la température de T_0 à T, puis une transformation isotherme à T qui fait passer la pression de p° à p :

$$\mu_B^*(T,p) - \mu_B^*(T_0,p^\circ) = -\int_{T_0}^{T} S_{\mathrm{m}}(T',p^\circ)\mathrm{d}T' + \int_{p^\circ}^{p} V_{\mathrm{m}}(T,p')\mathrm{d}p'.$$

3. La pression est désormais constante, nous avons l'évolution représentée figure ci-dessous pour le potentiel chimique du constituant B pur. Cette figure représente l'évolution du potentiel chimique avec la température dans le cas où l'entropie molaire absolue standard est une grandeur indépendante de la température.



Évolution du potentiel chimique du corps pur avec la température

2.2 Fugacité d'un gaz réel

1. On considère la compression isotherme du gaz entre une pression p_i et une pression p. L'expression différentielle de $\mathrm{d}\mu^*$ selon $\mathrm{d}\mu^* = V_\mathrm{m}\mathrm{d}p - S_\mathrm{m}\mathrm{d}T$ se limite alors à $\mathrm{d}\mu^* = V_\mathrm{m}\mathrm{d}p$ avec V_m volume molaire du gaz réel pur. Nous avons alors :

$$\mu^*(p,T) - \mu^*(p_\mathrm{i},T) = RT\ln\left(\frac{f(p,T)}{f(p_\mathrm{i},T)}\right) = \int_{p_\mathrm{i}}^{p} V_\mathrm{m}\mathrm{d}p.$$

Si le gaz était parfait, nous aurions :

$$\mu^*(p,T) - \mu^*(p_\mathrm{i},T) = RT\ln\left(\frac{p}{p_\mathrm{i}}\right) = \int_{p_\mathrm{i}}^{p} \frac{RT}{p}\mathrm{d}p.$$

En soustrayant les deux équations il vient :

$$RT\ln\left(\frac{f(p,T).p_\mathrm{i}}{p.f(p_\mathrm{i},T)}\right) = \int_{p_\mathrm{i}}^{p}\left(V_\mathrm{m} - \frac{RT}{p}\right)\mathrm{d}p.$$

Si p_i tend vers zéro, $f(p_\mathrm{i},T)$ tend vers p_i et $f(p_\mathrm{i},T)/p_\mathrm{i}$ tend vers un. Alors :

$$RT\ln\left(\frac{f(p,T)}{p}\right) = \int_{p_i}^{p}\left(V_\mathrm{m} - \frac{RT}{p}\right)\mathrm{d}p$$

et comme :

$$Z(p,T) = \frac{pV_\mathrm{m}}{RT}$$

nous avons effectivement :

$$f = p\exp\int_0^p \frac{(Z(p,T)-1)}{p}\mathrm{d}p.$$

2. Remplaçons Z par son expression dans l'intégrale précédente :

$$\begin{aligned} f &= p\exp\left[\int_0^p \frac{9}{128}\left(\frac{T_c}{p_cT}\right)\left[1-6\left(\frac{T_c}{T}\right)^2\right]\mathrm{d}p\right] \\ &= p\exp\left[\frac{9}{128}\left(\frac{T_c}{p_cT}\right)\left(1-6\left(\frac{T_c}{T}\right)^2\right)p\right]. \end{aligned}$$

Nous retrouvons bien que la fugacité se confond à la pression lorsque p tend vers zéro.

3. Un cas particulier est distingué ici, si :

$$1-6\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 = 0,$$

nous avons toujours $f = p$, ce qui conduit au résultat $T = T_c\sqrt{6} = 745{,}1$ K.

2.3 Gaz réel : utilisation d'une équation d'état

L'équation d'état proposée permet d'écrire la relation :

$$pV_{\mathrm{m}}^2 - RTV_{\mathrm{m}} + a = 0.$$

Cette équation permet d'écrire :

$$V_{\mathrm{m}} = \frac{RT \pm \sqrt{R^2T^2 - 4ap}}{2p}$$

dont la seule solution physiquement acceptable est :

$$V_{\mathrm{m}} = \frac{RT + \sqrt{R^2T^2 - 4ap}}{2p}$$

(nous devons retrouver qu'à faible pression, $p \approx 0$, le volume molaire d'un gaz réel se confond avec le volume molaire du gaz parfait $V_{\mathrm{m}} = \dfrac{RT}{p}$). Dans ces conditions :

$$Z(p,T) = \frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{4ap}{R^2T^2}}\right).$$

Une faible déviation par rapport au modèle du gaz parfait autorise un développement limité car $\dfrac{4ap}{R^2T^2}$ a toutes les chances d'être faible par rapport à 1. Alors :

$$\sqrt{1 - \frac{4ap}{R^2T^2}} \approx 1 - \frac{2ap}{R^2T^2} \qquad \text{et donc :} \qquad Z(p,T) \approx 1 - \frac{ap}{R^2T^2}.$$

La fugacité s'exprime alors par :

$$f = p\exp\left[\int_0^p \frac{(Z(p,T)-1)}{p}\mathrm{d}p\right] = p\exp\left[\int_0^p -\frac{a}{R^2T^2}\mathrm{d}p\right] = p\exp\left(-\frac{ap}{R^2T^2}\right).$$

2.4 Variation du potentiel chimique d'un gaz parfait

1. L'expression différentielle du potentiel chimique μ^* conduit à la relation :

$$\mathrm{d}\mu^* = -S_{\mathrm{m}}\mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p.$$

À l'occasion d'une détente isotherme nous avons :

$$\mathrm{d}\mu^* = V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p = RT\frac{\mathrm{d}p}{p}.$$

Par intégration entre la pression initiale p_{i} et la pression finale p_{f} il vient :

$$\Delta\mu^* = RT\ln\left(\frac{p_{\mathrm{f}}}{p_{\mathrm{i}}}\right) = RT\ln\left(\frac{V_{\mathrm{i}}}{V_{\mathrm{f}}}\right) = RT\ln 0,5 = -1716\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}.$$

2. Une détente adiabatique réversible est une détente isentropique ; pour le gaz parfait la relation (de LAPLACE) $pV_m^{\gamma} = A$ (constante) est vérifiée. Nous avons dans ces conditions :

$$\mathrm{d}\mu^* = -S_m \mathrm{d}T + V_m \mathrm{d}p = -S_m \mathrm{d}T - \gamma A V_m^{-\gamma} \mathrm{d}V_m.$$

Par intégration entre l'état initial et l'état final il vient :

$$\Delta\mu^* = -S_m (T_f - T_i) - A \frac{\gamma}{1-\gamma} \left(V_{m,f}^{-\gamma+1} - V_{m,i}^{-\gamma+1} \right)$$

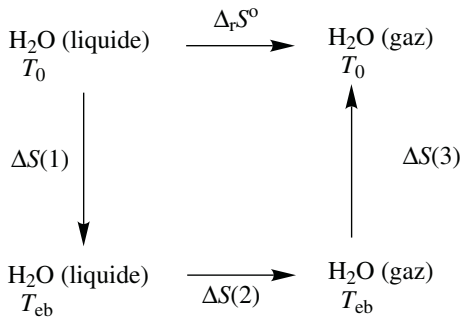
d'où :

$$\Delta\mu^* = -S_m (T_f - T_i) + \frac{\gamma}{1-\gamma} (p_f V_{m,f} - p_i V_{m,i}) = \left(\frac{R\gamma}{\gamma - 1} - S_m \right) (T_f - T_i).$$

Par ailleurs nous pouvons calculer la température T_f par la relation $T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$ et donc $T_f = T_i (0,5)^{\gamma-1}$. Une *application numérique* conduit au résultat final $\Delta\mu^* = 11{,}7$ kJ·mol^{-1}.

2.5 Entropie molaire absolue de l'eau gaz à T = 298 K sous p = 1 bar

1. Les données thermodynamiques, en particulier le fait de disposer des capacités thermiques à pression constante et de l'enthalpie de vaporisation à $T = 100$ °C invitent à effectuer un cycle où la pression totale est fixée et où une unité de quantité de matière (une mole) est vaporisée de façon fictive à $T = 298$ K sous $p = 1$ bar en trois transformations :
– étape (1) : le liquide est porté de la température $T_0 = 298$ K à la température $T_{eb} = 373$ K ;
– étape (2) : le liquide est vaporisé à sous $p = 1$ bar à $T = 373$ K ;
– étape (3) : le gaz est refroidit de la température T_{eb} à la température T_0.



Cycle thermodynamique permettant le calcul de l'entropie molaire absolue de l'eau gaz sous $p = 1$ bar et $T = 298$ K

Nous avons, en utilisant le fait que l'entropie est une fonction d'état :

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\mathrm{H_2O,\ gaz}) - S_m^\circ(\mathrm{H_2O,\ liquide}) = \Delta S(1) + \Delta S(2) + \Delta S(3).$$

Pour les trois étapes (1), (2) et (3), les variations d'entropie valent respectivement :

$$\Delta S(1) = \int_{T_0}^{T_{eb}} \frac{C_{p,m}^\circ(\mathrm{H_2O,\ liquide})}{T} \mathrm{d}T$$

$$\Delta S(2) = \frac{L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})}{T_{\text{eb}}}$$

$$\Delta S(3) = \int_{T_{\text{eb}}}^{T_0} \frac{C^\circ_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O, gaz})}{T}\text{d}T.$$

Ainsi, il est possible d'évaluer l'entropie molaire absolue standard de l'eau gaz à $T = 298$ K selon :

$$S^\circ_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O, gaz}) = S^\circ_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O, liquide}) + \Delta S(1) + \Delta S(2) + \Delta S(3).$$

Applications numériques :

$$\Delta S(1) = \int_{T_0}^{T_{\text{eb}}} \frac{75,5}{T}\text{d}T = 75,5.\ln\left(\frac{373}{298}\right) = 16,9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S(2) = \frac{40400}{373} = 108,3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta S(3) &= \int_{T_{\text{eb}}}^{T_0} \frac{30,38 + 9,62.10^{-3}.T + 1,18.10^{-6}.T^2}{T}\text{d}T \\ &= 30,38 \times \ln\left(\frac{298}{373}\right) + 9,62.10^{-3} \times (298 - 373) + \frac{1,18.10^{-6}}{2} \times (298^2 - 373^2) \\ &= -7,6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$S^\circ_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O, gaz}) = 69,9 + 16,9 + 108,3 - 7,6 = 187,5\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

soit une valeur très proche de la valeur lue dans la littérature.

2. Pour s'approcher de la valeur annoncée dans la littérature, il faudrait disposer de données plus fines sur la capacité thermique de l'eau liquide entre $T = 298$ K et $T = 373$ K afin d'améliorer l'estimation de $\Delta S(3)$.

2.6 Entropie molaire absolue du méthanol gaz à T = 298 K sous p = 1 bar

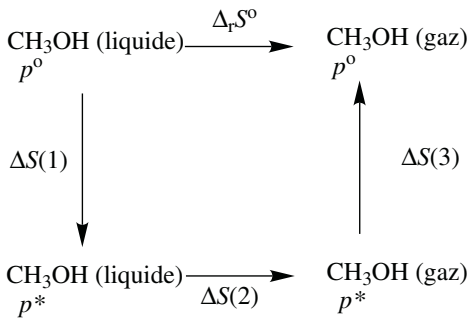
Dans cet exercice, les données invitent à construire un cycle isotherme à $T = T_0 = 298$ K qui représente une succession de transformations permettant de passer, à $T = 298$ K et sous $p = 1$ bar, du méthanol liquide au méthanol gazeux. Ce cycle est constitué d'une détente isotherme du liquide de la pression $p^\circ = 1$ bar à la pression de vapeur saturante du méthanol $p^*(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,165$ bar (étape (1)), puis de la vaporisation (étape (2)) et enfin de la compression isotherme du gaz supposé se comporter comme un gaz parfait (étape (3)).

1. On néglige dans cette partie l'influence de la pression sur l'entropie de la phase condensée. Cela revient à poser :

$$\Delta S(1) \approx 0.$$

Pour l'étape (2), l'entropie de vaporisation est directement liée à l'enthalpie de vaporisation par :

$$\Delta S(2) = \frac{L_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{OH})}{T_0}.$$



Cycle thermodynamique permettant le calcul de l'entropie molaire absolue du méthanol gaz sous $p = 1$ bar et $T = 298$ K

Pour l'étape (3), on emprunte un chemin réversible qui assure la compression isotherme d'un gaz parfait pour lequel $\mathrm{d}U = 0$ (première loi de JOULE) et donc :

$$\delta Q_{\text{rev}} = -\delta W_{\text{rev}} = p\mathrm{d}V$$

soit en utilisant l'équation des gaz parfaits et en tenant compte de la température constante :

$$V = \frac{RT}{p} \qquad \text{soit} \qquad \mathrm{d}V = -\frac{RT}{p^2}\mathrm{d}p$$

soit pour l'entropie :

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = -\frac{R}{p}\mathrm{d}p$$

ce qui donne après intégration :

$$\Delta S(3) = -R.\ln\left(\frac{p_{\text{f}}}{p_{\text{i}}}\right).$$

L'entropie molaire absolue du méthanol gazeux est donc :

$$S^{\circ}_{\text{m}}(\text{CH}_3\text{OH, gaz}) = S^{\circ}_{\text{m}}(\text{CH}_3\text{OH, liquide}) + \Delta S(2) + \Delta S(3)$$

Applications numériques :

$$\Delta S(2) = \frac{37390}{298} = 125{,}5\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S(2) = -8{,}314.\ln(0{,}169) = 14{,}8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S^{\circ}_{\text{m}}(\text{CH}_3\text{OH, gaz}) = 126{,}8 + 125{,}5 + 14{,}8 = 267{,}1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

2. En tenant compte de la compressibilité du liquide, il faut calculer de façon plus précise la variation d'entropie associée à l'étape (2). La différentielle de l'entropie en variable (T, p) s'écrit :

$$\mathrm{d}S = \frac{C_{p,\text{m}}}{T}\mathrm{d}T + \frac{\lambda}{T}\mathrm{d}p$$

et en revenant à la différentielle de l'enthalpie :

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \qquad \text{et} \qquad \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

soit :

$$\mathrm{d}H = C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + (V+\lambda)\mathrm{d}p.$$

L'entropie et l'enthalpie sont des fonctions d'état : les dérivées croisées sont égales et donc :

$$\left(\frac{\partial C_{p,\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial (V+\lambda)}{\partial T}\right)_p \qquad \text{pour l'enthalpie}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}\right)\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\lambda}{T}\right)\right)_p \qquad \text{pour l'entropie.}$$

En développant les deux expressions, en multipliant la seconde par T, nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial (V+\lambda)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_p - \frac{\lambda}{T}$$

ce qui conduit à :

$$\lambda = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Ainsi, en introduisant le coefficient de dilatation isobare α :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \text{et} \qquad \lambda = -\alpha V T$$

et donc :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\alpha V.$$

Cette relation permet d'établir la variation d'entropie $\Delta S(1)$:

$$\Delta S(1) = -\alpha V_{\mathrm{m}}.(p_{\mathrm{f}} - p_{\mathrm{i}})$$

où V_{m} est le volume molaire du méthanol, supposé constant. *Application numérique* :

$$\Delta S(1) = -1,182.10^{-3}.40,73.1.10^{-6}.(0,169-1).10^5 = 4,0.10^{-3}\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$$

soit une correction négligeable devant les deux autres termes. L'approximation qui négligeait la variation d'entropie due à la variation de pression s'exerçant sur le liquide est justifiée.

Corrigés des exercices du chapitre 3

3.1 Carbone diamant et carbone graphite

1. Le volume molaire du corps pur est le volume occupé par une mole de ce corps pur (12 g de carbone ici). Nous avons donc la relation $V_{\mathrm{m}} = \dfrac{M_{\mathrm{C}}}{\rho}$.

Une *application numérique* conduit aux résultats :

$$V_{\mathrm{m}}\,(\text{C graphite}) = 5{,}3.10^{-6}\ \mathrm{m^3{\cdot}mol^{-1}} \quad \text{et} \quad V_{\mathrm{m}}\,(\text{C diamant}) = 3{,}4.10^{-6}\ \mathrm{m^3{\cdot}mol^{-1}}.$$

2. La transformation

$$\text{C (graphite)} \qquad = \qquad \text{C(diamant)}$$

se fait spontanément de gauche à droite à condition d'avoir :

$$\mu^*_{\text{C, graphite}} > \mu^*_{\text{C, diamant}}.$$

Or le corps pur vérifie la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_{\mathrm{m}}$$

et par conséquent :

$$\mu^*(T,p) - \mu^{*,\circ}(T,p^\circ) = V_{\mathrm{m}}\,(p - p^\circ)$$

en supposant que la pression n'influe pas sur le volume molaire du corps pur solide considéré. À la pression p, l'inégalité :

$$\mu^*_{\text{C, graphite}} > \mu^*_{\text{C, diamant}}$$

est traduite par :

$$\mu^{*,\circ}_{\text{C, graphite}} + V_{\text{m,graphite}}\,(p - p^\circ) > \mu^{*,\circ}_{\text{C, diamant}} + V_{\text{m,diamant}}\,(p - p^\circ)$$

qui conduit à l'inégalité :

$$p > p^\circ + \frac{\mu^{*,\circ}_{\text{C, diamant}} - \mu^{*,\circ}_{\text{C, graphite}}}{V_{\text{m, graphite}} - V_{\text{m, diamant}}}.$$

Par ailleurs les potentiels chimiques $\mu^{*,\circ}_{\text{C, graphite}}$ et $\mu^{*,\circ}_{\text{C, diamant}}$ sont calculés en considérant pour le corps pur :

$$\mu^{*,\circ} = G^\circ_{\mathrm{m}} = H^\circ_{\mathrm{m}} - TS^\circ_{\mathrm{m}}.$$

D'après les données du texte, nous pouvons estimer :

$$\mu^{*,\circ}_{\text{C,diamant}} - \mu^{*,\circ}_{\text{C, graphite}} = 1{,}9.10^3 - 298 \times (2{,}4 - 5{,}7) = 2883\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$$

et nous obtenons la condition d'évolution souhaitée sous la forme :

$$p > 15.10^8 \mathrm{Pa} = 15\,000\ \text{bar}.$$

3.2 Équilibre liquide/vapeur de l'acide nitrique

1. Appliquons la relation de CLAPEYRON pour l'équilibre :

$$HNO_3(liq) \quad = \quad HNO_3(g).$$

Nous avons :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{T\left(V_m^g - V_m^{liq}\right)}$$

avec V_m^g et V_m^{liq} volumes molaires de la phase gazeuse et de la phase liquide. En faisant l'hypothèse :

$$V_m^g - V_m^{liq} \sim V_m^g = \frac{RT}{p}$$

(HNO_3 est considéré comme un gaz parfait), il vient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H^\circ.p}{RT^2}$$

et par intégration entre une pression p° (associée à la température T_0) et une pression p (associée à la température T) :

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right).$$

La fonction $\ln(p) = f\left(\dfrac{1}{T}\right)$ se présente comme une fonction affine dont le coefficient directeur est égal à $-\dfrac{\Delta_{vap}H^\circ}{R}$. Nous réalisons une régression linéaire qui fournit le résultat $\Delta_{vap}H^\circ = 37{,}9$ kJ·mol^{-1}. La régression linéaire est de coefficient de corrélation $r = 0{,}9998$ et de droite d'équation :

$$\ln(p/\text{Pa}) = -\frac{4564}{T/\text{K}} + 24{,}3.$$

2. Nous appliquons une nouvelle fois la relation de CLAPEYRON sous sa forme intégrée en prenant $p^\circ = 10^5$ Pa. En considérant la droite tracée à la question **1**, nous pouvons déterminer la valeur de T_0. Une *application numérique* conduit au résultat $T_\circ = 357$ K $= 84$ °C.

3.3 Équilibres triphasés de l'ammoniac

1. Au point triple les courbes de sublimation, fusion et vaporisation (ébullition) se rejoignent. La température T_T vérifie nécessairement les deux équations fournies, soit :

$$23{,}03 - \frac{3754}{T_T} = 19{,}49 - \frac{3063}{T_T}$$

et donc $T_T = 195{,}2$ K. Notons qu'il est alors possible de calculer p_T (pression au point triple) en appliquant l'une ou l'autre des deux équations fournies.

2. Nous nous intéressons ici à l'équilibre :

$$NH_3(liq) \quad = \quad NH_3(g).$$

La relation de CLAPEYRON fournit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{T\left(V_m^g - V_m^{liq}\right)}$$

avec V_m^g et V_m^{liq} volumes molaires de la phase gazeuse et de la phase liquide. En faisant l'hypothèse $V_m^g - V_m^{liq} \approx V_m^g = \dfrac{RT}{p}$ (l'ammoniac est considéré comme un gaz parfait), il vient :

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{RT^2}dT = d\ln p$$

d'où :

$$\Delta_{vap}H^\circ = RT^2\frac{d\ln p}{dT} = R.3063$$

Application numérique :

$$\Delta_{vap}H^\circ = 25{,}47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Le même raisonnement est mené sur l'équilibre :

$$NH_3 \text{ (s)} \quad = \quad NH_3(g).$$

La relation de CLAPEYRON fournit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H^\circ}{T\left(V_m^g - V_m^{sol}\right)}$$

avec V_m^g et V_m^{sol} volumes molaires de la phase gazeuse et de la phase solide. En faisant l'hypothèse $V_m^g - V_m^{sol} \approx V_m^g = \dfrac{RT}{p}$ (l'ammoniac est considéré comme un gaz parfait), il vient :

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{sub}H^\circ}{RT^2}dT = d\ln p$$

d'où :

$$\Delta_{sub}H^\circ = RT^2\frac{d\ln p}{dT} = R.3754$$

Application numérique :

$$\Delta_{sub}H^\circ = 31{,}21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

L'enthalpie standard de la réaction :

$$NH_3 \text{ (s)} \quad = \quad NH_3(liq).$$

est obtenue par application de la loi de HESS (les trois équilibres de phase ne sont pas indépendants) et à la température T_T nous avons la relation :

$$\Delta_{sub}H^\circ = \Delta_{fus}H^\circ + \Delta_{vap}H^\circ.$$

D'où :

$$\Delta_{fus}H^\circ = 5{,}74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Corrigés des problèmes du chapitre 3

3.4 Étude de l'équilibre liquide/vapeur de l'eau

1. La différentielle dG s'écrit :

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \mu^*_{\mathrm{eau},\ell}\mathrm{d}n.$$

En conséquence :

$$\mu^*_{\mathrm{eau},\ell} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}$$

ou plus simplement $G = \mu^*_{\mathrm{eau},\ell}.n$ en remarquant que le potentiel chimique se confond avec l'enthalpie libre molaire pour le corps pur.

2. De la même relation exprimant dG, nous déduisons :

$$\left(\frac{\partial \mu^*_{\mathrm{eau},\ell}}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{p,T} = -S^*_{\mathrm{m}} \qquad \text{(entropie molaire de l'eau liquide pure).}$$

La dépendance du rapport $\dfrac{\mu^*_{\mathrm{eau},\ell}}{T}$ avec la température est estimée en utilisant la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu^*_{\mathrm{eau},\ell}}{T}}{\partial T}\right)_{p,n} = -\frac{H^*_{\mathrm{m}}}{T^2}$$

avec H^*_{m} enthalpie molaire de l'eau liquide pure.

3. De l'expression différentielle de G nous avons :

$$\left(\frac{\partial \mu^*_{\mathrm{eau},\ell}}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{p,T} = -S^*_{\mathrm{m}} < 0$$

car l'entropie molaire est une grandeur positive. En conséquence, le potentiel chimique $\mu^*_{\mathrm{eau},\ell}$ est une fonction décroissante de la température.

4. De la relation exprimant dG, nous déduisons :

$$\left(\frac{\partial \mu^*_{\mathrm{eau},\ell}}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} = V^*_{\mathrm{m}} \qquad \text{(volume molaire de l'eau liquide pure).}$$

5. Le potentiel chimique du gaz est exprimé par :

$$\mu^*_{\mathrm{eau,g}} = \mu^\circ_{\mathrm{eau,g}}(T) + RT\ln\left(\frac{p^*_{\mathrm{eau,g}}}{p^\circ}\right).$$

6. L'équilibre :

$$H_2O\,(\ell) \qquad = \qquad H_2O\,(g)$$

est établi ; il y a égalité des potentiels chimiques en phase liquide et en phase gaz. Ainsi :

$$\mu^\circ_{\text{eau},\ell}(T) = \mu^\circ_{\text{eau,g}}(T) + RT\ln\left(\frac{p^*_{\text{eau,g}}}{p^\circ}\right)$$

et donc :

$$R\ln\left(\frac{p^*_{\text{eau,g}}}{p^\circ}\right) = \frac{\mu^\circ_{\text{eau},\ell}(T)}{T} - \frac{\mu^\circ_{\text{eau,g}}(T)}{T}.$$

En dérivant par rapport à la température, il vient :

$$\frac{H^*_{\text{m,eau},\ell}(T)}{T^2} - \frac{H^*_{\text{m,eau,g}}(T)}{T^2} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{T^2} = \frac{R}{p^*_{\text{eau,g}}}\frac{\mathrm{d}p^*_{\text{eau,g}}}{\mathrm{d}T}$$

et donc :

$$\frac{\mathrm{d}p^*_{\text{eau,g}}}{p^*_{\text{eau,g}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT^2}\mathrm{d}T.$$

7. La pression $p^*_{\text{eau,g}}$ est une fonction croissante de la température.

8. L'intégration de la relation démontrée à la question **6.** entre une température de référence et une température T quelconque montre que la fonction $\ln\left(p^*_{\text{eau,g}}\right) = f\left(\dfrac{1}{T}\right)$ est une droite de coefficient directeur égal à $\dfrac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R}$.

Application numérique : une régression linéaire est menée à partir des données (représentation de $\ln\left(p^*_{\text{eau,g}}\right)$ en fonction de $1/T$). Le coefficient directeur observé permet de déterminer pour l'eau $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$

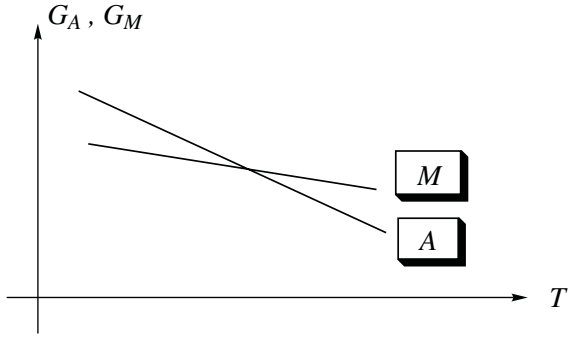
3.5 Étude d'un alliage à mémoire de forme : le Nitinol

1. Partie 1

1.a En utilisant les notations du texte :

$$G_A = H_A - TS_A \qquad \text{et} \qquad G_M = H_M - TS_M.$$

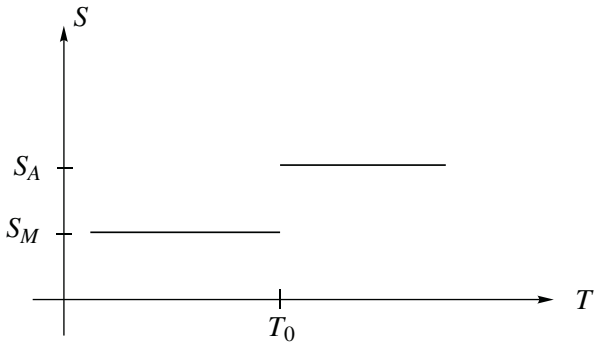
1.b L'austénite est la phase la plus désordonnée : $S_A > S_M$. L'évolution est affine si on admet que l'entropie molaire et l'enthalpie molaire sont indépendantes de la température.



1.c À l'équilibre entre la phase austénite et la phase martensite, il y a égalité du potentiel chimique, qui se confond pour un corps pur avec l'enthalpie libre molaire : ainsi à l'équilibre nous avons $G_A = G_M$. Cette situation est rencontrée à l'intersection des deux droites tracées précédemment. La situation la plus stable correspond au minimum de l'enthalpie libre molaire. Pour $T < T_0$, il s'agit de la phase martensite et pour $T > T_0$, il s'agit de la phase austénite.

1.d $\Delta_{A\to M}H = H_M - H_A < 0$ (voir la figure de la question **1.b**).

1.e Pour $T < T_0$: le système est constitué de martensite, $S = S_M$. Pour $T > T_0$: le système est constitué d'austénite, $S = S_A$. Pour $T = T_0$, le système contient un mélange de martensite et d'austénite, en utilisant l'extensivité de la fonction S, il vient $S = x_A S_A + (1 - x_A)S_M$



2. Partie 2

2.a $V_0.\sigma.\varepsilon$ a la même dimension que $V_\mathrm{m}.p$ (avec V_m volume molaire). Ainsi $\sigma.\varepsilon$ est homogène à une pression, qui est aussi une énergie volumique, et peut s'exprimer en pascal.

2.b La différentielle $\mathrm{d}G^*_\mathrm{m}$ s'exprime par $\mathrm{d}G^*_\mathrm{m} = V_\mathrm{m}\mathrm{d}p - S_\mathrm{m}\mathrm{d}T + \delta W'$ avec $\delta W'$ travail (molaire) des forces autres que les forces de pression. Ainsi $\delta W' = -V_0.\sigma.\mathrm{d}\varepsilon$.

2.c En négligeant l'influence de la pression : $\mathrm{d}G^*_\mathrm{m} = -S_\mathrm{m}\mathrm{d}T - V_0.\sigma.\mathrm{d}\varepsilon$.

2.d On a :

$$\mathrm{d}G^*_\mathrm{m} = -S_\mathrm{m}\mathrm{d}T - V_0.\sigma.\mathrm{d}\varepsilon = -S_\mathrm{m}\mathrm{d}T - V_0.\sigma.\frac{\mathrm{d}\sigma}{E}$$

qui fournit par intégration pour chacune des phases :

$$G^*_A = G^\circ_A - S_A T - \frac{V_0\sigma^2}{2E_A} \qquad \text{et} \qquad G^*_M = G^\circ_M - S_M T - \frac{V_0\sigma^2}{2E_M}.$$

2.e L'intersection de la surface avec un plan $\sigma =$ constante est une droite. L'intersection de la surface avec un plan $T =$ constante est une parabole (de concavité dirigée vers le bas).

2.f Par généralisation du résultat donné à la question **1.c**, l'équilibre est réalisé lorsque $G^*_A = G^*_M$.

2.g L'égalité précédente s'écrit sous forme différentielle :

$$\mathrm{d}G^*_A = \mathrm{d}G^*_M$$

ou encore :

$$-S_A\mathrm{d}T - V_0.\sigma.\frac{\mathrm{d}\sigma}{E_A} \quad = \quad -S_M\mathrm{d}T - V_0.\sigma.\frac{\mathrm{d}\sigma}{E_M}$$

$$(S_M - S_A)\,\mathrm{d}T \quad = \quad V_0.\sigma\left(\frac{1}{E_A} - \frac{1}{E_M}\right)\mathrm{d}\sigma.$$

Par ailleurs : $H_M - T_t S_M = H_A - T_t S_A$ permet d'écrire :

$$(S_M - S_A) = \frac{H_M - H_A}{T_t} = \frac{\Delta_{A\to M}H}{T_t}$$

et donc :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{A\to M}H}{T_t V_0.\sigma\left(\frac{1}{E_A} - \frac{1}{E_M}\right)}$$

qui rappelle l'équation de CLAPEYRON.

2.h À température constante, on obtient naturellement l'austénite par application d'une contrainte (voir texte) : ainsi pour $\mathrm{d}T = 0$, $\mathrm{d}G_M > \mathrm{d}G_A$ et :

$$\mathrm{d}G_M - \mathrm{d}G_A = -V_0.\sigma.\mathrm{d}\sigma\left(\frac{1}{E_M} - \frac{1}{E_A}\right) > 0$$

qui permet de dire que $\dfrac{1}{E_M} - \dfrac{1}{E_A} < 0$. En utilisant le signe de $\Delta_{A\to M}H$ (< 0), nous concluons que lorsque T augmente, σ diminue : plus la température est forte, moins la contrainte à appliquer est forte.

Corrigés des exercices du chapitre 4

4.1 Relation entre potentiels chimiques

1. Le choix de l'écriture des potentiels chimiques est guidé d'une part par le fait que la solution étudiée est très diluée et que d'autre part par l'énoncé qui évoque les potentiels chimiques standard. Il est donc légitime d'utiliser des potentiels chimiques standard en référence infiniment diluée. Dans le cas du choix de l'échelle de composition fraction molaire nous avons :

$$\mu_i^{\ell}(T,p,\text{comp.}) = \mu_{i,x}^{\circ,\infty,\ell}(T,p^\circ) + RT\ln(\gamma_{i,x}^{\circ,\infty,\ell}x_i^{\ell}).$$

Dans le cas du choix de l'échelle concentration volumique :

$$\mu_i^{\ell}(T,p,\text{comp.}) = \mu_{i,c}^{\circ,\infty,\ell}(T,p^\circ) + RT\ln\left(\gamma_{i,c}^{\circ,\infty,\ell}\left(\frac{c_i^{\ell}}{c_{\text{réf}}}\right)\right).$$

2. La valeur du potentiel chimique d'un constituant étant unique, nous avons l'égalité des deux expressions écrites au **1.** Pour obtenir une relation entre potentiels chimiques standard, il suffit de trouver, dans le cas de solutions infiniment diluées, une relation entre concentration volumique et fraction molaire. Considérons une solution constituée d'une quantité de matière n de solvant et d'une quantité de matière n_i du soluté i. Soit V le volume de la solution. Nous avons, par définition :

$$x_i^{\ell} = \frac{n_i}{(n+n_i)} \qquad \text{et} \qquad c_i^{\ell} = \frac{n_i}{V}.$$

Les expressions proposées des potentiels chimiques sont valables dans le cas de solutions très diluées pour lesquelles les coefficients d'activité sont égaux à 1, où $n_i \ll n$ et où le volume de la solution est fixé par la quantité de matière de solvant, soit :

$$V \approx \frac{m}{\rho} \qquad \text{soit} \qquad V \approx \frac{nM}{\rho}.$$

Dans le cas des solutions très diluées, nous avons donc :

$$c_i^\ell = \frac{n_i \rho}{nM} = x_i^\ell \frac{\rho}{M}.$$

Ainsi :

$$\mu_{i,x}^{\circ,\infty,\ell}(T,p^\circ) + RT\ln(x_i^\ell) = \mu_{i,c}^{\circ,\infty,\ell}(T,p^\circ) + RT\ln\left(x_i^\ell \frac{\rho}{Mc_{\text{réf}}}\right)$$

ce qui donne après simplification :

$$\mu_{i,x}^{\circ,\infty,\ell}(T,p^\circ) - \mu_{i,c}^{\circ,\infty,\ell}(T,p^\circ) = RT\ln\left(\frac{\rho}{Mc_{\text{réf}}}\right).$$

3. Pour l'*application numérique*, il faut exprimer la concentration de référence en mol·m^{-3}, afin de garder un système cohérent d'unités. Nous avons alors :

$$RT\ln\left(\frac{\rho}{Mc_{\text{réf}}}\right) = 8,314 \times 298 \times \ln\left(\frac{998}{18.10^{-3} \times 10^3}\right) = 9,95 \text{ kJ·mol}^{-1}.$$

4.2 Application de la relation de GIBBS-DUHEM

1. Quand la fraction molaire en B en phase liquide tend vers zéro, le mélange tend vers A corps pur et le terme $RT\ln(\gamma_A)$ tend vers zéro, soit γ_A vers 1. La référence choisie pour exprimer le potentiel chimique de A est donc bien la référence corps pur. Le même résultat est obtenu pour B.

2. À température et pression fixées, la relation de GIBBS-DUHEM impose :

$$\sum_i x_i^\ell \mathrm{d}\mu_i^\ell = 0$$

la variation $\mathrm{d}\mu_i^\ell$ étant due à la variation de composition de la phase. Appliquée au système à deux constituants étudié ici, nous obtenons :

$$x_A^\ell \mathrm{d}\mu_A^\ell + x_B^\ell \mathrm{d}\mu_B^\ell = 0.$$

Il faut exprimer les différentielles des potentiels chimiques en fonction de la composition de la phase. Nous avons pour l'espèce A :

$$\mu_A^\ell = \mu_{A,x}^{*,\ell}(T,p) + RT\ln x_A^\ell + \lambda_{A,1}(T,p)x_B^\ell + \lambda_{A,2}(T,p)(x_B^\ell)^2.$$

La différentiation de cette relation à température et pression fixées (seules x_A^ℓ et x_B^ℓ varient) conduit à :

$$\mathrm{d}\mu_A^\ell = RT\frac{\mathrm{d}x_A^\ell}{x_A^\ell} + \lambda_{A,1}\mathrm{d}x_B^\ell + 2\lambda_{A,2}\,x_B^\ell \mathrm{d}x_B^\ell.$$

Une relation similaire pour l'espèce B est vérifiée. En remplaçant dans la relation de GIBBS-DUHEM, nous obtenons :

$$x_A^\ell.\left(RT\frac{\mathrm{d}x_A^\ell}{x_A^\ell} + \lambda_{A,1}\mathrm{d}x_B^\ell + 2\lambda_{A,2}\,x_B^\ell \mathrm{d}x_B^\ell\right) + x_B^\ell.\left(RT\frac{\mathrm{d}x_B^\ell}{x_B^\ell} + \lambda_{B,1}\mathrm{d}x_A^\ell + 2\lambda_{B,2}\,x_A^\ell \mathrm{d}x_A^\ell\right) = 0$$

En tenant compte de la relation entre fractions molaires et en différentiant, nous avons :

$$x_A^\ell + x_B^\ell = 1 \qquad \text{soit :} \qquad \mathrm{d}x_A^\ell = -\mathrm{d}x_B^\ell$$

et donc :

$$-x_A^\ell.\left(\lambda_{A,1}\mathrm{d}x_A^\ell + 2\lambda_{A,2}\,x_B^\ell \mathrm{d}x_A^\ell\right) + x_B^\ell.\left(\lambda_{B,1}\mathrm{d}x_A^\ell + 2\lambda_{B,2}\,x_A^\ell \mathrm{d}x_A^\ell\right) = 0.$$

On simplifie par l'élément différentiel et on remplace x_B^ℓ par $1 - x_A^\ell$; la relation de GIBBS-DUHEM apparaît comme un polynôme de degré deux de la variable x_A^ℓ :

$$-x_A^\ell.\left(\lambda_{A,1} + 2\lambda_{A,2}\,(1 - x_A^\ell)\right) + (1 - x_A^\ell).\left(\lambda_{B,1} + 2\lambda_{B,2}\,x_A^\ell\right) = 0$$

$$2(\lambda_{A,2} - \lambda_{B,2}).(x_A^\ell)^2 - (\lambda_{A,1} + \lambda_{B,1} + 2\,(\lambda_{B,2} - \lambda_{A,2}))\,.x_A^\ell + \lambda_{B,1} = 0.$$

Cette relation est vérifiée pour toute composition, quelle que soit la valeur de x_A^ℓ. Cela impose que les coefficients du polynôme soient nuls et donc :

- $\lambda_{A,2} = \lambda_{B,2}$
- $\lambda_{A,1} + \lambda_{B,1} + 2\,(\lambda_{B,2} - \lambda_{A,2}) = 0$
- $\lambda_{B,1} = 0$

ce qui conduit à :

$$\lambda_{A,1} = \lambda_{B,1} = 0 \qquad \text{et} \qquad \lambda_{A,2} = \lambda_{B,2} = \lambda$$

où λ est une fonction de la température et de la pression.

3. Pour un système à deux constituants, la différentielle de l'enthalpie libre de la phase liquide en variables (T, p, n_A, n_B) s'écrit :

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu_A^\ell \mathrm{d}n_A + \mu_B^\ell \mathrm{d}n_B.$$

La définition du volume molaire partiel de A et l'application du théorème de SCHWARZ conduisent à :

$$\overline{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} = \left(\frac{\partial \mu_A^\ell}{\partial p}\right)_{T,n_A,n_B}.$$

Fixer les quantités de matière n_A et n_B c'est fixer la composition du système. En utilisant les expressions des potentiels chimiques, nous obtenons :

$$\overline{V}_A = \left(\frac{\partial \mu^{*,\ell}_{A,x}}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \left(RT\ln(\gamma_A x^\ell_A)\right)}{\partial p}\right)_T .$$

Le terme $RT\ln(x^\ell_A)$ est indépendant de la pression. En tenant compte de l'expression du coefficient d'activité en fonction de la fonction λ et en tenant compte de l'expression du volume molaire du corps pur, noté $V_{\mathrm{m},A}$, il vient :

$$\overline{V}_A = V_{\mathrm{m},A} + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_T (x^\ell_B)^2.$$

Le volume molaire partiel de B est de façon comparable donné par :

$$\overline{V}_B = V_{\mathrm{m},B} + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_T (x^\ell_A)^2.$$

Le volume molaire de mélange $\Delta_{\mathrm{mel}}V$ est défini par :

$$\Delta_{\mathrm{mel}}V = x^\ell_A \overline{V}_A + x^\ell_B \overline{V}_B - (x^\ell_A V_{\mathrm{m},A} + x^\ell_B V_{\mathrm{m},B})$$

soit, en remplaçant les volumes molaires partiels par les expressions précédemment obtenues :

$$\Delta_{\mathrm{mel}}V = x^\ell_A \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_T (x^\ell_B)^2 + x^\ell_B \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_T (x^\ell_A)^2.$$

En factorisant et en simplifiant par la relation existant entre les fractions molaires, il vient :

$$\Delta_{\mathrm{mel}}V = x^\ell_A x^\ell_B \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_T = x^\ell_A (1 - x^\ell_A) \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_T .$$

Le signe du volume de mélange est lié à celui de la dérivée de la fonction λ par rapport à la pression. L'absence de variation de volume au cours du processus de mélange impose que la fonction λ soit indépendante de la pression. Ce n'est donc pas une propriété spécifique des mélanges idéaux.

4. En procédant de façon comparable à ce qui a été fait pour le volume à la question **3.**, nous obtenons :

$$\overline{S}_A = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} = -\left(\frac{\partial \mu^\ell_A}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B}$$

soit :

$$\overline{S}_A = -\left(\frac{\partial \mu^{*,\ell}_{A,x}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \left(RT\ln(\gamma_A x^\ell_A)\right)}{\partial T}\right)_p = s^*_A - R\ln(x^\ell_A) - \frac{\partial \lambda}{\partial T}(x^\ell_B)^2.$$

L'entropie molaire partielle est somme de trois termes : le premier est l'entropie molaire du corps pur, le second terme est dû à la dilution, au mélange, et le troisième terme est dû au comportement non idéal du mélange.

5. En utilisant la relation de GIBBS-HELMHOLTZ, nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_A^\ell}{T}\right) = -\frac{\overline{H}_A}{T^2} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_{A,x}^{*,\ell}}{T}\right)\right)_p + \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(R\ln(\gamma_A)\right)\right)_p$$

soit, en introduisant la fonction λ, et en considérant la grandeur $\overline{H}_A$:

$$\overline{H}_A = H_{\mathrm{m},A} - T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\lambda}{T}\right)\right)_p (x_B^\ell)^2.$$

Un calcul similaire à celui conduit à la question **3.** conduit à :

$$\Delta_{\mathrm{mel}}H = -x_A^\ell x_B^\ell T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\lambda}{T}\right)\right)_p = -x_A^\ell(1-x_A^\ell)T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\lambda}{T}\right)\right)_p.$$

4.3 Osmométrie

1. À une profondeur z sous le niveau de l'interface liquide/gaz du compartiment contenant le solvant pur, la condition d'équilibre pour le transfert de solvant entre les deux compartiments se traduit par l'égalité du potentiel chimique de l'eau, soit :

$$\mu^*(T,p(z)) = \mu(T,p(z+h),x)$$

où le potentiel chimique du membre de droite de l'égalité est celui de l'eau dans le compartiment en présence du soluté.

2. En supposant la solution suffisamment diluée, le potentiel chimique du solvant s'exprime en fonction de celui du solvant pur, noté μ^*, et de la fraction molaire x de celui-ci selon :

$$\mu = \mu^* + RT\ln(x).$$

La dérivée du potentiel chimique d'un corps pur par rapport à la pression à température fixée est égale au volume molaire V_{m}, ce qui donne par intégration :

$$\mu^*(T,p(z+h)) = \mu^*(T,p(z)) + \int_{p(z)}^{p(z+h)} V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p.$$

La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$\mu^*(T,p(z)) = \mu^*(T,p(z)) + \int_{p(z)}^{p(z+h)} V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p + RT\ln(x)$$

soit :

$$RT\ln(x) = -\int_{p(z)}^{p(z+h)} V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p.$$

En supposant que le volume molaire V_{m} est indépendant de la pression :

$$RT\ln(x) = -V_{\mathrm{m}}.(p(z+h)-p(z))$$

3. La différence de pression est donnée par la relation de l'hydrostatique, soit en supposant que la solution est suffisamment diluée pour assimiler la masse volumique de la phase liquide à celle du solvant pur, notée ρ :

$$RT\ln(x) = -V_{\mathrm{m}}.h\rho g.$$

Soit x_s la fraction molaire du soluté. En effectuant un développement limité du logarithme, nous obtenons :

$$V_{\mathrm{m}}.h\rho g = RTx_s \approx RT\frac{n_s}{n} = RT\frac{m_s}{m}.\frac{M}{M_s}$$

$$M_s = RT\frac{m_s}{m}.\frac{1}{hg}$$

4. L'exploitation des résultats expérimentaux conduit à :

c / g·L^{-1}	5	10	15	20	25	30
M_s / kg·mol^{-1}	63,8	61,4	59,7	57,9	56,0	54,3

La valeur obtenue semble varier continûment avec la concentration. On peut proposer une estimation raisonnable de la meilleure masse molaire de la protéine en traçant la masse molaire en fonction de la concentration. On obtient une droite d'ordonnée à l'origine :

$$M_s = 65{,}4\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}.$$

4.4 Détermination d'un volume molaire partiel à partir d'une équation empirique

1. La molalité du chlorure de sodium est sa quantité de matière par kilogramme de solvant. En notant $m_{\mathrm{S}} = 1{,}00$ kg la masse d'eau, nous avons : $m = \dfrac{n_2}{m_{\mathrm{S}}}$.

Par définition du volume molaire partiel :

$$\overline{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{p,T,n_1} \times \left(\frac{\partial m}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} = \frac{1}{m_{\mathrm{S}}}\left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{p,T,n_1}.$$

En dérivant l'expression empirique proposée, on a ainsi :

$$\overline{V}_2 = 16{,}62 + 2{,}655m^{1/2} + 0{,}24m$$

où $\overline{V}_2$ est exprimé en mL·mol^{-1} et m en mol·kg^{-1}. Les applications numériques fournissent :

$$\overline{V}_2(0{,}1) = 17{,}48\ \mathrm{mL\cdot mol^{-1}}; \overline{V}_2(1{,}0) = 19{,}52\ \mathrm{mL\cdot mol^{-1}}; \overline{V}_2(0) = 16{,}62\ \mathrm{mL\cdot mol^{-1}}.$$

2. Il s'agit ici de déterminer une grandeur partielle du constituant 1 connaissant celle du constituant 2. Il faut donc utiliser la relation de GIBBS-DUHEM. L'expérience étant menée à pression et température constantes, on a :

$$n_1\mathrm{d}\overline{V}_1 + n_2\mathrm{d}\overline{V}_2 = 0 \qquad \text{et} \qquad \mathrm{d}\overline{V}_1 = -\frac{n_2}{n_1}\mathrm{d}\overline{V}_2$$

or on a $n_2 = mm_S$ et $m_S = n_1 M_1$. On en déduit donc l'équation différentielle :

$$\mathrm{d}\overline{V}_1 = -mM_1\mathrm{d}\overline{V}_2$$

en intégrant avec des bornes cohérentes : lorsque la molalité est de m, alors le volume molaire partiel de l'eau est $\overline{V}_1$ et celui du chlorure de sodium est $\overline{V}_2$. Lorsque la molalité est de 0, le volume molaire partiel de l'eau est le volume molaire de l'eau pure, $V_{m,1}$, et le volume molaire partiel du chlorure de sodium est celui calculé à dilution infinie (voir question précédente). On a ainsi :

$$\overline{V}_1 - V_{m,1} = -M_1 \int_{\overline{V}_2(0)}^{\overline{V}_2} m\mathrm{d}\overline{V}'_2.$$

3. Compte tenu de la première question, on a la différentielle :

$$\mathrm{d}\overline{V}_2 = \left(2,655 \times \frac{1}{2}m^{-1/2} + 0,24\right)\mathrm{d}m$$

et par conséquent après changement de variable :

$$\overline{V}_1 - V_{m,1} = -M_1 \int_0^m \left(2,655 \times \frac{1}{2}m'^{1/2} + 0,24m'\right)\mathrm{d}m'$$

$$\overline{V}_1 - V_{m,1} = -M_1 \left[\frac{2,655}{3}m'^{3/2} + \frac{0,24}{2}m'^2\right]_0^m$$

soit :

$$\overline{V}_1 = V_{m,1} - M_1(0,885m^{3/2} + 0,12m^2).$$

Le volume molaire de l'eau pure étant pris à $18,015 \times 1,00138 = 18,040\ \mathrm{mL{\cdot}mol^{-1}}$, on a *numériquement* :

$$\overline{V}_1 = 18,040 - 1,59 \times 10^{-2}m^{3/2} - 2,16 \times 10^{-3}m^2$$

Ainsi : $\overline{V}_1(0,1) = 8,040\ \mathrm{mL{\cdot}mol^{-1}}$;
$\overline{V}_1(1,0) = 18,020\ \mathrm{mL{\cdot}mol^{-1}}$ et
$\overline{V}_1(0) = V_{m,1} = 18,040\ \mathrm{mL{\cdot}mol^{-1}}$.

Corrigés des problèmes du chapitre 4

4.5 Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse

1. La somme des fractions molaires au sein d'une phase est égale à 1 :

$$x_{A(1)} + x_{E(1)} = 1 \qquad \text{et} \qquad x_{A(2)} + x_{E(2)} = 1.$$

2. Le comportement des constituants est supposé idéal :

$$\begin{aligned}\mu_{E(1)}(T,p,x_{E(1)}) &= \mu_E^*(T,p)+RT\ln x_{E(1)}\\ \mu_{A(1)}(T,p,x_{E(1)}) &= \mu_A^*(T,p)+RT\ln x_{A(1)}\end{aligned}$$

avec $\mu_E^*(T,p)$ et $\mu_A^*(T,p)$ potentiels chimiques des corps purs E et A. De la même façon :

$$\begin{aligned}\mu_{E(2)}(T,p,x_{E(2)}) &= \mu_E^*(T,p)+RT\ln x_{E(2)}\\ \mu_{A(2)}(T,p,x_{A(2)}) &= \mu_A^*(T,p)+RT\ln x_{A(2)}.\end{aligned}$$

3. Le système est fermé, la quantité totale de solvant E est une constante C :

$$n_{E(1)}+n_{E(2)}=C$$

qui fournit en différenciant :

$$\mathrm{d}n_{E(1)}=-\mathrm{d}n_{E(2)}.$$

Comme le soluté A ne peut pas traverser la membrane : $\mathrm{d}n_{A(1)}=\mathrm{d}n_{A(2)}=0$.

4. La différentielle $\mathrm{d}G$ s'écrit :

$$\mathrm{d}G=V\mathrm{d}p-S\mathrm{d}T+\sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

qui fournit ici à pression et température constantes :

$$\mathrm{d}G=\mu_{E(1)}\mathrm{d}n_{E(1)}+\mu_{E(2)}\mathrm{d}n_{E(2)}=\left(\mu_{E(1)}-\mu_{E(2)}\right)\mathrm{d}n_{E(1)}.$$

En exprimant les deux potentiels chimiques :

$$\mathrm{d}G=RT\ln\left(\frac{x_{E(1)}}{x_{E(2)}}\right)\mathrm{d}n_{E(1)}=RT\ln\left(\frac{1-x_{A(1)}}{1-x_{A(2)}}\right)\mathrm{d}n_{E(1)}.$$

5. Dans des conditions où p et T sont fixées, le signe de $\mathrm{d}G$ est directement lié au sens spontané d'évolution. Dans le sens spontané d'évolution, $\mathrm{d}G<0$. Comme $x_{A(2)}>x_{A(1)}$, $\left(1-x_{A(1)}\right)>\left(1-x_{A(2)}\right)$ et $RT\ln\left(\dfrac{1-x_{A(1)}}{1-x_{A(2)}}\right)>0$, nous concluons que $\mathrm{d}n_{E(1)}<0$.

Le solvant quitte le compartiment (1) et gagne le compartiment (2).

6. Par intégration à température constante, il vient :

$$\int_{\mu_E^*(T,p)}^{\mu_E^*(T,p+\Pi_1)}\mathrm{d}\mu_E^*(T,p)=\int_p^{p+\Pi_1} v_E^*\mathrm{d}p$$

qui fournit :

$$\mu_E^*(T,p+\Pi_1)-\mu_E^*(T,p)=\int_p^{p+\Pi_1} v_E^*\mathrm{d}p\approx v_E^*\Pi_1$$

en supposant $\Pi_1 \ll p$ (et un volume molaire quasiment constant sur l'intervalle de pression considéré). Pour une pression permettant l'arrêt de l'arrivée de solvant :

$$\begin{aligned} \mu_{E(2)}(T,p,x_{E(2)}) &= \mu_{E(1)}(T,p+\Pi_1,x_{E(1)}) \\ \mu_E^*(T,p) &= \mu_E^*(T,p+\Pi_1)+RT\ln(1-x_{A(1)}). \end{aligned}$$

Ainsi :

$$-RT\ln(1-x_{A(1)}) = v_E^*\Pi_1 \approx RTx_{A(1)}$$

en supposant la solution faiblement concentrée en A (ce qui autorise le développement limité $\ln(1-x_{A(1)}) \approx -x_{A(1)}$).

7. En multipliant l'expression précédente par n_{tot}, quantité de matière totale du compartiment (1), et compte tenu du fait que $n_E \approx n_{\text{tot}}$:

$$\Pi_1 V_E = n_{A(1)}RT$$

qui rappelle l'équation d'état d'un gaz parfait. En confondant V_E et V, il vient :

$$\Pi_1 = C_{A(1)}RT.$$

8. *Application numérique* : $\Pi_1 = 0,15$ bar.

9. En utilisant les résultats précédents : $\Pi_2 = C_{A(2)}RT$.

10. Lorsque l'équilibre est atteint (plus de transfert de solvant d'un compartiment vers l'autre) :

$$\begin{aligned} \mu_{E(2)}(T,p+\rho_S gh,x_{E(2)}) &= \mu_{E(1)}(T,p,x_{E(1)}) \\ \mu_E^*(T,p+\rho_S gh)-\mu_E^*(T,p) &= \mu_E^*(T,p_1)+RT\ln\left(\frac{1-x_{A(1)}}{1-x_{A(2)}}\right) \end{aligned}$$

qui fournit :

$$\rho_S gh\left(\frac{\partial\mu_E^*(T,p)}{\partial p}\right)_T = RTx_{A(2)}-RTx_{A(1)}$$

ou encore :

$$\rho_S gh = RT\left(C_{A(2)}-C_{A(1)}\right) = \Pi_2-\Pi_1.$$

11. *Application numérique* : $\Pi_2-\Pi_1 = 14,7$ bar.

12. Le mouvement de solvant a toujours lieu dans le sens des potentiels chimiques décroissants, compatible avec une diminution de l'enthalpie libre G. Dans le cas de l'osmose inverse, une augmentation de pression permet une augmentation du potentiel chimique du solvant présent dans le compartiment subissant la surpression. Ainsi le solvant a tendance à quitter le compartiment subissant une surpression.

Corrigés des exercices du chapitre 5

5.1 Élimination du monoxyde de carbone des effluents gazeux

1. On utilise la loi de VAN'T HOFF pour écrire :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{RT^2}$$

avec $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$ enthalpie standard de réaction. En prenant cette grandeur indépendante de la température sur la gamme de température utile, il vient par intégration entre $T = 1100\,\mathrm{K}$ et $T' = 1101\,\mathrm{K}$:

$$\ln\left(\frac{K^{\circ\prime}}{K^\circ}\right) = \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \qquad \text{avec} \qquad K^{\circ\prime} = 0,9964K^\circ.$$

Application numérique : $\Delta_\mathrm{r}H^\circ = -36{,}3\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$.

2. L'enthalpie standard de réaction est calculée par application de la loi de HESS :

$$\Delta_\mathrm{r}H^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta_\mathrm{f}H_i^\circ = \Delta_\mathrm{f}H^\circ\left(\mathrm{CO_2(g)}\right) - \Delta_\mathrm{f}H^\circ\left(\mathrm{CO(g)}\right) - \Delta_\mathrm{f}H^\circ\left(\mathrm{H_2O(g)}\right).$$

Application numérique à 298 K : $\Delta_\mathrm{r}H^\circ = -40{,}9\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$. La différence constatée est imputable au fait qu'il s'agit ici d'une valeur calculée à 298 K, alors que l'enthalpie standard de réaction est en toute rigueur une fonction de la température.

3. Les réactions de dissociation s'écrivent :

$$\mathrm{H_2O\,(g)} = \mathrm{H_2\,(g)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2\,(g)} \quad (2)$$

$$\mathrm{CO_2\,(g)} = \mathrm{CO\,(g)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2\,(g)} \quad (3).$$

La constante d'équilibre de la réaction (2) est donnée par :

$$K_2^\circ = \frac{p_{\mathrm{H_2}}\left(p_{\mathrm{O_2}}\right)^{1/2}}{p_{\mathrm{H_2O}}\left(p^\circ\right)^{1/2}} = \frac{2,21.10^{-4}\left(\dfrac{2,21.10^{-4}}{2}\right)^{1/2}}{1} = 2,32.10^{-6}.$$

De la même façon pour la réaction (3) :

$$K_3^\circ = \frac{p_{\mathrm{CO}}\left(p_{\mathrm{O_2}}\right)^{1/2}}{p_{\mathrm{CO_2}}\left(p^\circ\right)^{1/2}} = \frac{4,8.10^{-4}\left(\dfrac{4,8.10^{-4}}{2}\right)^{1/2}}{1} = 7,44.10^{-6}.$$

La constante d'équilibre de la réaction (1) est donnée par :

$$K_1^\circ = \frac{p_{\mathrm{CO_2}}p_{\mathrm{H_2}}}{p_{\mathrm{CO}}p_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{K_2^\circ}{K_3^\circ} = 0,311.$$

4. Le système initial ne contient que de l'eau et du monoxyde de carbone : $x_{H_2} = x_{CO_2}$. Comme $1 = x_{H_2} + x_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{CO}$, il vient :

$$x_{H_2} = x_{CO_2} = \frac{1 - x_{CO}(r+1)}{2}.$$

Ainsi :

$$K_1^\circ = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} = \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{x_{CO} x_{H_2O}} = \left(\frac{1 - x_{CO}(r+1)}{2}\right)^2 \times \frac{1}{r\,(x_{CO})^2}.$$

5. Quand la fraction molaire en dioxyde de carbone est maximale, $\mathrm{d}x_{CO_2} = 0$ et donc :

$$\mathrm{d}\left[x_{CO}(r+1)\right] = 0 = (r+1)\,\mathrm{d}x_{CO} + x_{CO}\mathrm{d}r$$

ou encore :

$$\frac{\mathrm{d}x_{CO}}{x_{CO}} = -\frac{\mathrm{d}r}{r+1}.$$

Comme $K_1^\circ = \dfrac{1}{r}\left(\dfrac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)^2$:

$$2\frac{\mathrm{d}x_{CO_2}}{x_{CO_2}} - 2\frac{\mathrm{d}x_{CO}}{x_{CO}} - \frac{\mathrm{d}r}{r} = 0$$

et par conséquent :

$$0 = 2\frac{\mathrm{d}r}{r+1} - \frac{\mathrm{d}r}{r}$$

ou encore $r = 1$. Les réactifs doivent être en proportions stœchiométriques pour avoir un rendement optimal.

6. Réalisons un tableau d'avancement :

	CO	+	H_2O	=	CO_2	+	H_2
EI / mol	10		n		30		0
EF / mol	0,1		$n-9,9$		39,9		9,9

qui permet de calculer :

$$K_1^\circ = \frac{39,9 \times 9,9}{0,1 \times (n - 9,9)} = 0,311$$

et $n = 12\,711$ mol. Le procédé n'est pas rentable et demande un trop grand apport d'eau.

7. Chaque pression est calculée par la relation $p_i = \dfrac{n_i}{N_g^{tot}} p$ où n_i désigne la quantité de matière du gaz i et N_g^{tot} la quantité de matière totale gazeuse.

Application numérique :

- $p_{CO} = 7,8.10^{-6}$ bar ;
- $p_{H_2O} = 0,993$ bar ;
- $p_{CO_2} = 3,12.10^{-3}$ bar ;
- $p_{H_2} = 7,75.10^{-4}$ bar ;
- $p_{N_2} = 3,13.10^{-3}$ bar.

5.2 Réactions simultanées

1. Écrivons les deux réactions en effectuant un bilan de quantité de matière dans chaque cas :

	CH_4 (g)	+	H_2O (g)	=	CO (g)	+	3 H_2 (g)
E. I.	$n_0(CH_4)$		$n_0(H_2O)$				
e. int.	$n_0(CH_4)-\xi_1$		$n_0(H_2O)-\xi_1$		ξ_1		$3\xi_1$

	CO (g)	+	H_2O (g)	=	CO_2 (g)	+	H_2 (g)
e. int.	ξ_1		$n_0(H_2O)-\xi_1$				$3\xi_1$
E. F.	$\xi_1-\xi_2$		$n_0(H_2O)-\xi_1-\xi_2$		ξ_2		$3\xi_1+\xi_2$

Les quantités de matière présentes lorsque les deux équilibres sont vérifiés sont :
- $n(CH_4) = n_0(CH_4) - \xi_1$;
- $n(CO) = \xi_1 - \xi_2$;
- $n(H_2O) = n_0(H_2O) - \xi_1 - \xi_2$;
- $n(CO_2) = \xi_2$;
- $n(H_2) = 3\xi_1 + \xi_2$;
- $n^{\text{g}}_{\text{tot}} = n_0(CH_4) + n_0(H_2O) + 2\xi_1$.

2. Le mélange gazeux se comportant comme un mélange parfait de gaz parfaits, la pression partielle du constituant i est égale au produit de la pression totale par la fraction molaire en phase gazeuse :

$$p_i = \frac{n_i}{n^{\text{g}}_{\text{tot}}}\, p_{\text{tot}}.$$

Nous avons donc les relations suivantes :

$$K_1^\circ = \frac{(\xi_1-\xi_2)(3\xi_1+\xi_2)^3}{\big(n_0(CH_4)-\xi_1\big)\big(n_0(H_2O)-\xi_1-\xi_2\big)\big(n_0(CH_4)+n_0(H_2O)+2\xi_1\big)^2}\left(\frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^2$$

$$K_2^\circ = \frac{\xi_2(3\xi_1+\xi_2)}{(\xi_1-\xi_2)\big(n_0(H_2O)-\xi_1-\xi_2\big)}$$

3. Le principe du calcul est assez simple : les conditions initiales ($n_0(CH_4)$ et $n_0(H_2O)$) sont connues et on souhaite obtenir une certaine quantité de matière en dioxyde de carbone, donc $\xi_2 = 0{,}5$ mol. Les constantes sont connues, aussi l'expression de la constante K_2° permet d'accéder à ξ_1. En remplaçant dans l'expression de K_1°, on obtient donc la valeur de la pression totale.

Applications numériques : la valeur de ξ_1 est donnée par la résolution de :

$$2{,}204 = \frac{0{,}5\big(3\xi_1+0{,}5\big)}{\big(\xi_1-0{,}5\big)\big(4-\xi_1-0{,}5\big)}$$

soit par la résolution de l'équation du second degré :

$$\xi_1^2 + 3{,}319\,\xi_1 + 1{,}863 = 0$$

dont la seule racine acceptable est :

$$\xi_1 = 0{,}716 \text{ mol.}$$

Pour obtenir la valeur de la pression totale, on résout l'équation :

$$1{,}306 = \frac{(0{,}716-0{,}5)(3.0{,}716+0{,}5)^3}{(1-0{,}716)(4-0{,}716-0{,}5)(1+4+2.0{,}716)^2}\left(\frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^2.$$

La résolution donne :

$$p_{\text{tot}} = 3{,}27 \text{ bar.}$$

Les quantités de matière des différentes espèces chimiques sont :
- $n(CH_4) = 1-0{,}716 = 0{,}284$ mol ;
- $n(CO) = 0{,}716-0{,}5 = 0{,}216$ mol ;
- $n(H_2O) = 4-0{,}716-0{,}5 = 2{,}784$ mol ;
- $n(CO_2) = 0{,}5$ mol ;
- $n(H_2) = 30{,}716+0{,}5 = 2{,}648$ mol ;
- $n^{\text{g}}_{\text{tot}} = 1+4+2.0{,}716 = 6{,}432$ mol.

5.3 Hydroxylamine et ion hydroxylaminium

1. En appliquant la loi de HESS à l'enthalpie libre de réaction, il vient :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_f G^\circ(NH_3OH^+(aq)) - \Delta_f G^\circ(NH_2OH(aq)) - \Delta_f G^\circ(H^+(aq))$$

soit *numériquement* :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -128{,}30+90{,}71 = -37{,}59 \text{ kJ·mol}^{-1}.$$

2. La constante d'acidité K_A est associée à la réaction de déprotonation de l'ion hydroxylamonium dans l'eau. En notant K°_{298} la constante de l'équilibre étudié, nous avons :

$$K_A = \frac{1}{K^\circ_{298}} \qquad \text{et} \qquad \Delta_r G^\circ_{298} + RT\ln(K^\circ_{298}) = 0.$$

La constante d'acidité vaut donc :

$$K_A = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ_T}{RT}\right)$$

ce qui donne *numériquement* :

$$K_A = \exp\left(-\frac{34260}{8{,}314.298}\right) = 9{,}88.10^{-7}$$

soit $pK_A = 6{,}01 = 6{,}0$.

3. L'accord avec la littérature est très bon.

5.4 Solubilité de la calcite $CaCO_3$

1. En utilisant les enthalpies libres standard de formation à $T = 298$ K, il vient :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_f G^\circ_{298}(Ca^{2+}\,(aq)) + \Delta_f G^\circ_{298}(CO_3^{2-}(aq)) - \Delta_f G^\circ_{298}(CaCO_3(s))$$

ce qui donne *numériquement* :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -553,5 - 527,9 + 1128,8 = +47,4\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

2. La relation entre enthalpie libre standard et constante de réaction est :

$$\Delta_r G^\circ_T + RT\ln K^\circ_T = 0$$

et donc, en notant $K^\circ_s(CaCO_3)$ le produit de solubilité du carbonate de calcium à $T = 298$ K :

$$K^\circ_s(CaCO_3) = \exp\left(-\frac{47400}{8,314.298}\right) = 4,9.10^{-9}.$$

5.5 Le soufre à l'état gazeux

1. L'équilibre de dissociation demandé s'écrit :

$$H_2S\ (g) \quad = \quad \frac{1}{m}S_m\ (g) \quad + \quad H_2\ (g)$$

2. Soit n_0 la quantité de matière initiale de sulfure de dihydrogène. L'écriture des quantités de matière pour un avancement $\xi = n_0\,\alpha$ conduit à :

	$H_2S\ (g)$	$=$	$\frac{1}{m}\,S_m\ (g)$	$+$	$H_2\ (g)$
E.I.	n_0				
E.F.	$n_0(1-\alpha)$		$\frac{n_0\,\alpha}{m}$		$n_0\,\alpha$

L'énoncé donne la valeur numérique pour une expérience de la pression totale, de la pression partielle en dihydrogène et du coefficient de dissociation du sulfure de dihydrogène. En exprimant la pression partielle en fonction de α, de m et de la pression totale p_{tot}, la seule inconnue est m, qui est ainsi déterminée :

$$p_{H_2} = \frac{n(H_2)}{n^g_{tot}}\,p_{tot} = \frac{n_0\,\alpha}{n_0\left(\alpha + \dfrac{\alpha}{m}\right)}\,p_{tot}$$

ce qui donne :

$$m = \frac{1}{\left(\dfrac{p_{tot}}{p_{H_2}} - \dfrac{1}{\alpha}\right)}$$

soit *numériquement* :

$$m = \frac{1}{\left(\dfrac{1}{0,235} - \dfrac{1}{0,265}\right)} = 2,08 \approx 2.$$

3. La connaissance de la pression totale, de la pression partielle en dihydrogène, de la stœchiométrie de la réaction permet d'accéder à toutes les pressions partielles :
– la stœchiométrie impose $p_{S_2} = \dfrac{0,235}{2}$ bar ;
– la pression en sulfure de dihydrogène se déduit de la pression totale :
$p_{H_2S} = 1 - 0,235 - \dfrac{0,235}{2} = 0,647$ bar.
La constante d'équilibre vaut donc :

$$K^\circ_{1362} = \frac{0,235.\left(\dfrac{0,235}{2}\right)^{1/2}}{0,647} = 0,124.$$

4. La formule de LEWIS du disoufre est comparable à celle du dioxygène.

5.6 Procédé WACKER

1. La constante d'équilibre standard est reliée à l'enthalpie libre standard de réaction par la formule :

$$\Delta_r G^\circ_T + RT \ln K^\circ_T = 0$$

et :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \mu^\circ_{298}(CH_3CHO(g)) - \mu^\circ_{298}(C_2H_4(g))$$

soit *numériquement* :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -134 - 68,1 = -202,1 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

et pour la constante d'équilibre :

$$K^\circ_{298} = \exp\left(-\frac{-202100}{8,314.298}\right) = 2,67.10^{35}.$$

2. Écrivons la réaction en étudiant la transformation de la matière à partir d'un mélange initial stœchiométrique :

	C_2H_4 (g)	+	$\frac{1}{2}$ O_2 (g)	=	CH_3CHO (g)
E.I.	n_0		$\frac{n_0}{2}$		
E.F.	$n_0(1-\alpha)$		$\frac{n_0}{2}(1-\alpha)$		$n_0\alpha$

La quantité de matière gazeuse totale est :

$$n_{\text{tot}}^{\text{g}} = n_0 \left(\frac{3}{2} \frac{\alpha}{2} \right).$$

La constante d'équilibre s'écrit en fonction de la pression totale et du coefficient α selon :

$$K_{298}^{\circ} = \frac{\alpha\,(3-\alpha)^{1/2}}{(1-\alpha)^{3/2}}.$$

La valeur considérable de la constante standard d'équilibre conduit à une valeur de α très proche de 1. On pose donc $1-\alpha = \varepsilon$ où ε est donné par la résolution de l'équation :

$$K_{298}^{\circ} = \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon^{3/2}} = 2,67.10^{35} \qquad \text{soit} \qquad \varepsilon = 3,04.10^{-24}$$

ce qui confirme la validité des approximations effectuées ($\alpha \approx 1$).

5.7 Variation d'enthalpie libre au cours d'une réaction

1. Les données permettent de calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction qui sont supposées indépendantes de la température.

$$\Delta_{\text{r}} H_{298}^{\circ} = \Delta_{\text{r}} H^{\circ} = \Delta_{\text{f}} H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O(g)}) - 2\Delta_{\text{f}} H_{298}^{\circ}(\text{HCl(g)})$$

$$\Delta_{\text{r}} S_{298}^{\circ} = \Delta_{\text{r}} S^{\circ} = S_{\text{m},298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O(g)}) + S_{\text{m},298}^{\circ}(\text{Cl}_2\text{(g)}) - 2S_{\text{m},298}^{\circ}(\text{HCl(g)}) - \frac{1}{2} S_{\text{m},298}^{\circ}(\text{O}_2\text{(g)})$$

Numériquement :

$$\Delta_{\text{r}} H^{\circ} = -241,8 + 2.92,3 = -57,2 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}} S^{\circ} = 188,7 + 223 - 0,5.205,0 - 2.186,8 = -64,4 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

Ainsi :

$$\Delta_{\text{r}} G_T^{\circ} = -57,2 + 64,4.10^{-3}.T \ /\text{kJ·mol}^{-1}.$$

Applications numériques :

$$\Delta_{\text{r}} G_{298}^{\circ} = -38,0 \text{ kJ·mol}^{-1} \qquad \text{et} \qquad \Delta_{\text{r}} G_{600}^{\circ} = -18,6 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

2. À la température de $T = 600$ K, la constante standard d'équilibre vaut :

$$K_{600}^{\circ} = \exp\left(\frac{18600}{8,314.600} \right) = 41,6.$$

En construisant un tableau d'avancement pour les conditions initiales indiquées :

	$2\,HCl\,(g)$	$+$	$\frac{1}{2}\,H_2O\,(g)$	$=$	$H_2O\,(g)$	$+$	$Cl_2\,(g)$
E. I.	n_0		n_0				
E. F.	$n_0-2\xi$		$n_0-\xi/2$		ξ		ξ

La quantité de matière gazeuse totale vaut $n^{\rm g}_{\rm tot}=2n_0-\xi/2$. La pression totale étant connue, on établit une équation dont la seule inconnue est l'avancement ξ de la réaction :

$$K^\circ_T=\frac{\xi^2(2n_0-\xi/2)^{1/2}}{(n_0-2\xi)^2.(n_0-\xi/2)^{1/2}}.\frac{1}{\overline{p}_{\rm tot}^{1/2}}.$$

Posons $\alpha=\dfrac{\xi}{n_0}$. La nature du système à l'équilibre est décrite par la valeur du paramètre $\alpha^{\rm eq}$ à l'équilibre. Il s'agit donc de résoudre l'équation :

$$41,6=\frac{(\alpha^{\rm eq})^2(2-\alpha^{\rm eq}/2)^{1/2}}{(1-2\alpha^{\rm eq})^2.(1-\alpha^{\rm eq}/2)^{1/2}}.$$

C'est le terme $(1-2\alpha^{\rm eq}/2)$ qui limite la réaction : on peut supposer dans un premier temps que $\alpha^{\rm eq}/2$ est proche de 0,5. On a alors :

$$\varepsilon^{\rm eq}=(1-\alpha^{\rm eq}/2)=\frac{\alpha^{\rm eq}(2-\alpha^{\rm eq}/2)^{1/4}}{\sqrt{41,6}(1-\alpha^{\rm eq}/2)^{1/4}}.$$

On remplace dans le membre de droite le paramètre par la valeur approchée 0,5. Cela permet de calculer $\varepsilon^{\rm eq}$ et donc de proposer une meilleure valeur pour $\alpha^{\rm eq}$. Le processus est répété jusqu'à convergence vers une valeur constante. On obtient successivement :
– pour $\alpha=0,5$, on trouve $\varepsilon^{\rm eq}=0,096$, soit $\alpha=0,452$;
– pour $\alpha=0,452$, on trouve $\varepsilon^{\rm eq}=0,086$, soit $\alpha=0,457$;
– pour $\alpha=0,457$, on trouve $\varepsilon^{\rm eq}=0,087$, soit $\alpha=0,457=\alpha^{\rm eq}$.
La résolution est terminée et il est possible d'en déduire les pressions partielles de chaque participant :

- $p_{\rm HCl}=\dfrac{1-2\alpha^{\rm eq}}{2-\alpha^{\rm eq}/2}.p_{\rm tot}=0,049$ bar et $n_{\rm HCl}=0,086$ mol ;
- $p_{\rm O_2}=\dfrac{1-\alpha^{\rm eq}/2}{2-\alpha^{\rm eq}/2}.p_{\rm tot}=0,436$ bar et $n_{\rm O_2}=0,771$ mol ;
- $p_{\rm H_2O}=p_{\rm Cl_2}=\dfrac{\alpha^{\rm eq}}{2-\alpha^{\rm eq}/2}.p_{\rm tot}=0,258$ bar et $n_{\rm H_2O}=n_{\rm Cl_2}=0,457$ mol.

3. Ici il faut bien lire le texte et bien comprendre que ce qui est demandé n'est pas une enthalpie libre (standard ou non) de réaction mais une variation de l'enthalpie libre entre l'état initial et l'état final. Pour cela on utilise le théorème d'EULER appliqué à la fonction enthalpie libre :

$$G_{\rm i}=\sum n_i.\mu_i=n_0.(\mu_i^\circ({\rm HCl})+RT\ln(\overline{p}^{\rm ini}_{\rm HCl})+\mu_i^\circ({\rm O_2})+RT\ln(\overline{p}^{\rm ini}_{\rm O_2})).$$

Le mélange initial est consitué d'une mole de O_2 et d'une mole de HCl : les pressions initiales sont donc :

$$p^{\rm ini}_{\rm HCl}=p^{\rm ini}_{\rm O_2}=0,5\text{ bar}.$$

Pour le mélange d'équilibre final :

$$G_\mathrm{f} = (n_0 - 2\xi^\mathrm{eq})(\mu^\circ(\mathrm{HCl}) + RT\ln(\overline{p}^\mathrm{eq}_\mathrm{HCl}) + (n_0 - \xi^\mathrm{eq}/2)(\mu^\circ(\mathrm{O_2}) + RT\ln(\overline{p}^\mathrm{eq}_{\mathrm{O_2}})) \\ + \xi^\mathrm{eq}(\mu^\circ(\mathrm{H_2O}) + RT\ln(\overline{p}^\mathrm{eq}_{\mathrm{H_2O}}) + \xi^\mathrm{eq}(\mu^\circ(\mathrm{Cl_2}) + RT\ln(\overline{p}^\mathrm{eq}_{\mathrm{Cl_2}})$$

La variation d'enthalpie s'écrit donc :

$$\Delta G = G_\mathrm{f} - G_\mathrm{i} = n_0 RT\ln\left(\frac{p^\mathrm{eq}_\mathrm{HCl}}{p^\mathrm{ini}_\mathrm{HCl}}.\frac{p^\mathrm{eq}_{\mathrm{O_2}}}{p^\mathrm{ini}_{\mathrm{O_2}}}\right).$$

Les autres termes se simplifient quand on tient compte de la relation entre la constante standard d'équilibre et l'enthalpie libre standard de réaction.

5.8 Pyrométallurgie du cuivre

1. Il y a évolution dans le sens direct dès que l'affinité chimique $\mathscr{A}$ est positive. La réaction engage des solides seuls dans leur phase, l'affinité chimique se confond avec l'affinité chimique standard $\mathscr{A}^\circ$. On doit donc avoir :

$$\mathscr{A}^\circ = -\Delta_\mathrm{r}H^\circ + T\Delta_\mathrm{r}S^\circ > 0$$

avec $\Delta_\mathrm{r}H^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta_\mathrm{f}H^\circ_i = 25\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$ et $\Delta_\mathrm{r}S^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i S^\circ_{\mathrm{m}i} = 27\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$. Il vient :

$$T > \frac{25000}{27} \approx 930\ \mathrm{K} \approx 1000\ \mathrm{K}.$$

L'état final est constitué des produits (et d'un éventuel réactif en excès). La réaction a conduit à la consommation totale du réactif limitant car l'affinité chimique $\mathscr{A}$ demeure positive tout au long de l'évolution (pas de situation d'équilibre chimique).

2. La réaction s'écrit :

$$\mathrm{Cu_2S\ (s)} \quad + \quad \mathrm{O_2\ (g)} \quad = \quad 2\ \mathrm{Cu\ (s)} \quad + \quad \mathrm{SO_2\ (g)}.$$

Le dioxyde de soufre est oxydé en trioxyde de soufre par le dioxygène et peut être utilisé dans la production d'acide sulfurique $\mathrm{H_2SO_4}$.

5.9 Stabilité d'un oxyde de chrome

1. La somme des nombres d'oxydation (degré d'oxydation) des atomes d'un édifice chimique est égale à la charge de l'édifice étudié. Le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut $-$II (sauf exception). Il vient ici un nombre d'oxydation du chrome égal à $+$VI dans $\mathrm{CrO_3(s)}$ et égal à $+$III dans $\mathrm{Cr_2O_3(s)}$.

2. L'approximation d'ELLINGHAM suppose que les grandeurs $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$ et $\Delta_\mathrm{r}S^\circ$ sont indépendantes de T. Leur valeur est par exemple estimée pour $T = 298$ K.

3. Nous avons la relation différentielle :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^\circ}{\mathrm{d}T} = -\Delta_r S^\circ$$

qui permet de calculer $\Delta_r S^\circ = 485.10^{-3}\ \mathrm{kJ{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.
La relation $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ permet de calculer $\Delta_r H^\circ = 80\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$. Le signe de l'entropie standard de réaction précise l'évolution du désordre lié à la réalisation de la réaction. La réaction étudiée est associée à une production de gaz, et donc à une augmentation de désordre. Ce résultat est compatible avec une entropie standard de réaction positive.
4. L'affinité chimique $\mathscr{A}$ est calculée par :

$$\mathscr{A} = -\Delta_r G^\circ - RT\ln Q$$

avec Q quotient de réaction. Dans les conditions de l'exercice, $Q = \left(\dfrac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)^3$. Ainsi :

$$\mathscr{A} = -80.10^3 + 485 \times 298 - 8,31 \times 298 \times \ln(0,2)^3 = 76,5\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}.$$

L'affinité chimique est positive, l'évolution spontanée est observée dans le sens direct : $\rightarrow$.

5.10 Étude thermodynamique de la liaison hydrogène

1. Pour une température T, la constante d'équilibre est liée à la valeur de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction. La fixation par liaison hydrogène d'une molécule d'alcool à un édifice construit possédant $n-1$ molécules d'alcool liées se fait à chaque fois avec la même enthalpie standard de réaction (même liaison créée) et approximativement la même entropie standard de réaction (même évolution du désordre). Les constantes d'équilibre s'écrivent :

$$K^\circ = \frac{a_2}{a_1^2}, \quad K^\circ = \frac{a_3}{a_1 a_2}, \quad K^\circ = \frac{a_4}{a_1 a_3} \quad \ldots \quad K^\circ = \frac{a_n}{a_1 a_{n-1}}.$$

La multiplication de ces relations fournit :

$$(K^\circ)^{n-1} = \frac{a_n}{a_1^n} \qquad \text{et} \qquad a_n = (K^\circ)^{n-1}\, a_1^n.$$

2. La conservation de matière s'écrit :

$$a_0 = a_1 + 2a_2 + \cdots + na_n + \ldots$$

ou encore :

$$\begin{aligned} a_0 &= a_1 + 2K^\circ a_1^2 + 3\,(K^\circ)^2\, a_1^3 + \cdots + n\,(K^\circ)^{n-1}\, a_1^n + \ldots \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} i\,(K^\circ)^{i-1}\, a_1^i = a_1 \sum_{i=1}^{\infty} i\,(K^\circ)^{i-1}\,(a_1)^{i-1} = a_1 \sum_{i=1}^{\infty} i y^{i-1}. \end{aligned}$$

Comme $\sum_{i=1}^{\infty} y^i = \frac{1}{1-y}$, $\sum_{i=1}^{\infty} i y^{i-1}$ qui en est la dérivée par rapport à y, est égale à $\frac{1}{(1-y)^2}$.
Ainsi :

$$\frac{a_1}{(1-y)^2} = a_0$$

qui permet d'écrire :

$$\frac{a_1}{(1-K^\circ a_1)^2} = a_0.$$

3. Nous avons l'équation :

$$a_0 - (2a_0K^\circ + 1)a_1 + (K^\circ)^2 a_0 a_1^2 = 0$$

dont la résolution conduit à :

$$a_1 = \frac{2a_0K^\circ + 1 \pm \sqrt{((2a_0K^\circ + 1))^2 - 4a_0^2 (K^\circ)^2}}{2(K^\circ)^2 a_0}.$$

Une simplification fournit :

$$a_1 = \frac{2a_0K^\circ + 1 \pm \sqrt{4a_0K^\circ + 1}}{2(K^\circ)^2 a_0}.$$

Comme il faut avoir $a_1 < a_0$, la seule solution physiquement acceptable est :

$$a_1 = \frac{2a_0K^\circ + 1 - \sqrt{4a_0K^\circ + 1}}{2(K^\circ)^2 a_0}.$$

4. *Application numérique* : $a_1 = 0{,}183$ mol·L^{-1}.
La valeur de a_2 est calculée par $a_2 = K^\circ a_1^2$.
Application numérique : $a_2 = 8.10^{-3}$ mol·L^{-1}.
De la même façon $a_3 = (K^\circ)^2 a_1^3$.
Application numérique : $a_3 = 3{,}5.10^{-4}$ mol·L^{-1}. On vérifie bien que $y < 1$.
5. On utilise la loi de VAN'T HOFF pour écrire :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

avec $\Delta_r H^\circ$ enthalpie molaire d'une liaison hydrogène.
En supposant cette grandeur indépendante de la température sur la gamme de température utile, il vient par intégration entre $T = 298$ K et $T' = 306$ K :

$$\ln\left(\frac{K^{\circ\prime}}{K^\circ}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right).$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -27{,}2$ kJ·mol^{-1}.

5.11 Préparation du titane

1. La réaction (1) s'écrit :

$$\text{Na}\,(\ell) \quad + \quad \frac{1}{2}\,\text{Cl}_2\,(\text{g}) \qquad = \qquad \text{NaCl}\,(\text{s}).$$

2. L'approximation d'ELLINGHAM suppose que les grandeurs $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de T. Leur valeur est par exemple estimée pour $T = 298$ K.

3. Dans le cadre de cette approximation, l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$ de la réaction (1) en fonction de la température s'exprime par :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ$$

avec $\Delta_r H_1^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -400\ \text{kJ·mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i S_{\text{m}i}^\circ = -100\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.

Il vient :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -400 + 0,1.T/\text{kJ·mol}^{-1}.$$

4. L'équation-bilan à $T_0 = 800$ K de la réaction de réduction du chlorure de titane par le sodium s'écrit :

$$\text{TiCl}_4\,(\text{g}) \quad + \quad 4\,\text{Na}(\ell) \qquad = \qquad \text{Ti}\,(\text{s}) \quad + \quad 4\,\text{NaCl}\,(\text{s}).$$

Cette réaction (3) est une combinaison des réactions (1) et (2) : $(3) = 4 \times (1) - (2)$. En accord avec la loi de HESS : $\Delta_r G_3^\circ = 4\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ = -800 + 0,28.T$.

À $T = T_0$, $\Delta_r G_3^\circ \approx -576\ \text{kJ·mol}^{-1}$, et comme $\Delta_r G_3^\circ = -RT\ln K_3^\circ$, il vient :

$$\Delta_r G_3^\circ = -R\ln(10)T_0 \log\left(K_3^\circ\right).$$

Application numérique : $\log\left(K_3^\circ\right) \approx 36$.

5. Pour que la réaction soit possible, on doit avoir $\mathscr{A} = RT_0 \ln\left(\dfrac{K_3^\circ}{Q}\right) > 0$, avec Q quotient de réaction, c'est-à-dire $Q = \dfrac{p^\circ}{p\,(\text{TiCl}_4)}$. On doit avoir :

$$Q < K_3^\circ \qquad \text{et} \qquad p\,(\text{TiCl}_4) > 10^{-36}\ \text{bar}.$$

Corrigés des problèmes du chapitre 5

5.12 Réduction du trichlorosilane en présence de dihydrogène

1. L'enthalpie standard de réaction est calculée par application de la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 3\Delta_f H^\circ\,(\text{HCl}) - \Delta_f H^\circ\,(\text{SiHCl}_3)\,.$$

L'*application numérique* fournit le résultat à 298 K :

$$\Delta_r H^\circ = 212{,}6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

L'entropie standard de réaction est calculée en utilisant la relation :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i S^\circ_{\text{m}i} = S^\circ_{\text{m}}(\text{Si}) + 3S^\circ_{\text{m}}(\text{HCl}) - S^\circ_{\text{m}}(\text{SiHCl}_3) - S^\circ_{\text{m}}(\text{H}_2).$$

L'*application numérique* conduit à 298 K :

$$\Delta_r S^\circ = 135{,}2\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

2. L'évolution de l'enthalpie standard de réaction avec la température est estimée par la relation :

$$\frac{\text{d}\Delta_r H^\circ}{\text{d}T} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i C^\circ_{p,\text{m},i}.$$

Dans le cas présent :

$$\frac{\text{d}\Delta_r H^\circ}{\text{d}T} = C^\circ_{p,\text{m}}(\text{Si}) + 3C^\circ_{p,\text{m}}(\text{HCl}) - C^\circ_{p,\text{m}}(\text{SiHCl}_3) - C^\circ_{p,\text{m}}(\text{H}_2)$$
$$= -20 + 8{,}9.10^{-3}T + \frac{19{,}1.10^5}{T^2}.$$

L'intégration entre 298 K et 1273 K (correspondant aux 1000 °C de l'énoncé) fournit le résultat :

$$\Delta_r H^\circ(1273) - \Delta_r H^\circ(298) =$$
$$-20(1273-298) + \frac{8{,}9.10^{-3}}{2}\left(1273^2 - 298^2\right) - 19{,}1.10^5\left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{298}\right).$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ(1273) = 204{,}8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

De façon voisine, l'évolution de l'entropie standard de réaction avec la température est estimée par la relation :

$$\frac{\text{d}\Delta_r S^\circ}{\text{d}T} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \frac{C^\circ_{p,\text{m},i}}{T}.$$

Dans le cas présent, nous avons :

$$\frac{\text{d}\Delta_r S^\circ}{\text{d}T} = -\frac{20}{T} + 8{,}9.10^{-3} + \frac{19{,}1.10^5}{T^3}.$$

L'intégration entre 298 K et 1273 K (correspondant aux 1000 °C de l'énoncé) fournit le résultat :

$$\Delta_r S^\circ(1273) - \Delta_r S^\circ(298) = -20\ln\frac{1273}{298} + 8{,}9.10^{-3}(1273-298) +$$
$$19{,}1.10^5.\left(-\frac{1}{2}\right).\left(\frac{1}{1273^2} - \frac{1}{298^2}\right).$$

Application numérique :

$$\Delta_r S^\circ(1273) = 125{,}0\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}.$$

L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ est fournie par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

Ici $\Delta_r G^\circ(1273) = 45{,}7\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$. La loi de GULDBERG-WAAGE s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = -RT\ln K^\circ$$

qui permet ici un calcul numérique de la constante d'équilibre K°.
Application numérique :

$$K^\circ(1273) = 13{,}3.10^{-3}.$$

3. Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q = \frac{p_{\mathrm{HCl}}^3}{p_{\mathrm{H_2}}\, p_{\mathrm{SiHCl_3}}}\frac{1}{p^\circ}.$$

4. Réalisons un tableau d'avancement entre l'état initial et l'état d'équilibre en notant d et e les quantités initiales de matière en trichlorosilane et dihydrogène. L'avancement est noté ξ.

	$SiHCl_3$ (g)	+	H_2 (g)	=	Si (s)	+	3 HCl (g)
E.I.	d		e		0		0
E.F.	$d-\xi$		$e-\xi$		ξ		3ξ

Compte tenu de la définition des paramètres α et β, il vient $\xi = \alpha d$ et $e = \beta d$. Le tableau d'avancement prend la forme suivante :

	$SiHCl_3$ (g)	+	H_2 (g)	=	Si (s)	+	3 HCl (g)
E.I.	d		e		0		0
E.F.	$d(1-\alpha)$		$(\beta-\alpha)\,d$		αd		$3\alpha d$

Le quantité de matière totale gazeuses à l'équilibre s'écrit :

$$n_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{g}} = d(\alpha+\beta+1).$$

Chaque pression partielle est calculée par la relation :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{g}}}p_{\mathrm{T}}$$

avec n_i quantité de matière en gaz i. Ici nous avons les relations :

$$p_{\mathrm{HCl}} = \frac{3\alpha}{\alpha+\beta+1}p_{\mathrm{T}},\quad p_{\mathrm{H_2}} = \frac{\beta-\alpha}{\alpha+\beta+1}p_{\mathrm{T}}\quad\text{et}\quad p_{\mathrm{SiHCl_3}} = \frac{1-\alpha}{\alpha+\beta+1}p_{\mathrm{T}}.$$

En conséquence la constante d'équilibre K° s'exprime par :

$$K^\circ = \frac{27\alpha^3}{(\alpha+\beta+1)(\beta-\alpha)(1-\alpha)}\frac{p_{\mathrm{T}}}{p^\circ}.$$

5. La valeur numérique de K° a été calculée, avec :

$$p_T = 1 \text{ bar} \qquad \text{et} \qquad \beta = 1$$

mélange équimolaire de trichlorosilane et de dihydrogène, il vient :

$$\frac{27\alpha^3}{(\alpha+2)(1-\alpha)^2} = 13,3.10^{-3}.$$

En supposant α faible (négligeable devant 1) cette égalité se simplifie en :

$$\frac{27\alpha^3}{2} = 13,3.10^{-3} \qquad \text{soit} \qquad \alpha \approx 0,1$$

ce qui valide l'hypothèse émise pour l'application numérique. Si on souhaite un résultat plus précis, il est possible de procéder par itérations : la valeur approchée de α ainsi obtenue sert de point de départ pour un nouveau calcul. On réinjecte cette valeur dans l'équation de la constante à chaque fois que α apparaît dans une somme, soit, par exemple, ici à résoudre :

$$\frac{27\alpha^3}{(0,1+2)(1-0,1)^2} = 13,3.10^{-3}$$

qui donne :

$$\alpha = 0,094.$$

Si on répète l'itération, cette nouvelle valeur de α sert de point de départ à un nouveau calcul : il faut maintenant résoudre :

$$\frac{27\alpha^3}{(0,094+2)(1-0,094)^2} = 13,3.10^{-3}$$

qui donne :

$$\alpha = 0,095.$$

Dans ces conditions les pressions partielles peuvent être calculées facilement en utilisant les expressions fournies à la question **4.**
Applications numériques :

$$p_{HCl} = 0,14 \text{ bar}, \quad p_{H_2} = 0,43 \text{ bar} \quad \text{et} \quad p_{SiHCl_3} = 0,43 \text{ bar}.$$

Dans le cas $\beta = 10$ (excès de dihydrogène) l'équation à résoudre s'écrit :

$$\frac{27\alpha^3}{(\alpha+11)(10-\alpha)(1-\alpha)} = 13,3.10^{-3}$$

qui se simplifie en :

$$\frac{27\alpha^3}{110(1-\alpha)} = 13,3.10^{-3}$$

en supposant α négligeable devant 10. La résolution numérique conduit au résultat :

$$\alpha \approx 0,32$$

et valide, en première approximation, l'hypothèse émise pour réaliser l'application numérique.
Si on souhaite un calcul plus précis, on reprend le calcul en injectant cette première proposition pour la valeur numérique de α dans la résolution soit :

$$\frac{27\alpha^3}{(0,32+11)(10-0,32)(1-0,32)} = 13,3.10^{-3}$$

qui donne :

$$\alpha = 0,33.$$

Une nouvelle itération conduit au même résultat.
La transformation du trichlorosilane est plus efficace que dans le cas d'un mélange équimolaire envisagé à la même pression. Dans le cas :

$$p_T = 0,1 \text{ bar} \qquad \text{et} \qquad \alpha = 1$$

l'équation à résoudre s'écrit :

$$\frac{27\alpha^3}{(\alpha+2)(1-\alpha)^2}0,1 = 13,3.10^{-3}$$

qui se simplifie en :

$$\frac{27\alpha^3}{2(1-\alpha)^2}0,1 = 13,3.10^{-3}$$

en supposant α négligeable devant 2. La résolution numérique conduit au résultat :

$$\alpha \approx 0,18$$

et valide, en première approximation, l'hypothèse émise pour réaliser l'application numérique.
Si on souhaite un calcul plus précis, on reprend le calcul en injectant cette première proposition pour la valeur numérique de α dans la résolution soit :

$$\frac{27\alpha^3}{(0,18+2)(1-0,18)^2}0,1 = 13,3.10^{-3}$$

qui donne :

$$\alpha = 0,19.$$

Une nouvelle itération conduit au même résultat.
La transformation du trichlorosilane est plus efficace que dans le cas d'un même mélange envisagé à la pression $p_T = 1$ bar.

5.13 Étude d'un équilibre entre gaz

1. Réalisons un tableau d'avancement (en quantité de matière) entre l'état initial et l'état d'équilibre, ξ désigne l'avancement de la réaction :

	$2\,HI\,(g)$	$=$	$I_2\,(g)$	$+$	$H_2\,(g)$
EI	2		0		0
EF	$2-2\xi$		ξ		ξ

L'équation d'état des gaz parfaits appliquée à l'état initial fournit la relation :

$$p_i V = 2RT.$$

Application numérique :

$$p_i = 24{,}96 \text{ bar} \approx 25{,}0 \text{ bar}$$

À l'équilibre la pression partielle en dihydrogène p_{H_2} s'exprime par :

$$p_{H_2} = \frac{\xi RT}{V} = 3{,}1 \text{ bar}.$$

Dans ces conditions la pression totale p_T vérifie la relation :

$$p_T = (2-2\xi+\xi+\xi)\,\frac{RT}{V}.$$

Par conséquent :

$$p_T = p_i = 24{,}96 \text{ bar}.$$

2. La constante d'équilibre K_1° s'exprime en fonction des pressions partielles par la relation :

$$K_1^\circ = \frac{p_{I_2} p_{H_2}}{p_{HI}^2}.$$

Or :

$$p_{I_2} = p_{H_2} \qquad \text{et} \qquad p_T = p_{I_2} + p_{H_2} + p_{HI}.$$

En conséquence :

$$K_1^\circ = \frac{p_{H_2}^2}{(p_T - 2p_{H_2})^2}.$$

Application numérique :

$$K_1^\circ = 2{,}73.10^{-2} \qquad \text{à} \qquad T = 900 \text{ K}.$$

3. Réalisons le tableau d'avancement correspondant au même équilibre en notant n_0 la quantité de matière initiale en iodure d'hydrogène et α le coefficient de dissociation de l'iodure d'hydrogène :

	$2\,HI\,(g)$	$=$	$I_2\,(g)$	$+$	$H_2\,(g)$
E.I.	n_0		0		0
E.F.	$n_0\,(1-\alpha)$		$\frac{\alpha}{2} n_0$		$\frac{\alpha}{2} n_0$

La pression partielle en dihydrogène s'exprime par :

$$p_{H_2} = \frac{\alpha RT}{V}$$

car $n_0 = 2$ mol dans le cas étudié. Ceci permet de calculer numériquement la valeur de α :

$$\alpha = \frac{p_{H_2} V}{RT} = 0,24.$$

4. Nous calculons le quotient de réaction observé dans l'état initial :

$$Q = \frac{p_{I_2} p_{H_2}}{p_{HI}^2}$$

avec :

$$p_{I_2} = p_{H_2} = \frac{RT}{V} \qquad \text{et} \qquad p_{HI} = \frac{2RT}{V}.$$

Le quotient de réaction est alors donné par $Q = 0,25$. Comme $Q \neq K_1^\circ$ le système n'est pas initialement à l'équilibre. Le signe de l'affinité chimique $\mathscr{A}$ indique le sens spontané de réaction :

$$\mathscr{A} = RT \ln\left(\frac{K_1^\circ}{Q}\right)$$

qui est ici de signe négatif. Il y a évolution dans le sens de formation de l'iodure d'hydrogène.

5. Nous appliquons la relation de VAN'T HOFF :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_1^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Comme la constante d'équilibre diminue alors que la température diminue, nous pouvons conclure que :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_1^\circ}{\mathrm{d}T}$$

est de signe positif. En conséquence l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est positive (réaction endothermique). L'intégration de la relation de VAN'T HOFF entre les températures T_1 et T_2, en supposant$\Delta_r H^\circ$ indépendant de la température dans la plage étudiée, fournit :

$$\ln\left(\frac{K_1^\circ(T_2)}{K_1^\circ(T_1)}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Cette expression permet le calcul de l'enthalpie standard de réaction. *Application numérique* :

$$\Delta_r H^\circ = 9,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

6. Nous supposons ici que l'entropie standard de réaction varie peu avec la température. À 769 K :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_1^\circ = \Delta_r H^\circ - T_2 \Delta_r S^\circ.$$

D'où :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ + RT \ln K_1^\circ}{T_2}.$$

Une *application numérique* conduit à :

$$\Delta_r S^\circ = -19 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

7. Réalisons un tableau d'avancement (en quantité de matière) entre l'état initial et l'état d'équilibre, ξ désigne l'avancement de la réaction :

	NH_4I (s)	=	NH_3 (g)	+	HI (g)
EI	excès		0		0
EF	excès		ξ		ξ

Dans ces conditions les pressions partielles sont telles que :

$$p_{HI} = p_{NH_3} \qquad \text{et} \qquad p_1 = p_{HI} + p_{NH_3} = 2 \text{ bar}.$$

Alors :

$$K^\circ = \frac{p_{NH_3} p_{HI}}{p^{\circ 2}} = 1.$$

8. L'iodure d'hydrogène HI(g) se dissocie selon la réaction :

$$\text{HI (g)} \quad = \quad \frac{1}{2}\,\text{H}_2\,\text{(g)} \quad + \quad \frac{1}{2}\,\text{I}_2\,\text{(g)}.$$

La quantité de matière gazeuse n'évoluant pas, cette transformation n'occasionne pas de variation de pression. Cependant, comme la disparition de l'iodure d'hydrogène provoque la dissociation de l'iodure d'ammonium NH_4I(s) en gaz, la pression augmente.

9. Nous devons réaliser un tableau d'avancement faisant intervenir les deux équilibres simultanés. Notonsξ_1 l'avancement correspondant à l'équilibre de dissociation de l'iodure d'ammonium et notons ξ_2 l'avancement correspondant à l'équilibre de dissociation de l'iodure d'hydrogène.

	NH_4I (s)	=	NH_3 (g)	+	HI (g)
EI	excès		0		0
EF	excès		ξ_1		$\xi_1 - 2\xi_2$

et

	2 HI (g)	=	I_2 (g)	+	H_2 (g)
EI					
EF	$\xi_1 - 2\xi_2$		ξ_2		ξ_2

À la température de travail, le premier équilibre a pour constante d'équilibre standard $K_2^\circ = 1$ et le deuxième équilibre $K_1^\circ = 2,18.10^{-2}$. Les pressions partielles s'expriment par :

$$p_{NH_3} = \frac{\xi_1 RT}{V}, \quad p_{HI} = \frac{(\xi_1 - 2\xi_2)RT}{V} \quad \text{et} \quad p_{H_2} = \frac{\xi_2 RT}{V}.$$

Ces relations permettent d'établir deux relations entre pressions partielles, soit :

$$p_{NH_3} = 2p_{H_2} + p_{HI} \qquad \text{et} \qquad p_{H_2} = p_{I_2}.$$

En utilisant les expressions des constantes d'équilibre en fonction de pressions partielles, nous obtenons :

$$\sqrt{K_1^\circ} = \frac{p_{H_2}}{p_{HI}} \qquad \text{et} \qquad K_2^\circ.(p^\circ)^2 = p_{NH_3}.p_{HI}$$

ce qui permet d'établir une équation dont la résolution donne p_{HI} :

$$K_2^\circ.(p^\circ)^2 = p_{HI}.(p_{HI} + 2\sqrt{K_1^\circ}.p_{HI})$$

soit :

$$p_{HI} = \sqrt{\frac{K_2^\circ}{(1+2\sqrt{K_1^\circ})}}.p^\circ$$

puis, en utilisant les expressions des constantes d'équilibre, les autres pressions partielles.

$$p_{HI} = \frac{1}{\sqrt{(1+2.\sqrt{2,18.10^{-2}})}} = 0{,}88 \text{ bar.}$$

Les autres pressions s'en déduisent :

$$p_{H_2} = p_{I_2} = \sqrt{K_1^\circ}\, p_{HI} = 0{,}13 \text{ bar.}$$

$$p_{NH_3} = 2p_{H_2} + p_{HI} = 2.0{,}13 + 0{,}88 = 1{,}14 \text{ bar.}$$

La pression totale est enfin estimée par :

$$p_T = p_{H_2} + p_{I_2} + p_{HI} + p_{NH_3} = 2{,}28 \text{ bar.}$$

5.14 Décomposition thermique du gypse

1. Exprimons les deux constantes d'équilibre en fonction des pressions partielles :

$$K_1^\circ = 0{,}95 = \frac{p_{SO_3}}{p^\circ} \qquad \text{et} \qquad K_2^\circ = 400 = \frac{p_{SO_2}^2 p_{O_2}}{p_{SO_3}^2}\frac{1}{p^\circ}.$$

2. La pression partielle en trioxyde de soufre est calculée en utilisant la constante d'équilibre K_1° :

$$p_{SO_3} = 0{,}95 \text{ bar.}$$

Comme :

$$p_{O_2} = \frac{1}{2} p_{SO_2}$$

il vient en utilisant la constante d'équilibre K_2° :

$$p_{SO_2} = 8{,}96 \text{ bar} \qquad \text{et} \qquad p_{O_2} = 4{,}48 \text{ bar.}$$

3. Réalisons un tableau d'avancement en notant ξ_1 l'avancement relatif à l'équilibre de décomposition du gypse et ξ_2 l'avancement relatif à l'équilibre de décomposition du trioxyde de soufre. À l'équilibre nous avons :

	$CaSO_4$ (s)	+	SiO_2 (s)	=	$CaSiO_3$ (s)	+	SO_3 (g)
EF	excès		excès		ξ_1		$\xi_1 - 2\xi_2$

et

$$\begin{array}{lccccc} & 2\,SO_3\,(g) & = & 2\,SO_2\,(g) & + & O_2\,(g). \\ EF & \xi_1 - 2\xi_2 & & 2\xi_2 & & \xi_2 \end{array}$$

La quantité de matière en trioxyde de soufre est calculée par utilisation de la relation :

$$p_{SO_3} = \frac{n_{SO_3} RT}{V} \qquad \text{soit} \qquad n_{SO_3} = 8{,}2.10^{-2}\ \text{mol} = \xi_1 - 2\xi_2.$$

La quantité de matière en dioxygène est fournie par la relation :

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2} RT}{V} \qquad \text{avec} \qquad n_{O_2} = \xi_2 = 0{,}39\ \text{mol}.$$

Ces relations permettent d'estimer les avancements :

$$\xi_1 = 0{,}86\ \text{mol} \qquad \text{et} \qquad \xi_2 = 0{,}39\ \text{mol}.$$

En fin de réaction il reste une quantité de matière en $CaSO_4(s)$ et $SiO_2(s)$ égale à :

$$n(CaSO_4) = n(SiO_2) = 1 - \xi_1 = 0{,}14\ \text{mol}.$$

4. Lorsque survient la rupture de l'équilibre par disparition des réactifs, l'avancement ξ_1 est égal à 1 mol. Le calcul de $p_{SO_3} + p_{SO_2}$ conduit à :

$$p_{SO_3} + p_{SO_2} = \frac{\xi_1 RT}{V}.$$

Comme :

$$p_{SO_3} = 0{,}95\ \text{bar} \qquad \text{et} \qquad p_{SO_2} = 8{,}96\ \text{bar}$$

il vient :

$$V = 11{,}7\ \text{L}.$$

5. L'affinité chimique s'exprime par :

$$\mathscr{A} = RT \ln\left(\frac{K_3^\circ}{p_{SO_3}} p^\circ\right).$$

Comme $p_{SO_3} = 0{,}95$ bar, il vient :

$$\mathscr{A} = -137{,}5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

qui indique par son signe négatif que la transformation en oxyde de calcium CaO(s) n'est pas permise thermodynamiquement.

5.15 Oxydes de vanadium

1. La température T_i est la température de transition entre les variétés α et β sous la pression considérée. Par analogie avec le changement d'état du corps pur, il existe une relation de la forme $p = f(T)$ liant pression et température correspondant à la réalisation de l'équilibre.

2. À la température $T_i = 72\ °C = 345\ K$, l'affinité chimique de la réaction s'annule ($\mathscr{A} = 0$) : l'équilibre entre les deux phases existe à cette température. En considérant les deux variétés α et β non miscibles, leur activité est égale à 1 et l'affinité chimique se confond avec l'affinité chimique standard $\mathscr{A}^\circ$. Nous avons ici $\mathscr{A}^\circ = 0$. Or :

$$\mathscr{A}^\circ(345) = -\Delta_r H^\circ(345) + T_i \Delta_r S^\circ(345)$$

qui permet de calculer l'entropie standard de réaction. Nous avons :

$$\Delta_r S^\circ(345) = \frac{\Delta_r H^\circ(345)}{T_i}$$

qui permet de calculer :

$$\Delta_r S^\circ(345) = S^\circ_m(V_2O_4(\beta)) - S^\circ_m(V_2O_4(\alpha)) = 25{,}0\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$$

à la température $T = 345\ K$.
À partir des valeurs calculées à la température $T = 345\ K$, il est possible de déterminer les valeurs de ces grandeurs à $T = 298\ K$. Ainsi :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i C^\circ_{p,m,i} = C^\circ_{p,m}(V_2O_4(\beta)) - C^\circ_{p,m}(V_2O_4(\alpha))$$

et donc par intégration entre 298 K et 345 K il vient :

$$\Delta_r H^\circ(345) - \Delta_r H^\circ(298) = \left[C^\circ_{p,m}(V_2O_4(\beta)) - C^\circ_{p,m}(V_2O_4(\alpha))\right].(345 - 298)$$

qui permet de calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(298)$.
Ainsi : $\Delta_r H^\circ(298) = 8551\ J{\cdot}mol^{-1}$. De façon voisine :

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \frac{C^\circ_{p,m,i}}{T} = \frac{C^\circ_{p,m}(V_2O_4(\beta)) - C^\circ_{p,m}(V_2O_4(\alpha))}{T}$$

et donc par intégration entre 298 K et 345 K il vient :

$$\Delta_r S^\circ(345) - \Delta_r S^\circ(298) = \left[C^\circ_{p,m}(V_2O_4(\beta)) - C^\circ_{p,m}(V_2O_4(\alpha))\right] \ln\frac{345}{298}.$$

Ainsi $\Delta_r S^\circ(298) = 24{,}8\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Finalement :

$$\mathscr{A}^\circ(298) = T\Delta_r S^\circ(298) - \Delta_r H^\circ(298) = -1160\ J{\cdot}mol^{-1}.$$

L'affinité chimique standard (qui se confond ici avec l'affinité chimique) est négative. La réaction est alors spontanée dans le sens $\beta \to \alpha$. La variété α est la variété stable à 298 K. Par ailleurs :

$$\Delta_r S^\circ(345) = S^\circ_m(V_2O_4(\beta)) - S^\circ_m(V_2O_4(\alpha)) > 0$$

et donc :

$$S^\circ_m(V_2O_4(\beta)) > S^\circ_m(V_2O_4(\alpha)).$$

La variété α est plus ordonnée que la variété β.

3. La température $T = 767$ °C est la température d'inversion de l'équilibre. Calculons l'affinité chimique initiale par la relation :

$$\mathscr{A} = \mathscr{A}^\circ - RT \ln Q$$

avec Q quotient de réaction (exprimé à l'aide des pressions partielles initiales). Dans le cas présent :

$$\mathscr{A} = \mathscr{A}^\circ - RT \ln \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}} p^\circ.$$

En utilisant l'expression :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{tot}^g} p_T$$

avec n_i, quantité de matière en gaz i, n_{tot}^g, quantité de matière gazeuse et p_T, pression totale, il vient :

$$p_{SO_3} = 0{,}3 \text{ bar}, \quad p_{SO_2} = 0{,}2 \text{ bar} \quad \text{et} \quad p_{O_2} = 0{,}1 \text{ bar}.$$

Alors :

$$\mathscr{A} = -26{,}9 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

et la réaction a lieu dans le sens de dissociation du trioxyde de soufre.

4. Réalisons un tableau d'avancement en faisant intervenir le coefficient de dissociation α du dioxyde desoufre :

	$2\ SO_2$ (g)	+	O_2 (g)	=	$2\ SO_3$ (g)
EI	1		1		0
EF	$1-\alpha$		$1-\frac{\alpha}{2}$		α

et il y a 4 mol de diazote. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}} p^\circ$$

avec une nouvelle fois :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{tot}^g} p_T.$$

Nous avons après calcul :

$$K^\circ = \frac{\alpha^2 \left(6 - \frac{\alpha}{2}\right)}{(1-\alpha)^2 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} \frac{p^\circ}{p_T}.$$

La résolution (numérique) de cette équation donne $\alpha = 0,84$. Dans ces conditions la synthèse du trioxyde de soufre est favorisée.

5. Pour $T = 767$ °C, la constante d'équilibre est $K^\circ = 1$. La réaction n'est pas favorisée si on augmente la température. En conséquence il est préférable d'opérer à basse température. L'utilisation d'un catalyseur se révèle utile car la baisse de température favorise thermodynamiquement la réaction mais défavorise la cinétique.

5.16 Réaction chimique et création d'entropie

1. Préliminaires

1.a La variation d'entropie est la somme de deux contributions : un terme de création d'entropie noté ici S_{cr} et un terme d'échange S_{ech}, relié au transfert thermique Q et à la température de la frontière qui ici est uniforme et constante au cours de la transformation :

$$\Delta S = S_{ech} + S_{cr} = \frac{Q}{T_0} + S_{cr}$$

ce qui donne :

$$S_{cr} = \Delta S - \frac{Q}{T_0}.$$

Le deuxième principe énonce que la création d'entropie est positive ou nulle. C'est un principe d'évolution car il énonce que parmi toutes les transformations compatibles avec le principe de conservation d'énergie, seules celles qui se font avec création d'entropie positive sont envisageables.

1.b La grandeur ΔH représente la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état final d'équilibre :

$$\Delta H = H_f - H_i = U_f - U_i + p_f V_f - p_i V_i.$$

L'application du premier principe conduit à :

$$\Delta U = Q - \int p_{ext} \mathrm{d}V$$

soit, en tenant compte de la valeur constante de la pression extérieure au cours de la transformation ($p_{ext} = p^\circ$) :

$$\Delta U = Q - p_{ext}(V_f - V_i) = Q - p^\circ(V_f - V_i)$$

ce qui donne pour la variation d'enthalpie :

$$\Delta H = Q - p^\circ(V_f - V_i) + p_f V_f - p_i V_i$$

soit, en tenant a nouveau compte de $p_i = p_f = p^\circ$, les derniers termes se simplifient et :

$$\Delta H = Q.$$

1.c En utilisant la relation entre enthalpie libre et enthalpie ($G = H - TS$) et en tenant compte de la valeur constante de la température extérieure ($T = T_0$) :

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = Q - T_0 \Delta S = Q - T_0.(\frac{Q}{T_0} + \S_{cr}) = -T_0.S_{cr}.$$

Comme le deuxième principe stipule que S_{cr} est supérieure ou égale à zéro, nous en déduisons que la variation d'enthalpie libre est négative ou nulle (évolution à pression extérieure et température extérieure constantes).

2. Formation du chlorure d'hydrogène

2.a La relation entre enthalpie standard de réaction, entropie standard de réaction et constante d'équilibre standard de réaction est donnée par les équations suivantes :

$$\Delta_r G^\circ_T + RT\ln K^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T + RT\ln K^\circ_T = 0.$$

Les données de l'énoncé indiquent les valeurs d'enthalpie standard de réaction et d'entropie standard de réaction à la température T_0 et donc :

$$K^\circ_{T_0} = \exp\left(-\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta_r H^\circ_{T_0}}{T_0} - \Delta_r S^\circ_{T_0}\right)\right).$$

Application numérique :

$$K^\circ_{T_0} = \exp\left(\frac{1}{8,31}\left(\frac{185}{0,298} + 20\right)\right) = 2,97.10^{33}.$$

Cette valeur signifie que la réaction est totale. C'est la valeur de l'enthalpie standard de la réaction qui est principalement responsable de la formation très favorisée du chlorure d'hydrogène.

2.b Pour la variation d'enthalpie dans les conditions où a lieu la réaction, il vient :

$$\Delta H = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \mathrm{d}\xi = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H_T \,\mathrm{d}\xi.$$

Dans le cas d'un mélange parfait de gaz parfaits, l'enthalpie molaire partielle de chaque participant ne dépend que de la température et il vient :

$$\Delta_r H_T = \sum_i \nu_i \overline{H}_i = \sum_i \nu_i \overline{H}^\circ_i = \Delta_r H^\circ_T$$

et donc :

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ_T.(\xi_f - \xi_i).$$

En tenant compte des conditions initiales, $\xi_f - \xi_i = n_0 - 0 = n_0$, soit :

$$\Delta H = -185 \text{ kJ}.$$

La réaction est très exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$.

2.c Pour un gaz parfait appartenant à un mélange parfait de gaz parfaits :

$$\mu_i(p,T) = \mu^\circ_i(T) + RT.\ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right) = \mu^\circ_i(T) + RT.\ln\left(x^g_i \frac{p}{p^\circ}\right).$$

2.d Calcul de la variation d'enthalpie libre

Les quantités de matière initiales présentes sont n_0 en dihydrogène et n_0 en dichlore. À l'état final, la quantité de matière présente est $2n_0$ en chlorure d'hydrogène.

$$\begin{aligned}\Delta G = G_f - G_i = 2n_0(\mu^\circ(\mathrm{HCl}) + RT_0\ln\big(x_f(\mathrm{HCl})\frac{p}{p^\circ}\big)) \\ - n_0(\mu^\circ(\mathrm{H_2}) + RT_0\ln\big(x_i(\mathrm{H_2})\frac{p}{p^\circ}\big))) - n_0(\mu^\circ(\mathrm{Cl_2}) + RT_0\ln\big(x_i(\mathrm{Cl_2})\frac{p}{p^\circ}\big)))\end{aligned}$$

L'état initial est un mélange équimolaire de dichlore et de dihydrogène.
Donc $x_i(H_2) = x_i(Cl_2) = 0,5$. La réaction étant totale, l'état final est du chlorure d'hydrogène pur. Donc $x_f(HCl) = 1$. Il vient :

$$\Delta G = n_0\left[2\mu^\circ(HCl) + 2RT_0\ln\left(x_f(HCl)\right) - \mu^\circ(H_2) - \mu^\circ(Cl_2)) - 2RT_0\ln\left(x_i(Cl_2)\right)\right]$$

soit :

$$\Delta G = n_0\left[\Delta_r G^\circ_{T_0} + 2RT_0\ln\left(\frac{x_f(HCl)}{x_i(Cl_2)}\right)\right].$$

Il a été établi à la question **1.c.** que, pour un système évoluant à température extérieure constante et à pression extérieure constante, le terme de création d'entropie S_{cr} et la variation d'enthalpie libre sont liés par :

$$\Delta G = -T_0.S_{cr}.$$

D'où on déduit, dans le cas de la transformation étudiée :

$$S_{cr} = 2Rn_0\ln(x_i(Cl_2)) - \frac{n_0\Delta_r G^\circ_{T_0}}{T_0}.$$

Application numérique :

$$S_{cr} = 2.8,31.\ln(0,5) - \frac{(-185.10^3 - 20.298)}{298} = 629,3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Pour la variation d'entropie ΔS au cours de la transformation chimique :

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} + S_{cr} = \frac{n_0\Delta_r H^\circ_{T_0}}{T_0} - \frac{n_0(\Delta_r H^\circ_{T_0} - T_0.\Delta_r S^\circ_{T_0} 2RT_0\ln(x_f(Cl_2)))}{T_0}$$

ce qui donne après simplification :

$$\Delta S = n_0(\Delta_r S^\circ_{T_0} + 2R\ln(x_i(Cl_2)))$$

ce qui donne *numériquement* :

$$\Delta S = 20 + 2.8,31.\ln(0,5) = 8,5\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

La source principale de création d'entropie est la réaction chimique : il existe une contribution de mélange (le terme en ln).

3. Dissociation du tétraoxyde de diazote

3.a Les données thermodynamiques à $T_0 = 298$ K permettent le calcul de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard à la température T_0 :

$$\Delta_r H^\circ_{T_0} = 2\Delta_f H^\circ_{T_0}(NO_2) - \Delta_f H^\circ_{T_0}(N_2O_4)$$

$$\Delta_r S^\circ_{T_0} = 2S^\circ_{m,T_0}(NO_2) - S^\circ_{m,T_0}(N_2O_4)$$

ce qui donne *numériquement* :

$$\Delta_r H^\circ_{T_0} = 2.33,2 - 9,16 = 57,2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_{T_0} = 2.240 - 304 = 176\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3.b La constante d'équilibre standard s'écrit en fonction de l'enthapie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction selon :

$$\Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S_T^\circ + RT\ln(K_T^\circ) = 0$$

soit, à la température $T_0 = 298$ K :

$$K_{T_0}^\circ = \exp\left(\frac{1}{8,31}\left(176 - \frac{57,2}{0,298}\right)\right) = 0,147.$$

3.c L'écriture des quantités de matière pour la réaction de dissociation du tétraoxyde de diazote donne :

	N_2O_4 (g)	=	2 NO_2 (g)
E. I.	n_0		
E. F.	$n_0 - \xi^{eq}$		$2\xi^{eq}$

La quantité de matière gazeuse totale vaut $n_{tot}^g = n_0 + \xi^{eq}$. Ainsi, les pressions partielles s'écrivent en fonction de la pression totale, de la quantité de matière initiale n_0 et de l'avancement ξ^{eq} :

$$p_{N_2O_4} = \frac{n_0 - \xi^{eq}}{n_0 + \xi^{eq}} \cdot p_{tot} \qquad \text{et} \qquad p_{NO_2} = \frac{2\xi^{eq}}{n_0 + \xi^{eq}} \cdot p_{tot}.$$

L'expression de la constante d'équilibre conduit à :

$$K_{T_0}^\circ = \frac{(2\xi^{eq})^2}{(n_0 - \xi^{eq})(n_0 + \xi^{eq})} \cdot \frac{p_{tot}}{p^\circ}$$

donc à résoudre :

$$\frac{K_{T_0}^\circ}{4\overline{p}_{tot}} = \frac{(\xi^{eq})^2}{(n_0^2 - (\xi^{eq})^2)}$$

soit, en posant $\alpha = \dfrac{\xi}{n_0}$:

$$\frac{4\overline{p}_{tot}}{K_{T_0}^\circ} = \frac{1}{\alpha^2} - 1$$

$$\alpha^{eq} = \frac{1}{\sqrt{1 + \dfrac{4\overline{p}_{tot}}{K_{T_0}^\circ}}}.$$

Application numérique :

$$\alpha^{eq} = \frac{1}{\sqrt{1 + \dfrac{4}{0,147}}} = 0,188.$$

$$n_{N_2O_4} = 1 - 0,188 = 0,812 \text{ mol} \qquad \text{et} \qquad n_{NO_2} = 2.0,188 = 0,376 \text{ mol}$$

3.d La variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état d'équilibre s'écrit :

$$\Delta H = H_\mathrm{f} - H_\mathrm{i} = (n_0 - \xi^\mathrm{eq})\overline{H}_\mathrm{f}(\mathrm{N_2O_4}) + 2\xi^\mathrm{eq}\overline{H}_\mathrm{f}(\mathrm{NO_2}) - n_0\overline{H}_\mathrm{ini}(\mathrm{N_2O_4}).$$

Or les gaz sont supposés se comporter comme des gaz parfaits et l'enthalpie se déduit facilement du potentiel chimique par utilisation de la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\begin{aligned}\overline{H}_i &= -T^2.\left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,comp.} = -T^2.\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^\circ(T)}{T} + R\ln(x_i)\right)\right)_{p,comp.} \\ &= -T^2.\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^\circ(T)}{T}\right)\right)_{p,comp.} \\ &= \overline{H}_i^\circ\end{aligned}$$

L'enthalpie molaire partielle ne dépend que de la température et donc :

$$\overline{H}_\mathrm{f}(\mathrm{N_2O_4}) = \overline{H}_\mathrm{ini}(\mathrm{N_2O_4}) = \overline{H}^\circ(\mathrm{N_2O_4})$$

et l'expression de la variation d'enthalpie se simplifie en :

$$\Delta H = -\xi^\mathrm{eq}\overline{H}^\circ(\mathrm{N_2O_4}) + 2\xi^\mathrm{eq}\overline{H}^\circ(\mathrm{NO_2}) = \xi^\mathrm{eq}(2\overline{H}^\circ(\mathrm{NO_2}) - \overline{H}^\circ(\mathrm{N_2O_4})) = \xi^\mathrm{eq}\Delta_\mathrm{r}H^\circ$$

Application numérique :

$$\Delta H = 0,188.(57,1.10^3) = 10,8\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}.$$

La réaction est endothermique.

3.e L'entropie d'échange $S_\mathrm{ech} = \dfrac{Q}{T_0} = \dfrac{\Delta H}{T_0}$, ce qui donne :

$$S_\mathrm{ech} = \frac{10800}{298} = 36,1\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}}.$$

La variation d'entropie s'écrit donc :

$$\Delta S = S_\mathrm{ech} + S_\mathrm{cr} = 36,1 + 3,1 = 39,2\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}}.$$

Le terme de création d'entropie est lié au mélange des réactifs/produits.

5.17 Étude de la solubilité du chlorure de potassium dans l'eau

1. Solubilité du chlorure de potassium dans l'eau pure

1.a Le dosage permet de déterminer la quantité de matière d'ions chlorure. La réaction de dosage est la précipitation des ions chlorure avec les ions argent(I) selon :

$$\mathrm{Cl^-\ (aq)} \quad + \quad \mathrm{Ag^+\ (aq)} \quad = \quad \mathrm{AgCl\ (s)}.$$

La concentration en ions chlorure décroît au cours du titrage et diminue brutalement lors du passage par le point équivalent (réactifs introduits en proportions stœchiométriques). L'augmentation simultanée de la concentration en ions argent(I) se traduit par l'apparition du précipité de chromate d'argent(I) $\mathrm{Ag_2CrO_4}$ de couleur rouge/rose, ce qui permet de mettre en évidence le point équivalent (colorimétrie).

1.b La solution S est obtenue par dilution au centième : sa concentration c_S en ions chlorure est donc 100 fois inférieure à celle de la solution saturée. Notons V_0 le volume de l'échantillon à doser et c_0 celui de la solution titrante, V_{eq} le volume équivalent. La stœchiométrie de la réaction de titrage impose la relation :

$$c_0.V_{eq} = c_S.V_0$$

et la concentration c est donc égale à :

$$c = 100.\frac{V_{eq}}{V_0}.c_0.$$

1.c La solubilté du chlorure de potassium croît avec la température : le processus de dissolution décrit par l'équilibre suivant :

$$\text{KCl (s)} \quad = \quad \text{K}^+ \text{ (aq)} \quad + \quad \text{Cl}^- \text{ (aq)} \qquad K_s^\circ = \frac{[\text{K}^+].[\text{Cl}^-]}{c_{\text{réf}}^2} = \left(\frac{c}{c_{\text{réf}}}\right)^2.$$

La constante de cet équilibre croît avec la température et ce processus est donc endothermique : en utilisant la relation de VAN'T HOFF, il est établi que l'enthalpie standard de réaction est positive. Pour estimer l'entalpie standard de réaction, on fait l'hypothèse que cette grandeur est indépendante de la température. L'intégration dans ces conditions de la relation de VAN'T HOFF conduit à :

$$\ln\left(K_s^\circ\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}.\frac{1}{T} + \text{cte}$$

et le tracé de $\ln\left(K_s^\circ\right)$ en fonction de T^{-1} doit donner une droite. L'exploitation des résultats expérimentaux montre seulement un accord très approximatif avec cette corrélation linéaire sur l'intervalle de température exploré. Il est donc préférable de travailler sur un intervalle de température plus restreint, juste entre $\theta_1 = 20\,^\circ\text{C}$ et $\theta_2 = 30\,^\circ\text{C}$ pour l'estimation de l'enthalpie standard de réaction :

$$\ln\left(\frac{K_s^\circ(T_2)}{K_s^\circ(T_1)}\right) = \ln\left(\frac{c^2(T_2)}{c^2(T_1)}\right) = \left(\frac{\Delta_r H_T^\circ}{R}\right).\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Application numérique :

$$\Delta_r H_T^\circ = 8,31.\frac{2\ln\left(\dfrac{4,32}{4,05}\right)}{\left(\dfrac{1}{293} - \dfrac{1}{303}\right)} = 9,53\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

1.d Évaluation de l'enthalpie standard de dissolution par calorimétrie.

Calculons la capacité thermique totale du système (calorimètre + solution) qui reçoit le transfert thermique de la réaction chimique.

La solution recevant le transfert thermique est la solution finale qui contient 5 g de chlorure de potassium (soit $\dfrac{5}{(39,1+35,5)} = 0,067$ mol) et 200 mL d'eau (soit $\dfrac{200}{18} = 11,11$ mol).

Comme la quantité de matière en chlorure de potassium est très inférieure à celle de l'eau, il est raisonnable d'assimiler la capacité thermique de la solution à celle du solvant. La capacité thermique totale Γ_{tot} est donc :

$$\Gamma_{tot} = 88 + 75,47.11,11 = 926,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Le transfert thermique dû à la réaction chimique se traduit par la variation de température du système, soit :

$$Q = -\Delta H \approx -\Delta_r H^\circ.\xi = -\Gamma_{tot}.\Delta T$$

où ξ est l'avancement de la réaction de dissolution, limité par la quantité de matière initiale de chlorure de potassium, soit $\xi = 0{,}067$ mol. *Application numérique* :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{926,6.1,2}{0,067} = 16{,}6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

1.e L'écart entre les deux valeurs ne peut pas être expliqué par les incertitudes expérimentales. Les données thermodynamiques permettent de calculer la valeur issue de la littérature. Considérons la réaction de dissolution du chlorure de potassium :

$$\text{KCl (s)} \quad = \quad \text{K}^+ \text{ (aq)} \quad + \quad \text{Cl}^- \text{ (aq)}.$$

L'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation selon :

$$\Delta_{diss} H^\circ(\text{KCl}) = \Delta_f H^\circ(\text{K}^+(\text{aq})) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{KCl(s)})$$

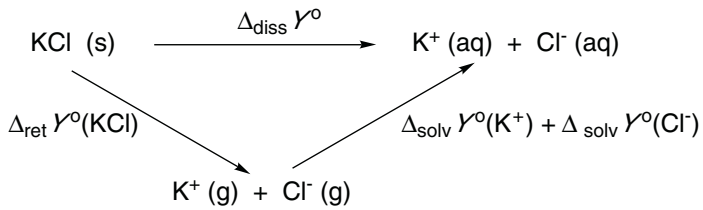
Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = -252,4 - 167,2 + 436,39 = 16{,}8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

qui est en bon accord avec la valeur déterminée par calorimétrie. L'explication de l'écart entre la valeur obtenue par application de la loi de VAN'T HOFF et les deux autres valeurs réside dans l'ordre de grandeur des concentrations rencontrées. En effet, les grandeurs standard sont obtenues pour la solution infiniment diluée. Or à des concentrations volumiques molaires de quelques $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (cas des solutions aqueuses saturées en chlorure de potassium au voisinage de 25 °C), les solutions ne se comportent pas comme des solutions diluées. En revanche, lors de la détermination par calorimétrie, la solution obtenue est de concentration 0,335 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, plus compatible avec le modèle de la solution infiniment diluée.

2. Comparaison de la solubilité du chlorure de potassium et du chlorure de sodium

2.a Les données proposées par l'énoncé sont insuffisantes pour clarifier sans ambiguïté les différentes contributions. D'une part, les solubilités sont directement liées aux constantes de solubilité K_s des deux solides et sont donc thermodynamiquement liées aux enthalpies libres standard des réactions de dissolution (et non simplement aux enthalpies standard). D'autre part, l'explication d'une solubilité plus ou moins grande d'un solide ionique dans un solvant donné s'appuie sur un cycle thermodynamique représenté figure suivante.



Cycle thermodynamique détaillant les différentes contributions aux grandeurs de dissolution

Dans ce cycle, la grandeur Y est une grandeur extensive quelconque, par exemple l'enthalpie. Les grandeurs $\Delta_{ret}Y^\circ$ sont des grandeurs dites réticulaires qui traduisent les propriétés de cohésion du solide : l'enthalpie réticulaire est positive et plus elle est élevée, plus cela signifie que les interactions entre constituants ioniques du solide sont élevées, qu'il sera coûteux en énergie de le dissocier en ses constituants en phase gazeuse. Les grandeurs $\Delta_{solv}Y^\circ$ sont des grandeurs de solvatation associées à la mise en solution des ions. L'enthalpie de dissolution est une grandeur négative, d'autant plus négative que l'ion est fortement solvaté (qu'il est stabilisé par la présence du solvant). Ce qui peut expliquer qu'un solide est plus soluble qu'un autre c'est :
– que la cohésion du solide est moins grande ;
– que les ions du solide sont mieux solvatés.
Application numérique :

$$\Delta_{diss}H^\circ(\text{NaCl}) = 411,54 - 240,1 - 167,2 = 4,24 \text{ kJ·mol}^{-1}.$$

On trouve par ailleurs (données non fournies par l'énoncé) :

Solide	NaCl	KCl
$\Delta_{ret}H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	704	772

Ion	Na^+	K^+	Cl^-
$\Delta_{solv}H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	−407	−324	−376

Ces données montrent que la prévision de variation de grandeurs associées aux réactions de dissolution n'est pas évidente : ici, l'enthalpie réticulaire est plus élevée pour le chlorure de potassium que pour le chlorure de sodium, ce qui favorise la solubilisation du chlorure de sodium par rapport à celle du chlorure de potassium (écart : 68 kJ·mol^{-1}). Mais la solvatation de l'ion sodium est plus favorable que celle de l'ion potassium, et donc favorise la solubilisation du chlorure de sodium (écart : 83 kJ·mol^{-1}). Numériquement, c'est ce terme qui l'emporte et permet de comprendre (en partie) pourquoi le chlorure de sodium est plus soluble que le chlorure de potassium. Remarquons que la discussion précédente n'est pas complète car elle ne considère que la contribution enthalpique et ne prend pas en compte les termes entropiques qui peuvent être sensiblement différents d'un cristal à un autre, d'un ion à un autre pour le processus de solvatation

2.b Les données de l'énoncé permettent de calculer l'enthalpie de dissolution du chlorure de sodium :

$$\text{NaCl (s)} \quad = \quad \text{Na}^+ \text{ (aq)} \quad + \quad \text{Cl}^- \text{ (aq)}$$

$$\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{NaCl}) = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{NaCl(s)}).$$

L'enthalpie de dissolution est positive mais plus faible que celle associée à la dissolution du chlorure de potassium. Ainsi la solubilité du chlorure de sodium augmente moins vite avec la température que celle du chlorure de potassium.

2.c De façon qualitative, il est prévisible que le chlorure de potassium précipitera le premier.

2.d Lorsqu'une espèce chimique est en phase condensée (ici en solution ou une phase solide pure), son activité est, avec une excellente approximation, supposée indépendante de la pression. Elle ne dépend que de la température et, dans le cas d'une phase à plusieurs constituants, de la composition de celle-ci. Soient s_1 la solubilité du chlorure de sodium et s_2 la solubilité du chlorure de potassium. Les concentrations des ions vérifient :

$$[\text{Na}^+] = s_1; \quad [\text{K}^+] = s_2; \quad [\text{Cl}^-] = s_1 + s_2;$$

et les concentrations sont reliées par les deux constantes d'équilibre de solubilité qui ne dépendent que de la température. Ainsi, chaque concentration s'exprimant en fonction de la température, la solubilité de chaque sel ne dépend que de la température.

2.e Pour enrichir un solide constitué d'un mélange hétérogène de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, il suffit de placer le solide en présence d'eau et à basse température : le chlorure de sodium y est notablement soluble tandis que le chlorure de potassium l'est beaucoup moins. Cela enrichit de façon relative le solide présent (en fait deux solides non miscibles qui coexistent).

2.f Principe du dosage.

La solution ajoutée de tétraphénylborure de sodium $\text{Na}^+, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ permet la précipitation du tétraphénylborure de potassium $\text{K}^+, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-(\text{s})$ beaucoup moins soluble. La pesée du solide obtenu permet d'accéder à la quantité de matière (gravimétrie). La masse de chlorure de potassium contenue dans l'échantillon prélevé est donc :

$$m(\text{KCl}) = \frac{m}{M(\text{K}^+, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-)}.M(\text{KCl})$$

où m est la masse d'échantillon analysé. La teneur t en chlorure de potassium est donc, en gramme de chlorure de potassium pour 100 grammes de minerai :

$$t = \frac{0,228}{(39,1 + (5 + 4.(5 + 6.12)))}.(39,1 + 35,5).\frac{100}{5} = 0,966 \text{ g}/100 \text{ g}.$$

5.18 Réduction de l'oxyde de chrome

1. L'équation-bilan s'écrit :

$$\text{Cr}_2\text{O}_3\,(\text{s}) \quad + \quad 3\,\text{H}_2\,(\text{g}) \quad = \quad 2\,\text{Cr}\,(\text{s}) \quad + \quad 3\,\text{H}_2\text{O(g)}.$$

2. L'enthalpie standard de réaction est calculée par application de la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)}).$$

Application numérique à 298 K : $\Delta_r H^\circ = 414\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'entropie standard de réaction est calculée en utilisant la relation :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i S^\circ_{\text{m}i} = 3S^\circ_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O(g)}) + 2S^\circ_{\text{m}}(\text{Cr(s)}) - 3S^\circ_{\text{m}}(\text{H}_2\text{(g)}) - S^\circ_{\text{m}}(\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)}).$$

Application numérique à 298 K : $\Delta_r S^\circ = 141\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nous calculons l'enthalpie libre standard de réaction à la température T par application de la relation :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

en admettant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température (nous retiendrons la valeur calculée à 298 K). Ainsi à 1300 K : $\Delta_r G^\circ = 230{,}7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. Réaction endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$).

4. La constante d'équilibre K° est calculée par la relation $\Delta_r G^\circ = -RT\ln K^\circ$.

Application numérique : $K^\circ = 5{,}3.10^{-10}$. L'équilibre semble très en faveur des réactifs.

5. Réalisons un tableau d'avancement :

	Cr_2O_3 (s)	+	3 H_2 (g)	=	2 Cr (s)	+	3 H_2O (g)
EI	5.10^{-4}		0,1		0		0
EF	$5.10^{-4} - \xi$		$0{,}1 - 3\xi$		2ξ		3ξ

Le nombre total de moles gazeuses à l'équilibre s'écrit $N_g^{\text{tot}} = 0{,}1$ mol. La constante d'équilibre K° s'exprime par :

$$K^\circ = \frac{p^3_{\text{H}_2\text{O}}}{p^3_{\text{H}_2}} = 10^{-8}$$

et la pression totale $p = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2}$ est donnée par :

$$p = \frac{0{,}1RT}{V}.$$

Application numérique : $p = 1{,}17$ bar ; $p_{\text{H}_2} = 1{,}17$ bar et $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2{,}5.10^{-3}$ bar. La valeur de l'avancement est calculée par :

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3\xi RT}{V}.$$

Application numérique : $\xi = 7{,}1.10^{-5}$ mol et $n(\text{Cr}) = 2\xi = 1{,}4.10^{-4}$ mol.

6. On souhaite avoir $\xi = 5.10^{-4}$ mol, c'est-à-dire :
$p_{\text{H}_2\text{O}} = \dfrac{3\xi RT}{V}$ et $p_{\text{H}_2} = \dfrac{(0{,}1-3\xi)RT}{V}$. Ainsi il faut avoir une constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{p^3_{\text{H}_2\text{O}}}{p^3_{\text{H}_2}} = \frac{(3\xi)^3}{(0{,}1-3\xi)^3} = 3{,}5.10^{-6}.$$

Cette valeur est obtenue pour une température telle que :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT\ln K^\circ \quad \text{soit :} \quad T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R\ln K^\circ}.$$

Application numérique : $T = 1687\ \text{K} \approx 1690\ \text{K}$. À partir de 1690 K, on obtient le résultat souhaité.

Corrigés des exercices du chapitre 6

6.1 Étude de l'équilibre de DEACON

1. L'enthalpie libre standard de réaction est calculée par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ.$$

Application numérique : $\Delta_r G^\circ = -49{,}4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
L'entropie standard de réaction est calculée en utilisant la relation :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad \text{et donc :} \quad \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T}.$$

Application numérique : $\Delta_r S^\circ = -141{,}3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. Une élévation de température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens endothermique (loi de modération). Dans le cas présent il y a déplacement dans le sens ←.

3. Une élévation de pression à température constante déplace l'équilibre dans le sens de diminution de la quantité de matière gazeuse (loi de modération). Dans le cas présent il y a déplacement dans le sens →.

4.a Le quotient de réaction s'exprime par :

$$Q = \frac{p_{Cl_2}^2 p_{H_2O}^2 p^\circ}{p_{HCl}^4 p_{O_2}}$$

et chaque pression partielle est calculée par la relation $p_i = \dfrac{n_i}{N_g^{tot}} p$ avec n_i, quantité de matière en gaz i et N_g^{tot}, quantité de matière totale gazeuse. Il vient alors :

$$Q = \frac{n_{Cl_2}^2 n_{H_2O}^2 N_g^{tot}}{n_{HCl}^4 n_{O_2}} \frac{p^\circ}{p}.$$

4.b À l'équilibre $Q = K^\circ$. En ajoutant du diazote dans le système, le système est alors hors équilibre (N_g^{tot} augmente) et le quotient de réaction s'écrit :

$$Q = \frac{n_{Cl_2}^2 n_{H_2O}^2 N_g^{tot}}{n_{HCl}^4 n_{O_2}} \frac{p^\circ}{p} > K^\circ.$$

4.c Comme $\mathscr{A} = RT \ln\left(\dfrac{K^\circ}{Q}\right)$, $\mathscr{A} < 0$ et donc il y a évolution dans le sens ←.

6.2 Préparation du mercure

1. La constante standard d'équilibre de la réaction s'exprime en fonction des pressions partielles des quatre participants à la réaction chimique. Si on choisit ces quatre paramètres intensifs, la constante d'équilibre est alors fixée et donc la température n'est plus librement choisie. La pression totale étant fonction des pressions partielles, elle ne peut être librement choisie. La variance est donc égale à 4. L'application de la règle des phases de GIBBS conduit bien sûr au même résultat :

$$v = c + 2 - \varphi = (4-1) + 2 - 1 = 4.$$

2. Le mélange initial est constitué de $n_0 (= 1 \text{ mol})$, quantité de matière de sulfure de mercure (II), n_0 quantité de matière de dioxygène et $4n_0$ quantité de matière de diazote. Écrivons le tableau d'avancement pour la réaction :

	HgS (g)	+	O_2 (g)	=	Hg (g)	+	SO_2 (g)
E.I.	n_0		n_0				
E.F.	$n_0 - \xi$		$n_0 - \xi$		ξ		ξ

Le nombre total de quantité de matière gazeuse N_g^{tot} est, quel que soit l'avancement :

$$N_g^{tot} = 6n_0.$$

Le taux de conversion τ du sulfure de mercure est défini comme la fraction de sulfure de mercure(II) ayant réagi, soit $\tau = \dfrac{\xi}{n_0}$. L'écriture de la constante standard d'équilibre, d'abord en faisant apparaître l'avancement ξ, puis le taux de conversion τ conduit à :

$$K_T^\circ = \frac{\xi^2}{(n_0 - \xi)^2} = \frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$$

ce qui donne :

$$\tau = \left(1 + (K_T^\circ)^{-1/2}\right)^{-1/2}.$$

La pression totale n'influe pas sur la position de l'équilibre.
Application numérique :

$$K_{973}^\circ = \exp\left(-\frac{(-309.10^3)}{8,314.973}\right) = 3,88.10^{16}$$

soit :

$$\tau \approx 1 - 10^{-8}.$$

La conversion est quantitative.

3. Reprenons l'expression de l'affinité chimique :

$$\mathscr{A} = -\sum \nu_i \mu_i = -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ - RT \sum_{i\text{gaz}} \nu_i \ln\left(\frac{n_i}{N_g^{tot}} . \frac{p}{p^\circ}\right).$$

Si on fait varier, à température et pression constantes, la quantité de matière n_i du constituant i de $\mathrm{d}n_i$ (= $\mathrm{d}N_{\mathrm{g}}^{\mathrm{tot}}$), la variation élémentaire d'affinité chimique qui en résulte est donc :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = -RT.\left(\nu_i \frac{\mathrm{d}n_i}{n_i} - \Delta\nu_{\mathrm{g}} \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{g}}^{\mathrm{tot}}}{N_{\mathrm{g}}^{\mathrm{tot}}}\right).$$

Or la réaction étudiée se déroule sans variation de quantité de matière en phase gazeuse ($\Delta\nu_{\mathrm{g}} = 0$). La variation élémentaire d'affinité chimique se simplifie en :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = -RT\nu_i \frac{\mathrm{d}n_i}{n_i}.$$

Pour l'ajout de dioxygène, $\nu_{\mathrm{O_2}} = -1$ et l'affinité chimique résultant de l'addition de dioxygène est positive : le système évolue dans le sens → (consommation du dioxygène).

6.3 Décomposition thermique de PCl_5

1. Réalisons un tableau d'avancement :

	PCl_5 (g)	=	PCl_3 (g)	+	Cl_2 (g)
EI	1		0		0
EF	$1-\xi$		ξ		ξ

La quantité de matière totale gazeuse est égale à $1+\xi$, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_p = \frac{p_{\mathrm{PCl_3}}\, p_{\mathrm{Cl_2}}}{p_{\mathrm{PCl_5}}\, p^\circ}$$

et chaque pression partielle est calculée par la relation $p_i = \dfrac{n_i}{N_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{g}}} p$, avec n_i, quantité de matière en gaz i, $N_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{g}} = 1+\xi$, quantité de matière totale gazeuse et p, pression totale constante. Il vient alors :

$$K_p = 2\frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} = \frac{2\xi^2}{1-\xi^2} = f_1(\xi).$$

2. L'application de la loi des gaz parfaits dans l'état initial conduit à la relation :

$$p_{\mathrm{tot}}(0)V = RT.$$

Le même raisonnement que celui mené à la question précédente fournit :

$$K_p = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} \left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

avec $pV = (1+\xi)RT$, et donc finalement :

$$K_p = \frac{\xi^2(1+\xi)}{(1-\xi)(1+\xi)} \left(\frac{p_{\mathrm{tot}}(0)}{p^\circ}\right) = \frac{2\xi^2}{(1-\xi)} = f_2(\xi).$$

La pression p est donnée par $p = p_{\mathrm{tot}}(0)(1+\xi) = 2(1+\xi)$ (en bar).

3. Le même raisonnement fournit :

$$K_p = \frac{p_{PCl_3}\, p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}\, p^\circ} = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(2+\xi)}\frac{p}{p^\circ} = \frac{2\xi^2}{(1-\xi)(2+\xi)} = f_3(\xi).$$

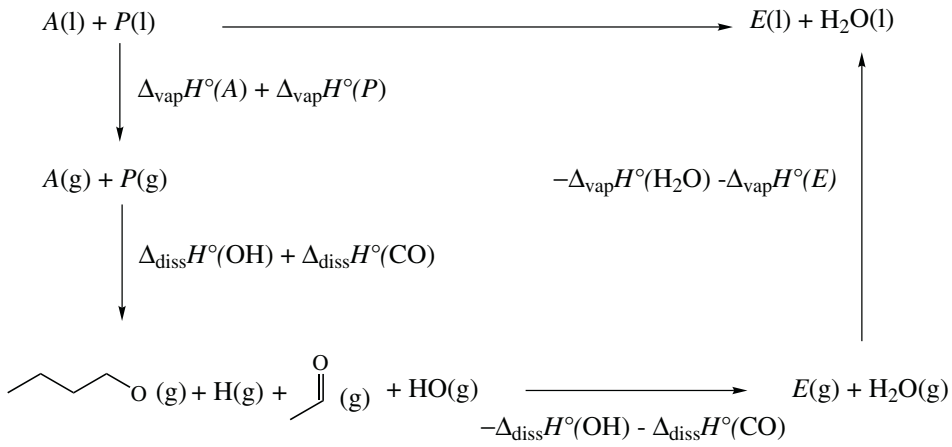
4. Chacune des trois fonctions $f_i(\xi)$ est une fonction croissante dans le domaine $0 < \xi < 1$. Comme $1+\xi > 1$, $f_1(\xi) < f_2(\xi)$, et comme les fonctions sont croissantes, $\xi^{eq}_{cas\ 1} > \xi^{eq}_{cas\ 2}$. De la même façon, $f_1(\xi) > f_3(\xi)$, et comme les fonctions sont croissantes, $\xi^{eq}_{cas\ 3} > \xi^{eq}_{cas\ 1}$.
Interprétation physique : lors du passage du cas 1 au cas 3, il y a ajout d'un gaz inactif à pression constante. L'équilibre est déplacé dans le sens direct $\rightarrow$ (l'équilibre lutte contre la dilution des gaz). Lors du passage du cas 1 au cas 2, il y a augmentation isotherme de pression, l'équilibre est déplacé dans le sens de diminution de la quantité de matière gazeuse (sens indirect $\leftarrow$).

6.4 Équilibre d'estérification

1. La constante K° de cet équilibre à 298 K est donnée par :

$$K^\circ = \frac{x_{eau}\, x_E}{x_A\, x_P} = \frac{1,32 \times 1,32}{0,68 \times 0,68} = 3,77.$$

2. L'équation de la réaction d'estérification est une combinaison linéaire d'équations dont l'enthalpie standard de réaction est connue. On utilise la loi de HESS pour calculer $\Delta_r H^\circ$.



Ainsi :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{vap} H^\circ(A) + \Delta_{vap} H^\circ(P) - \Delta_{vap} H^\circ(H_2O) - \Delta_{vap} H^\circ(E).$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = 5,9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT\ln K^\circ$. Ainsi :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ + RT\ln K^\circ}{T}.$$

Application numérique : $\Delta_r S^\circ = 30{,}8\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.

4. Loi de modération : une augmentation de température à pression constante provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique (sens de l'estérification). Compte tenu de la faible valeur de $\Delta_r H^\circ$ (réaction pratiquement athermique), l'influence de T est en fait négligeable.

5. On calcule le quotient de réaction juste après l'ajout :

$$Q = \frac{1{,}32 \times 1{,}32}{2{,}68 \times 0{,}68} = 0{,}96 < K^\circ.$$

L'affinité chimique donnée par $\mathscr{A} = RT\ln\left(\dfrac{K^\circ}{Q}\right)$ est positive, il y a évolution du système chimique dans le sens $\rightarrow$. À l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{(1{,}32+\xi)^2}{(0{,}68-\xi)\,(2{,}68-\xi)}$$

qui permet le calcul de $\xi = 0{,}36$ mol.
Finalement $n(E) = n(\text{eau}) = 1{,}68$ mol, $n(P) = 0{,}32$ mol et $n(A) = 2{,}32$ mol.

6.5 Synthèse du méthanol

1. En utilisant l'expression de l'affinité chimique à partir des potentiels chimiques :

$$\mathscr{A} = -\sum \nu_i \mu_i = -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ - RT \sum_{i\text{gaz}} \nu_i \ln\left(\frac{n_i}{N_g^{\text{tot}}}.\frac{p}{p^\circ}\right)$$

soit :

$$\mathscr{A} = RT\ln(K_T^\circ) - RT\Delta\nu_g \ln\left(\frac{p}{N_g^{\text{tot}}.p^\circ}\right) - RT\sum_{i\text{gaz}} \ln(n_i)^{\nu_i}.$$

Pour une variation infinitésimale de n_i ($\mathrm{d}n_i$ = $\mathrm{d}N_g^{\text{tot}}$) et à température et pression fixées, la relation se simplifie en :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = RT\Delta\nu_g \mathrm{d}\ln(N_g^{\text{tot}}) - RT\,\mathrm{d}\ln(n_i)^{\nu_i} = RT\left(\frac{\Delta\nu_g}{N_g^{\text{tot}}} - \frac{\nu_i}{n_i}\right).\mathrm{d}n_i$$

soit, en tenant compte de la définition de la fraction molaire en espèce i en phase gazeuse :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = RT(x_i.\Delta\nu_g - \nu_i).\frac{\mathrm{d}n_i}{n_i}.$$

Pour l'équilibre étudié : $\Delta\nu_g = -2$
Introduction de méthanol : $\nu_{CH_3OH} = 1$

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = -RT(2x_{CH_3OH} + 1).\frac{\mathrm{d}n_i}{n_i}$$

terme toujours négatif. Ainsi l'addition de méthanol à température et pression constantes se traduit par l'évolution du système dans le sens ←.
Introduction de dihydrogène : $\nu_{H_2} = -2$

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = RT(2 - 2x_{H_2}).\frac{\mathrm{d}n_i}{n_i}$$

terme toujours positif. L'addition de dihydrogène à température et pression constantes se traduit par l'évolution du système dans le sens →.
Introduction de monoxyde de carbone : $\nu_{CO} = -1$

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = RT(1 - 2x_{CO}).\frac{\mathrm{d}n_i}{n_i}$$

dont le signe dépend de la composition initiale.
– si $x_{CO} < 0,5$, l'affinité est positive et l'addition se traduit par l'évolution du système dans le sens → ;
– si $x_{CO} > 0,5$, l'affinité est négative et l'addition se traduit par l'évolution du système dans le sens ←.

2. Optimisation de la composition du mélange initial pour obtenir une fraction molaire maximale en méthanol. Comme on recherche une optimisation de fraction molaire, il est logique d'écrire la constante standard d'équilibre en fonction des fractions molaires et de la pression totale :

$$K_T^\circ = \frac{x_{CH_3OH}}{x_{H_2}^2.x_{CO}}.\left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2 \qquad \text{soit :} \qquad K_T^\circ.\left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2 = \frac{x_{CH_3OH}}{x_{H_2}^2.x_{CO}}.$$

En différentiant cette relation à température et pression fixées, nous obtenons :

$$\frac{\mathrm{d}x_{CH_3OH}}{x_{CH_3OH}} - 2\frac{\mathrm{d}x_{H_2}}{x_{H_2}} - \frac{\mathrm{d}x_{CO}}{x_{CO}} = 0.$$

On étudie le système lorsque la fraction molaire en méthanol est maximale, c'est-à-dire : $\mathrm{d}x_{CH_3OH} = 0$. D'autre part, la somme des fractions molaires étant égale à 1, nous obtenons :

$$\mathrm{d}x_{CH_3OH} + \mathrm{d}x_{H_2} + \mathrm{d}x_{CO} = 0 = \mathrm{d}x_{H_2} + \mathrm{d}x_{CO}.$$

Cette relation, injectée dans la relation différentielle issue de la constante d'équilibre, donne :

$$\frac{2}{x_{H_2}} = \frac{1}{x_{CO}}.$$

Cette relation est vérifiée pour le mélange à l'équilibre. En faisant un tableau d'avancement avec les conditions initiales précisées, nous obtenons :

	$CO\,(g)$	+	$2\,H_2\,(g)$	=	$CH_3OH\,(g)$
E.I.	a		1		
E.F.	$a-\xi$		$1-2\xi$		ξ

Lorsque l'équilibre est atteint, le paramètre avancement atteint sa valeur d'équilibre ξ_{eq} et la relation précédemment obtenue s'écrit :

$$2(a-\xi_{eq}) = 1-2\xi_{eq}$$

soit :

$$a = 0,5.$$

Ainsi, le mélange stœchiométrique assure la fraction molaire maximale à l'équilibre.

3. Afin d'optimiser le mélange initial pour un avancement optimal, écrivons la constante d'équilibre standard en fonction de la pression totale et de l'avancement :

$$K_T^\circ.\left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2 = \frac{\xi.(1+a-2\xi)^2}{(1-2\xi)^2.(a-\xi)} = f(a,\xi).$$

À température et pression fixées, la fonction f est constante et donc :

$$\mathrm{d}f = 0 = \left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)_\xi.\mathrm{d}a + \left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_a.\mathrm{d}\xi.$$

On cherche à optimiser la grandeur ξ vis-à-vis de la variable a et donc à annuler la dérivée $\dfrac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}a}$. Cela revient à résoudre l'équation :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)_\xi = 0$$

et à vérifier que la solution obtenue n'annule pas le dénominateur. La fonction f n'est jamais nulle et donc :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)_\xi = f.\left(\frac{\partial \ln f}{\partial a}\right)_\xi = f.\left(\frac{2}{(1+a-2\xi)} - \frac{1}{(a-\xi)}\right).$$

Ainsi, la valeur de a qui optimise ξ vérifie :

$$2.(a-\xi) = 1+a-2\xi \qquad \text{soit :} \qquad a = 1.$$

Nous avons aussi :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_a = f.\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \xi}\right)_a = f.\left(\frac{1}{\xi} - \frac{4}{(1+a-2\xi)} + \frac{1}{(a-\xi)} + \frac{2}{(1-2\xi)}\right).$$

Si on considère les deux premiers termes de la parenthèse, il est aisé de montrer que, dans le cas $a = 1$:

$$\frac{1}{\xi} > \frac{4}{(1+a-2\xi)} \qquad \text{soit :} \qquad 1+a-2\xi > 4\xi$$

soit, en tenant compte de $a = 1$:

$$1 > \xi$$

ce qui est vrai car $1 - \xi$ est égal à la quantité de matière de monoxyde de carbone et ne peut être négatif ou nul. C'est donc le mélange équimolaire qui assure un avancement maximal. Ce résultat est en profond accord avec ceux de la question **2.**

6.6 Transformation de l'uranite en hexafluorure d'uranium

1. L'écriture de la constante standard d'équilibre montre que le choix des pressions partielles d'eau et d'acide fluorhydrique impose la température par l'intermédiaire de la constante et la pression totale, somme des pressions partielles. La variance est donc de deux. Ce résultat se retrouve par application de la formule de GIBBS :

$$v = (4-1) + 2 - 3 = 2.$$

2.1 Lorsque la pression croît à température fixée, le système évolue dans le sens de disparition de quantité de matière gazeuse, soit ici dans le sens $\rightarrow$.

2.2 Pour évaluer l'effet de la température sur la position de l'équilibre, il faut calculer l'enthalpie standard de réaction. Une augmentation de température se traduit par un déplacement du système dans le sens endothermique. L'enthalpie standard de réaction se calcule en appliquant la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(UF_4(s)) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) - \Delta_f H^\circ(UO_2(s)) - 4\Delta_f H^\circ(HF(g)).$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = -1921 - 2 \times 242 + 1085 + 4 \times 271 = -236 \text{ kJ·mol}^{-1}.$$

La réaction est donc exothermique dans le sens $\rightarrow$ et endothermique dans le sens $\leftarrow$. Une augmentation de température déplace la position de l'équilibre dans le sens $\leftarrow$.

3.1 L'objectif est d'écrire l'équation vérifiée pour l'avancement pour les conditions précisées et de résoudre celle-ci. Écrivons le tableau d'avancement correspondant aux conditions initiales et à la stœchiométrie de la réaction :

	UO_2 (s)	+	4 HF (g)	=	UF_4 (s)	+	2 H_2O (g)
E.I.	1		1				
E.F.	$1-\xi$		$1-4\xi$		ξ		2ξ

La quantité de matière totale en phase gazeuse est $N_g^{tot} = 1 - 2\xi$. La constante standard d'équilibre s'écrit donc en fonction de la pression totale, de l'avancement et des conditions initiales de quantité de matière selon :

$$K_T^\circ = \frac{(2\xi)^2(1-2\xi)^2)}{(1-4\xi)^4} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2 \qquad \text{soit :} \qquad \frac{K_T^\circ}{4}\left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2 = \frac{\xi^2(1-2\xi)^2}{(1-4\xi)^4}$$

soit à résoudre numériquement :

$$\frac{30}{2} = 15 = \frac{\xi(1-2\xi)}{(1-4\xi)^2}$$

c'est-à-dire l'équation du second degré :

$$242\xi^2 - 121\xi + 15 = 0.$$

Parmi les deux solutions obtenues, seule celle inférieure à 0,25 convient car $1-4\xi$, quantité de matière d'acide fluorhydrique est positive ou nulle. On trouve donc :

$$\xi = 0{,}227 \text{ mol}$$

ce qui donne pour les quantités de matière des différentes espèces :
$n_{UF_4} = 0{,}227$ mol ; $n_{H_2O} = 0{,}454$ mol ; $n_{UO_2} = 0{,}773$ mol ; $n_{HF} = 0{,}092$ mol.

3.2 Avec les nouvelles conditions initiales, le tableau d'avancement s'écrit :

	UO_2 (s)	+	4 HF (g)	=	UF_4 (s)	+	2 H_2O (g)
E.I.	0,1		1				
E.F.	$0,1-\xi$		$1-4\xi$		ξ		2ξ

La quantité de matière totale en phase gazeuse est $N_g^{tot} = 1-2\xi$. L'équation à résoudre est identique à celle de la question **2.2**, mais la solution retenue n'est plus acceptable car la quantité de matière en dioxyde d'uranium est insuffisante. L'équilibre chimique n'existe pas : il n'y a plus de dioxyde d'uranium. L'état final est caractérisé par les quantités de matière suivantes :
$n_{UF_4} = 0{,}1$ mol ; $n_{H_5O} = 0{,}2$ mol ; $n_{UO_2} = 0$ mol ; $n_{HF} = 0{,}6$ mol.

4.1 L'addition d'un constituant gazeux inerte se traduit par la dilution du milieu réactionnel : il y a déplacement du système dans le sens de production de quantité de matière gazeuse, donc dans le sens $\leftarrow$.

4.2 La quantité de matière ajoutée peut difficilement être traitée comme quantité infinitésimale : la seule façon de procéder est de reprendre le calcul de l'avancement pour les nouvelles conditions initiales imposées.

	UO_2 (s)	+	4 HF (g)	=	UF_4 (s)	+	2 H_2O (g)
E.I.	$1-\xi_1$		$2-4\xi_1$		ξ_1		$2\xi_1$
E.F.	$1-\xi_2$		$2-4\xi_2$		ξ_2		$2\xi_2$

où ξ_1 est l'avancement à l'équilibre pour les conditions initiales du **3.1**) et ξ_2 est l'avancement pour la nouvelle condition initiale due à l'addition d'une mole d'acide fluorhydrique. La quantité de matière totale en phase gazeuse est $N_g^{tot} = 2-2\xi_2$ et l'équation à résoudre est :

$$\frac{K_T^\circ}{4}\left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2 = \frac{\xi_2^2(2-2\xi_2)^2}{(2-4\xi_2)^4} \qquad \text{soit :} \qquad \sqrt{K_T^\circ}\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \frac{\xi_2(1-\xi_2)}{(1-2\xi_2)^2}$$

soit à résoudre l'équation du second degré :

$$242\xi_2^2 - 121\xi_2 + 15 = 0.$$

On ne retient que la racine inférieure à 0,5 :

$$\xi_2 = 0{,}454 \text{ mol}.$$

L'équilibre se déplace vers la droite.

Corrigés des problèmes du chapitre 6

6.7 Bromation du méthane

1. La variance peut être calculée par application de la règle de GIBBS :

$$v = c - r + 2 - \varphi$$

avec $c = 4$ (quatre constituants chimiques), $r = 1$ (une réaction) et $\varphi = 1$ (une phase gazeuse) ; ainsi $v = 4$.

2. L'enthalpie standard de réaction (mettant en jeu des phases gazeuses) est calculée par application de la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H^\circ(CH_3Br) + \Delta_f H^\circ(HBr) - \Delta_f H^\circ(Br_2) - \Delta_f H^\circ(CH_4).$$

L'*application numérique* fournit le résultat à 298 K : $\Delta_r H^\circ = -30{,}0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'entropie standard de réaction est calculée en utilisant la relation :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i S_{mi}^\circ = S_m^\circ(CH_3Br) + S_m^\circ(HBr) - S_m^\circ(Br_2) - S_m^\circ(CH_4).$$

L'*application numérique* fournit le résultat à 298 K : $\Delta_r S^\circ = 12{,}9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Nous calculons l'enthalpie libre standard de réaction à $T = 298$ K par application de la relation :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

Ainsi :

$$\Delta_r G^\circ = -33{,}8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Nous calculons la capacité thermique standard à pression constante par la relation :

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i C_{pi}^\circ = C_p^\circ(CH_3Br) + C_p^\circ(HBr) - C_p^\circ(Br_2) - C_p^\circ(CH_4).$$

L'*application numérique* conduit à $\Delta_r C_p^\circ = 0{,}3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'intégration des lois de KIRCHHOFF conduit aux expressions suivantes des enthalpies standard et entropie standard de réaction :

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + 0{,}3(T - 298) \quad \text{et} \quad \Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + 0{,}3 \ln \frac{T}{298}$$

soit *numériquement*, à la température d'étude ultérieure ($T = 800$ K) :

$$\Delta_r H_T^\circ = -30{,}0 + 0{,}15\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S_T^\circ = 12{,}9 + 0{,}3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Pour les deux grandeurs calculées, les corrections sont négligeables. On néglige donc la dépendance des enthalpie et entropie standard de réaction avec la température.

3. La loi de GULDBERG-WAAGE s'écrit $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_T^\circ$ avec K_T° constante de l'équilibre étudié. Cette relation permet le calcul de la constante d'équilibre.
L'*application numérique* fournit à 527 °C = 800 K :

$$K_T^\circ(800) = 430,5.$$

4. Nous supposons dans un premier temps une faible variation de pression notée dp (à température et composition constantes). Le signe de la faible variation d'affinité chimique d$\mathscr{A}$ indique le sens de déplacement de l'équilibre. Un calcul différentiel conduit à :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = -RT\Delta\nu_g \frac{\mathrm{d}p}{p} = 0.$$

Il n'y a pas de modification de la position de l'équilibre : la pression n'est pas ici un facteur d'équilibre.
Nous supposons dans un deuxième temps une faible variation de température notée dT (à pression et composition constantes). Le signe de la faible variation d'affinité chimique d$\mathscr{A}$ indique le sens de déplacement de l'équilibre. Un calcul différentiel conduit à :

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{A}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}.$$

Ainsi comme dT est positif (augmentation de température) et $\Delta_r H^\circ$ est négatif (réaction exothermique), l'affinité chimique d$\mathscr{A}$ est aussi négative et le système chimique se déplace dans le sens $\longleftarrow$.
Dans un troisième temps nous évoquons l'ajout d'un gaz inactif à T, p constantes. La différentielle de l'affinité chimique s'écrit :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = RT\Delta\nu_g \mathrm{d}\ln(N_g^{tot}) = RT\Delta\nu_g \frac{\mathrm{d}N_g^{tot}}{N_g^{tot}}$$

où N_g^{tot} désigne la quantité de matière gazeuse. Ici, $\Delta\nu_g = 0$, d$\mathscr{A} = 0$, il n'y a pas de modification de la position de l'équilibre.
Dans un dernier temps nous considérons l'ajout d'un gaz inactif à T, V constants. Les activités des participants sont égales au rapport des pressions partielles à la pression de référence (espèces gazeuses). L'introduction d'un constituant gazeux inerte à volume et température constants ne modifie pas les pressions partielles des autres constituants. En conséquence le système n'est pas perturbé.

5. Réalisons un tableau d'avancement :

	CH_4 (g)	+	Br_2 (g)	=	CH_3Br (g)	+	HBr (g)
EI	10		10		0		0
EF	$10-\xi$		$10-\xi$		ξ		ξ

La quantité de matière totale gazeuse reste égale à 20 mol, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_T^\circ(800) = \frac{\xi^2}{(10-\xi)^2}$$

qui permet un calcul de l'avancement : $\xi = 9{,}54$ mol.
À l'équilibre le mélange contient $\xi = 9{,}54$ mol de CH_3 Br(g) et de HBr(g). Il reste aussi 0,46 mol de CH_4(g) et de Br_2 (g).

6. L'état d'équilibre est le même que si le mélange de 10 mol de méthane et de 12 mol de dibrome avait directement été opéré initialement :
Tableau d'avancement :

	CH_4(g)	+	Br_2(g)	=	CH_3Br(g)	+	HBr(g)
EI	10		12		0		0
EF	$10-\xi$		$12-\xi$		ξ		ξ

La quantité de matière gazeuse est égale à 22 mol, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_T^\circ(800) = \frac{\xi^2}{(10-\xi)(12-\xi)}$$

qui permet un calcul numérique de l'avancement : $\xi = 9{,}89$ mol (seule solution physiquement acceptable).
À l'équilibre le mélange contient $\xi = 9{,}89$ mol de CH_3Br(g) et de HBr(g). Il reste aussi 0,11 mol de CH_4(g) et 2,11 mol de Br_2(g).

7. Soit n_i^{eq} les quantités de matière à l'équilibre des différents participants chimiques de l'équilibre. Nous avons :

$$K_T^\circ = \frac{n^{\text{eq}}_{CH_3Br}\, n^{\text{eq}}_{HBr}}{n^{\text{eq}}_{CH_4}\, n^{\text{eq}}_{Br_2}}.$$

En ajoutant 2 mol de dibrome dans le système, le système est alors hors équilibre et le quotient de réaction s'écrit :

$$Q = \frac{n^{\text{eq}}_{CH_3Br}\, n^{\text{eq}}_{HBr}}{n^{\text{eq}}_{CH_4}\left(n^{\text{eq}}_{Br_2}+2\right)} < K_T^\circ.$$

Comme $\mathscr{A} = RT\ln\left(\dfrac{K_T^\circ}{Q}\right)$, $\mathscr{A} > 0$ et donc il y a évolution dans le sens $\rightarrow$.

6.8 Formation du trioxyde de soufre

1. L'enthalpie standard de réaction est calculée par application de la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 2\Delta_f H^\circ(SO_3) - 2\Delta_f H^\circ(SO_2).$$

L'entropie standard de réaction est calculée par la relation :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i S^\circ_{mi} = 2S^\circ_m(SO_3) - 2S^\circ_m(SO_2) - S^\circ_m(O_2).$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = -198\ \text{kJ·mol}^{-1} \qquad \text{et} \qquad \Delta_r S^\circ = -187\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

L'approximation d'ELLINGHAM suppose une faible variation de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction avec la température.

2. En supposant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont des grandeurs indépendantes de la température, il vient :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

Ici :

$$\Delta_r G^\circ = -198.10^3 + 187.T$$

(avec T en kelvin et $\Delta_r G^\circ$ en J·mol^{-1}). La température d'inversion correspond à la température vérifiant :

$$\Delta_r G^\circ = 0 \qquad \text{soit} \qquad -198.10^3 + 187.T_i = 0$$

et donc :

$$T_i = 1059 \text{ K}.$$

La relation liant l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_T^\circ.$$

Par conséquent :

$$\ln K_T^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{198.10^3}{RT} - \frac{187T}{RT} = \frac{23830}{T} - 22,5.$$

3.

	$2\ SO_2$ (g)	+	O_2 (g)	=	$2\ SO_3$ (g)
EI	$1-\lambda$		λ		0
EF	$1-\lambda-2\xi$		$\lambda-\xi$		2ξ

Exprimons la constante d'équilibre K_T° :

$$K_T^\circ = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{O_2} p_{SO_2}^2} p^\circ = \frac{(2\xi)^2 (1-\xi)}{(\lambda-\xi)(1-\lambda-2\xi)^2} \frac{p^\circ}{p}.$$

4. Lorsque l'avancement est extrémal nous avons :

$$\frac{d\xi}{d\lambda} = 0.$$

On introduit la fonction $f(\xi, \lambda)$ définie par :

$$f(\xi, \lambda) = \frac{(2\xi)^2 (1-\xi)}{(\lambda-\xi)(1-\lambda-2\xi)^2}$$

qui est constante à température et pression totale fixées. La différentielle de la fonction f s'écrit :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_\lambda d\xi + \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda}\right)_\xi d\lambda.$$

L'optimisation recherchée conduit à calculer la dérivée de l'avancement par rapport à la variable λ à température et pression fixées, soit :

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}\lambda} = -\frac{\left(\dfrac{\partial f}{\partial \lambda}\right)_{\xi}}{\left(\dfrac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{\lambda}}.$$

Cela revient donc à rechercher les valeurs de λ qui annulent la dérivée partielle de f par rapport à λ à ξ fixé, tout en vérifiant que ces valeurs n'annulent pas la dérivée partielle de f par rapport à ξ à λ fixé. D'autre part, la fonction f n'étant pas nulle, rechercher les zéros de la dérivée partielle de f par rapport à λ revient à rechercher les zéros de la dérivée de $\ln(f)$ par rapport à λ. Ainsi :

$$\left(\frac{\partial \ln(f)}{\partial \lambda}\right)_{\xi} = -\frac{1}{(\lambda-\xi)} + \frac{2}{(1-\lambda-2\xi)}.$$

L'annulation de la dérivée est obtenue lorsque :

$$1-\lambda-2\xi = 2(\lambda-\xi) \qquad \text{soit :} \qquad \lambda = \frac{1}{3}.$$

Nous avons :

$$\left(\frac{\partial \ln(f)}{\partial \xi}\right)_{\lambda} = \left(\frac{2}{\xi} - \frac{1}{1-\xi} + \frac{1}{\lambda-\xi} + 4\frac{1}{1-\lambda-2\xi}\right).$$

Remarquons que tous les dénominateurs sont positifs car ils représentent des quantités de matière. D'autre part, comme $\lambda = \dfrac{1}{3}$, nous avons :

$$\frac{1}{\lambda-\xi} > \frac{1}{1-\xi} \qquad \text{soit :} \qquad \lambda < 1.$$

Nous en déduisons que la dérivée partielle de f par rapport à ξ est strictement positive, le dénominateur ne s'annule pas et la solution $\lambda = \dfrac{1}{3}$ convient. Ceci correspond à un mélange initial dans les proportions stœchiométriques.

5. Nous ajoutons un constituant inerte qui ne fait varier que la quantité de matière totale gazeuse $N_{\mathrm{g}}^{\mathrm{tot}}$. Le quotient de réaction prend la forme :

$$Q = \frac{n_{\mathrm{SO_3}}^2}{n_{\mathrm{O_2}} n_{\mathrm{SO_2}}^2} \frac{N_{\mathrm{g}}^{\mathrm{tot}} p^{\circ}}{p}$$

alors que l'affinité chimique s'exprime par :

$$\mathscr{A} = RT \ln\left(\frac{K_T^{\circ}}{Q}\right),$$

il vient donc dans les conditions évoquées :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = -RT\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{g}}^{\mathrm{tot}}}{N_{\mathrm{g}}^{\mathrm{tot}}}$$

qui est une grandeur négative. L'équilibre est donc déplacé dans le sens $\leftarrow$ (défavorable à la formation du trioxyde de soufre). Il vaut donc mieux utiliser du dioxygène pur que de l'air (qui présente un excès de diazote). Le choix industriel s'explique par le caractère gratuit de l'air et sa facile utilisation. Le léger excès de dioxygène s'explique par le désir de voir le dioxyde de soufre jouer le rôle de réactif limitant.

6. Compte tenu du signe de l'enthalpie de réaction (négatif, réaction exothermique), la loi de VAN'T HOFF précise qu'il est préférable de travailler à basse température pour avoir un rendement acceptable. Attention, lorsque la température diminue trop, la cinétique de la réaction devient trop lente. Il convient alors de trouver un compromis acceptable entre thermodynamique et cinétique.

7. Le principe de LE CHATELIER précise qu'une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens de diminution de la quantité de matière gazeuse (ici le sens de formation du trioxyde de soufre). Il est donc préférable de travailler à pression élevée si on désire augmenter le rendement de synthèse du trioxyde de soufre. L'industriel préfère travailler à pression atmosphérique pour des raisons de coût : le bénéfice d'une augmentation de pression en terme de rendement est inférieur au coût de revient d'une augmentation de la pression.

6.9 Dissociation du peroxyde de baryum

1. La variance v est le nombre de paramètres intensifs indépendants qui peuvent être librement choisis sans remettre en cause la nature chimique du système (existence de l'équilibre). Ici, le choix de la température fixe, par l'intermédiaire de l'écriture de la constante d'équilibre, la valeur de la pression partielle en dioxygène et donc la pression totale. La variance est donc égale à 1. Une autre façon de calculer v est l'utilisation de la règle de GIBBS : $v = c + 2 - \varphi - r$ avec c le nombre de constituants chimiques du système, r le nombre d'équilibres indépendants réalisés et φ le nombre de phases en présence. Dans le cas présenté, en supposant deux phases solides distinctes, il vient :

$$v = 3 + 2 - 3 - 1 = 1.$$

Le système est dit *monovariant*, en particulier si la température est imposée, l'état du système est fixé à l'équilibre.

2. La constante d'équilibre prend la forme :

$$K_T^\circ = \frac{p_{\mathrm{O_2}}}{p^\circ}.$$

3. La quantité initiale de peroxyde de baryum est $n_0 = 0{,}05$ mol. Dressons un tableau d'avancement (en quantité de matière) entre l'état initial et l'état d'équilibre.

	$2\,\mathrm{BaO_2}$ (s)	=	$2\,\mathrm{BaO}$ (s)	+	$\mathrm{O_2}$ (g)
EI	$0{,}05$		0		0
EF	$0{,}05 - 2\xi$		2ξ		ξ

À l'équilibre :

$$K_T^\circ = \frac{p_{O_2}}{p^\circ} = 0,166$$

et donc :

$$p_{O_2}^{eq} = 0,166 \text{ bar.}$$

L'équation d'état des gaz parfaits conduit à la relation :

$$\xi = \frac{p_{O_2}^{eq} V}{RT}.$$

Application numérique :

$$\xi = 4,8.10^{-3} \text{ mol}$$

et donc :

$$n_{BaO} = 9,6.10^{-3} \text{ mol} \qquad \text{et} \qquad n_{BaO_2} = 40,4.10^{-3} \text{ mol.}$$

4. On ajoute un constituant actif (participant à l'équilibre établi) à T et V constants. L'équation d'état des gaz parfaits montre que dans ces conditions le rapport :

$$\frac{p_{O_2}}{n_{O_2}} = \frac{RT}{V}$$

reste constant. Le quotient de réaction prend la forme :

$$Q = \frac{n_{O_2} RT}{V p^\circ}$$

et l'affinité chimique s'exprime par :

$$\mathscr{A} = RT \ln\left(\frac{K_T^\circ}{Q}\right).$$

Il vient donc dans les conditions évoquées :

$$\mathrm{d}\mathscr{A} = -RT \frac{\mathrm{d}n_{O_2}}{n_{O_2}} < 0.$$

La réaction a lieu dans le sens ← lors de cet ajout.

5. Il n'y a aucune modification du quotient de réaction compte tenu du fait qu'une solide seul dans sa phase possède une activité égale à 1. Il ne se passe rien au cours de cet ajout.

6. D'après le tableau fourni, la constante d'équilibre est une fonction croissante de la température. La relation de VAN'T HOFF précise que :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_T^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Ainsi $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est endothermique.

7. L'affinité chimique s'exprime par :

$$\mathscr{A} = RT \ln\left(\frac{K_T^\circ}{Q}\right) = RT \ln\left(\frac{p_{O_2}^{eq}}{p_{O_2}}\right).$$

Si $p_{O_2} < p_{O_2}^{eq}$ l'affinité chimique est positive, le système évolue dans le sens $\rightarrow$ (formation de dioxygène). En conséquence on observera la formation O_2(g) et BaO(s).
Dans ces conditions l'équilibre n'est pas réalisé, la variance se calcule facilement par la règle de GIBBS : $v = c + 2 - \varphi - r = 2 + 2 - 2 - 0 = 2$.

8. Supposons tout d'abord que l'équilibre est réalisé dans le nouvel état final et dressons un tableau d'avancement (en quantité de matière) :

	$2\,BaO_2$ (s)	=	$2\,BaO$ (s)	+	O_2 (g)
EI	$40,4.10^{-3}$		$9,6.10^{-3}$		$4,8.10^{-3}$
EF	$40,4.10^{-3} - 2\xi$		$9,6.10^{-3} + 2\xi$		$4,8.10^{-3} + \xi$

Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K_T^\circ = \frac{p_{O_2}}{p^\circ} = 1,245.$$

L'équation d'état des gaz parfaits permet le calcul de la quantité de matière en dioxygène :

$$n_{O_2} = \frac{p_{O_2}^{eq} V}{RT}.$$

Application numérique :

$$n_{O_2} = 3.10^{-2} \text{ mol}.$$

Par conséquent $\xi = 2,5.10^{-2}$ mol. Une incohérence apparaît alors car cette valeur fournit une quantité de matière BaO_2(s) négative. Nous concluons que l'équilibre n'est pas atteint en fin de réaction : il y a eu consommation totale du réactif BaO_2(s). En conséquence, dans l'état final :

$$n_{BaO_2} = 0, n_{BaO} = 5.10^{-2} \text{ mol} \qquad \text{et} \qquad n_{O_2} = 2,5.10^{-2} \text{ mol}.$$

La pression est alors :

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2} RT}{V}.$$

Application numérique :

$$p_{O_2} = 1,04 \text{ bar}.$$

9. À la fin de l'expérience nous avons :

$$p \neq p_{O_2}^{eq},$$

le système n'est pas à l'équilibre chimique et la réaction a lieu dans le sens de formation de BaO_2(s) (voir la question **4.**). En conséquence, BaO(s) a totalement disparu. Dans l'état final :

$$n_{BaO} = 0, \quad n_{BaO_2} = 5.10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{O_2} = n.$$

L'application de l'équation d'état des gaz parfaits permet de calculer n :

$$n = \frac{p_{O_2} V}{RT}.$$

Application numérique :

$$n = 40.10^{-3} \text{ mol}.$$

6.10 Raffinage du nickel par carbonylation (procédé MOND)

1. La réaction écrite dans l'énoncé ne spécifie pas l'état physique du tétracarbonylnickel, qui entre 0 et 43 °C est liquide et entre 43 °C et 100 °C est gazeux. T est dans le domaine 0-43 °C. L'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation selon :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ni(CO)}_4(\ell)) - 4\Delta_f H^\circ(\text{CO(g)}).$$

L'entropie standard de réaction s'exprime en fonction des entropies molaires absolues des corps purs selon :

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_m(\text{Ni(CO)}_4(\ell)) - S^\circ_m(\text{Ni(s)}) - 4S^\circ_m(\text{CO(g)}).$$

Applications numériques :

$$\Delta_r H^\circ = -632 - 4 \times (-111) = -188 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 320 - 4 \times (-198) - 30 = -502 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -188 + 0,502.T \text{ /kJ·mol}^{-1}$$

T est dans le domaine 43-200 °C. Le tétracarbonylnickel est gazeux. Son enthalpie standard de formation se calcule à partir de l'enthalpie standard de formation du tétracarbonylnickel liquide et de l'enthalpie de vaporisation :

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ni(CO)}_4(\text{g})) = \Delta_f H^\circ(\text{Ni(CO)}_4(\ell)) + \Delta_{vap} H^\circ(\text{Ni(CO)}_4).$$

La connaissance de l'enthalpie de vaporisation et de la température de changement d'état sous la pression standard permet de calculer l'entropie de vaporisation et donc l'entropie du tétracarbonylnickel gazeux, celle du liquide étant indiquée par les données :

$$S^\circ_m(\text{Ni(CO)}_4(\text{g})) = S^\circ_m(\text{Ni(CO)}_4(\ell)) + \frac{\Delta_{vap} H^\circ(\text{Ni(CO)}_4)}{T_{eb}}$$

Applications numériques :

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ni(CO)}_4(\text{g})) = -632 + 30 = -602 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$S^\circ_m(\text{Ni(CO)}_4(\text{g})) = 320 + \frac{30.10^3}{316} = 414,9 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

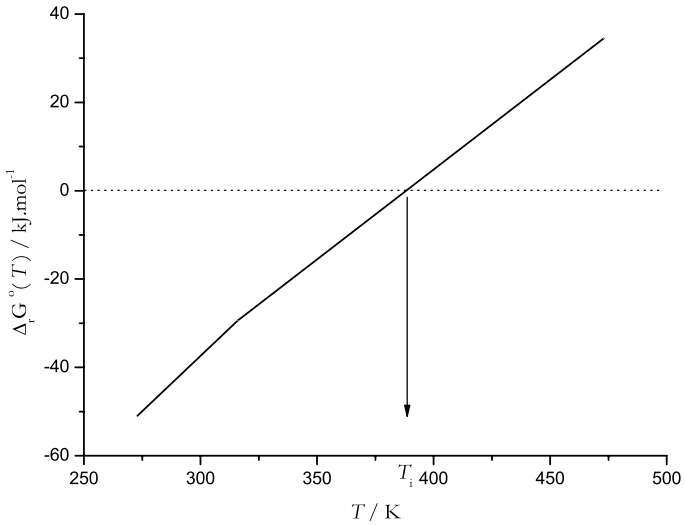
$$\Delta_r H^\circ = -602 - 4 \times (-111) = -158 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 414,9 - 4 \times (-198) - 30 = -407 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -158 + 0,407.T \ /\text{kJ·mol}^{-1}.$$

Le coefficient positif de T dans l'enthalpie libre standard est lié au signe négatif de l'entropie standard de réaction dû à la diminution de la quantité de matière gazeuse lors de la réaction.
Pour tenir compte de l'influence de la température sur les enthalpies standard et entropies standard de réaction, il faudrait disposer des capacités thermiques molaires à pression constante des différents participants à la réaction chimique. La capacité thermique standard à pression constante de la réaction ($\Delta_r C^\circ_{p,\text{m}}$) permet par application des relations de KIRCHHOFF d'estimer les enthalpies et entropies standard de réaction à une température quelconque.

2. La figure ci-dessous représente les variations de l'enthalpie libre standard de réaction avec la température.



Enthalpie libre standard de la réaction du nickel solide sur le monoxyde de carbone gazeux conduisant au tétracarbonylnickel en fonction de la température

La température d'inversion T_i de l'équilibre est caractérisée par $\Delta_r G^\circ(T_\text{i}) = 0$. Si on fait l'hypothèse que cette température est comprise entre 43 °C et 200 °C, nous avons :

$$T_\text{i} = \frac{158}{0,407} = 388,2\text{K} = 115,2\ ^\circ\text{C}.$$

3. Le monoxyde de carbone et le tétracarbonylnickel sont supposés gazeux. Si on choisit les deux pressions partielles, la valeur de la constante d'équilibre est fixée, ce qui ne permet plus le libre choix de la température. D'autre part la pression totale, fonction des pressions partielles, est fixée. La variance est donc de 2 (le libre choix des deux pressions partielles ne permet plus de choisir librement d'autres paramètres intensifs).
Une augmentation de pression se traduit par une évolution du système dans le sens de diminution de la quantité de matière en phase gazeuse, soit ici dans le sens de formation du tétracarbonylnickel.

4. Dans le cas où le tétracarbonylnickel est liquide, le choix de la pression est aussi le choix de la pression en monoxyde de carbone, donc la température n'est plus librement choisie : la variance est égale à 1. Dans ce cas, le libre choix de deux paramètres intensifs (température et pression) n'est en général plus compatible avec l'équilibre chimique : celui-ci n'existe plus et l'augmentation de pression rend le quotient de réaction Q inférieur à la constante d'équilibre. En conséquence, l'affinité chimique est positive et seul le tétracarbonylnickel liquide est présent dans le système.

5. Pour se débarasser des impuretés peu volatiles, il est préférable d'obtenir le tétracarbonylnickel sous forme gazeuse. Comme le produit à obtenir appartient à une phase contenant plusieurs constituants, le problème de séparation de tétracarbonylnickel du monoxyde de carbone se pose et ce point sera d'autant plus facilement résolu que la phase gazeuse est riche en tétracarbonylnickel. Afin de favoriser une phase gazeuse riche en tétracarbonylnickel, il est préférable de travailler à des températures qui correspondent à des fractions molaires élevées en tétracarbonylnickel, donc pour des constantes standard d'équilibre élevées, donc à plutôt basses températures. On choisira donc une température juste supérieure à la température d'ébullition du tétracarbonylnickel, soit par exemple 50 °C.

6. Pour décomposer le tétracarbonylnickel, on choisira à pression totale fixée, une température la plus élevée possible : à pression totale fixée, la fraction molaire en tétracarbonylnickel décroît avec la température. On choisira la température de 200 °C.

7.1 L'intérêt de procéder à plus haute température est d'augmenter la vitesse de réaction.

7.2 L'application de la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON permet de calculer la température de vaporisation du tétracarbonylnickel sous 20 bars :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H}{T(V_{\mathrm{m,g}-V_{\mathrm{m},\ell}})}$$

où $V_{\mathrm{m,g}}$ (resp. $V_{\mathrm{m},\ell}$) est le volume molaire du constituant en phase gazeuse (resp. liquide). Avec les approximations usuelles (l'enthalpie de vaporisation est indépendante de la température, le volume molaire du liquide est négligeable devant celui du gaz, celui-ci se comportant comme un gaz parfait), la séparation des variables conduit à l'équation différentielle :

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H}{RT^2}.\mathrm{d}T$$

qui s'intègre selon :

$$\ln(p) = -\frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H}{RT} + \mathrm{cte}$$

soit, entre les deux états (p_1, T_1), (p_2, T_2) :

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H}{R}.\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

La température d'ébullition sous la pression $p_2 = 20$ bars est donc :

$$T_{\mathrm{eb}}(p_2) = \left(-\frac{8,314}{30.10^3}.\ln(20) + \frac{1}{316}\right)^{-1} = 428\ \mathrm{K} = 155\ ^\circ\mathrm{C}.$$

Donc à la température $T = 160$ °C et sous une pression de 20 bars, le tétracarbonylnickel est gazeux.

7.3 Soit x la fraction molaire en tétracarbonylnickel, $1-x$ est alors la fraction molaire en monoxyde de carbone. Soit p la pression totale. La constante standard d'équilibre s'écrit :

$$K_T^\circ = \frac{x}{(1-x)^4} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^3.$$

Calcul de la constante d'équilibre à 160 °C, soit 433 K :

$$K_{433}^\circ = \exp\left(-\frac{(-158+0,407\times 433)}{8,314\times 0,433}\right) = 6,32.10^{-3}.$$

Il s'agit donc de résoudre l'équation :

$$6,32.10^{-3}\times 20^3 = 50,55 = \frac{x}{(1-x)^4}.$$

Parmi toutes les valeurs proposées par l'énoncé, celle qui donne le meilleur résultat est 0,7. On trouve par itérations la valeur :

$$x = 0,66.$$

6.11 Hydrates de sel

1. Il convient d'utiliser une enceinte thermostatée de volume fixe dans laquelle on place une masse connue du sel solide que l'on met en contact avec de la vapeur d'eau (en quantité connue). La mesure de la pression partielle p_{H_2O} permettra de déterminer la composition moyenne du solide. La mesure de la masse du solide permet d'évaluer l'évolution de la composition de la phase solide.

2. La variance v est le nombre de paramètres intensifs indépendants qui peuvent être librement choisis sans remettre en cause la nature chimique du système (existence de l'équilibre). Il est possible de calculer la variance par un raisonnement direct. Si deux phases solides distinctes sont présentes, la constante d'équilibre impose, par choix de la température, la valeur de la pression partielle en eau, donc de la pression totale. Le choix d'un paramètre intensif ne laisse pas d'autre degré de liberté : la variance est égale à 1. Si une seule phase solide est présente, le choix de la température impose, par l'intermédiaire de la constante standard d'équilibre, une relation entre température, pression partielle en eau et composition de la phase solide. La pression totale est égale à la pression partielle en eau. Ainsi, la variance est égale à 2.

Une autre façon commode de calculer la variance v est l'utilisation de la règle de GIBBS : $v = c+2-\varphi-r$ avec c le nombre de constituants chimiques du système, r le nombre d'équilibres indépendants réalisés et φ le nombre de phases en présence. Dans le cas présenté, en supposant deux phases distinctes, il vient :

$$v = 3+2-3-1 = 1.$$

Le système est dit *monovariant*, en particulier, si la température est imposée, l'état du système est fixé à l'équilibre.

3. En supposant désormais qu'il n'existe qu'une phase solide, l'application du même calcul conduit au résultat :

$$v = 3 + 2 - 2 - 1 = 2.$$

Le système est dit *divariant*, si la température est imposée, l'état du système dépend encore d'un paramètre intensif (pression partielle en eau par exemple).

4. La température est fixée, par lecture de la courbe nous lisons que la pression partielle en eau l'est aussi lorsque l'équilibre est réalisé ($p_{H_2O} = 0{,}072$ bar). Le système est monovariant, il y a donc formation du composé défini $CdSO_4$,H_2O.

Pour $p_{H_2O} < 0{,}072$ bar, le système ne contient que $CdSO_4$(s), pour $p_{H_2O} = 0{,}072$ bar le système contient $CdSO_4$(s) et $CdSO_4$, H_2O(s).

Pour $p_{H_2O} > 0{,}072$ bar, le système contient $CdSO_4$, H_2O(s). En effet, tant que la pression partielle p_{H_2O} est inférieure à la pression partielle d'équilibre, l'affinité chimique de la réaction

$$H_2O\,(g) \quad + \quad S\,(s) \quad = \quad S, H_2O\,(s)$$

dont l'expression est :

$$\mathscr{A} = RT \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{eq}} \right)$$

est négative et la seule phase solide est S(s).

Pour $p_{H_2O} = 0{,}072\,\text{bar} = p_{H_2O}^{eq}$, l'affinité chimique est nulle, le système est à l'équilibre. Lorsque la pression partielle p_{H_2O} est supérieure à la pression partielle d'équilibre, l'affinité chimique est positive et la seule phase solide est S,H_2O(s).

5. Pour une température inférieure à 42 °C, $\varepsilon = 2{,}67$ et, pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, le système est monovariant. Il s'agit par conséquent d'un composé défini de formule $3CdSO_4$,$8H_2O$ (nous privilégions ici une écriture ne faisant intervenir que des nombres entiers).

Corrigés des exercices du chapitre 7

7.1 Pyrométallurgie du zinc

1. Les enthalpie et entropie standard de réaction sont supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r H^\circ(298\text{ K}) \qquad \text{et} \qquad \Delta_r S^\circ \approx \Delta_r S^\circ(298\text{ K}).$$

Le choix consistant à prendre la valeur à 298 K n'est ni un choix théorique, ni un choix optimal, mais directement lié aux valeurs numériques disponibles.

2. Lorsque $T < 693$ K, l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$2\,Zn\,(s) \quad + \quad O_2\,(g) \quad = \quad 2\,ZnO\,(s)$$

et l'enthalpie libre standard de réaction est $\Delta_r G^\circ(T) = 2\Delta_r G_1^\circ$. Ainsi :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -696{,}6 + 0{,}201.T \ /\text{kJ·mol}^{-1}.$$

Cette équation permet d'identifier :

$$\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r H^\circ(298\ \text{K}) = -696{,}6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad \text{et}$$
$$\Delta_r S^\circ \approx \Delta_r S^\circ(298\ \text{K}) = -0{,}201\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Lorsque $693 < T < 1180$ K, l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$2\ \text{Zn}\ (\ell) \quad + \quad \text{O}_2\ (\text{g}) \qquad = \qquad 2\ \text{ZnO}\ (\text{s})$$

qui est la somme des équations-bilans :

$$2\ \text{Zn}\ (\text{s}) \quad + \quad \text{O}_2\ (\text{g}) \qquad = \qquad 2\ \text{ZnO}\ (\text{s})$$

et :

$$2\ \text{Zn}\ (\ell) \qquad = \qquad 2\ \text{Zn}\ (\text{s}).$$

Il vient donc : $\Delta_r G^{\circ\prime}(T) = \Delta_r H^{\circ\prime} - T\Delta_r S^{\circ\prime}$ avec :

$$\Delta_r H^{\circ\prime} = \Delta_r H^\circ - 2\Delta_{\text{fus}} H^\circ\,(\text{Zn})$$

et :

$$\Delta_r S^{\circ\prime} = \Delta_r S^\circ - 2\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ\,(\text{Zn})}{T_{\text{fus}}\,(\text{Zn})}.$$

Ainsi :

$$\Delta_r G^{\circ\prime}(T) = -710{,}0 + 0{,}2203.T\ /\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Lorsque $T > 1180$ K, l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$2\ \text{Zn}\ (\text{g}) \quad + \quad \text{O}_2\ (\text{g}) \qquad = \qquad 2\ \text{ZnO}\ (\text{s})$$

qui est la somme des équations-bilans :

$$2\ \text{Zn}\ (\ell) \quad + \quad \text{O}_2\ (\text{g}) \qquad = \qquad 2\ \text{ZnO}\ (\text{s})$$

et :

$$2\ \text{Zn}\ (\text{g}) \qquad = \qquad 2\ \text{Zn}\ (\ell).$$

Il vient donc $\Delta_r G^{\circ\prime\prime}(T) = \Delta_r H^{\circ\prime\prime} - T\Delta_r S^{\circ\prime\prime}$ avec :

$$\Delta_r H^{\circ\prime\prime} = \Delta_r H^{\circ\prime} - 2\Delta_{\text{vap}} H^\circ\,(\text{Zn})$$

et :

$$\Delta_r S^{\circ\prime\prime} = \Delta_r S^{\circ\prime} - 2\frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ\,(\text{Zn})}{T_{\text{vap}}\,(\text{Zn})}.$$

Ainsi :

$$\Delta_r G^{\circ\prime\prime}(T) = -939{,}6 + 0{,}4149.T\ /\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Nous laissons au lecteur le soin de tracer les trois segments : la courbe est continue avec trois ruptures de pente aux températures de changement d'état, l'une est faible, à peine visible pour la fusion, l'autre plus nette pour l'ébullition.

3. L'équation-bilan (E) s'écrit :

$$\text{ZnO (s)} \quad + \quad \text{C (s)} \qquad = \qquad \text{Zn} \quad + \quad \text{CO (g)}.$$

4. Cette réaction possède une enthalpie libre standard de réaction égale à :

$$\Delta_r G_E^\circ = \frac{1}{2}\left(2\Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G^\circ\right) \text{ pour : } T < 693 \text{ K};$$

$$\Delta_r G_E^\circ = \frac{1}{2}\left(2\Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G^{\circ\prime}\right) \text{ pour : } 693 < T < 1180 \text{ K};$$

$$\Delta_r G_E^\circ = \frac{1}{2}\left(2\Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G^{\circ\prime\prime}\right) \text{ pour : } 1180 < T.$$

La température d'inversion T_i correspond à $\Delta_r G_E^\circ = 0$. Faisons l'hypothèse que le zinc est obtenu à l'état gazeux, l'expression de l'enthalpie libre standard en fonction de la température permet de calculer T_i. On vérifiera la cohérence du résultat obtenu avec l'hypothèse réalisée. Le cas échéant, nous modifierons l'hypothèse formulée.
Application numérique : $T_i = 1210$ K (on obtient bien alors le zinc sous forme gazeuse). La réaction est favorisée dès que $\Delta_r G_E^\circ < 0$ (constante d'équilibre supérieure à 1, correspondant à une réaction favorisée en admettant la consigne du texte), cette situation correspond aux températures supérieures à la température d'inversion.

7.2 Oxydation par le chlorure d'hydrogène

1. La réaction d'oxydation du cuivre solide par le dichlore est :

$$2\ \text{Cu (s)} \quad + \quad \text{Cl}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad 2\ \text{CuCl (s)}.$$

2. Les données thermodynamiques permettent de calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à 298 K, valeurs qui seront supposées indépendantes de la température conformément à l'hypothèse d'ELLINGHAM.

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CuCl(s)}) = -274{,}6 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(\text{CuCl(s)}) - 2S_m^\circ(\text{Cu(s)}) - S_m^\circ(\text{Cl}_2\text{(g)}) = -117{,}0 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

3. La pression de corrosion est ici la pression en dichlore à l'équilibre chimique, soit :

$$K_T^\circ = \left(\overline{p}_{\text{Cl}_2}^{\text{eq}}\right)^{-1} = \exp\left(-\frac{(\Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S^\circ)}{RT}\right)$$

soit :

$$\overline{p}_{\text{Cl}_2}^{\text{eq}} = \exp\left(\frac{(\Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S^\circ)}{RT}\right).$$

Application numérique :

$$p_{\text{Cl}_2}^{\text{eq}} = p^\circ \exp\left(\frac{(-274{,}6.10^3 + 10^3.117{,}0)}{8{,}314.10^3}\right) = 5{,}85.10^{-9} \text{ bar}.$$

4. L'objectif de cette question est de savoir si la faible dissociation du chlorure d'hydrogène est suffisante pour produire la pression partielle de dichlore nécessaire à l'oxydation du cuivre en chlorure de cuivre(I). La dissociation du chlorure d'hydrogène peut s'écrire :

$$2\,\mathrm{HCl\,(g)} \quad = \quad \mathrm{H_2\,(g)} \quad + \quad \mathrm{Cl_2\,(g)}$$

avec :

$$\Delta_r H^\circ = -2\Delta_f H^\circ(\mathrm{HCl(g)}) = 184{,}6\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_m(\mathrm{H_2(g)}) + S^\circ_m(\mathrm{Cl_2(g)}) - 2S^\circ_m(\mathrm{HCl(g)}) = -20{,}0\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}.$$

À $T = 1000$ K, la constante d'équilibre vaut :

$$K^\circ_{1000} = \exp\left(\frac{-184{,}6.10^3 + 20.10^3}{8.314.10^3}\right) = 2{,}5.10^{-9}.$$

La faible valeur de la constante rend probable une faible dissociation du chlorure d'hydrogène : la pression de celui-ci reste proche de 1 bar. La stœchiométrie de la réaction impose :

$$p_{\mathrm{H_2}} = p_{\mathrm{Cl_2}}.$$

L'écriture de la constante standard d'équilibre conduit à :

$$K^\circ_{1000} = \frac{p_{\mathrm{H_2}} p_{\mathrm{Cl_2}}}{p^2_{\mathrm{HCl}}}$$

soit :

$$p_{\mathrm{Cl_2}} = \sqrt{K^\circ_{1000}}\,p^\circ = 5.10^{-5}\ \mathrm{bar} > p^{\mathrm{eq}}_{\mathrm{Cl_2}}.$$

Il y a donc corrosion du cuivre par le courant de chlorure d'hydrogène gazeux.

7.3 Aluminothermie

1. En utilisant la convention fixant le coefficient stœchiométrique $\nu_{\mathrm{O_2}} = -1$ nous écrivons :

$$\frac{4}{3}\,\mathrm{Cr} \quad + \quad \mathrm{O_2\,(g)} \quad = \quad \frac{2}{3}\,\mathrm{Cr_2O_3}$$

et :

$$\frac{4}{3}\,\mathrm{Al} \quad + \quad \mathrm{O_2\,(g)} \quad = \quad \frac{2}{3}\,\mathrm{Al_2O_3}$$

2. Au point A survient la fusion du chrome, au point B la fusion de l'aluminium et au point C la fusion de Al_2O_3. Ces phénomènes se traduisent par de légères évolutions du coefficient directeur. Attention, dans cette question les données sont fournies en °C tandis que le diagramme est gradué en K. Avant le point B, l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$\frac{4}{3}\,\mathrm{Al\,(s)} \quad + \quad \mathrm{O_2\,(g)} \quad = \quad \frac{2}{3}\,\mathrm{Al_2O_3\,(s)}$$

Après le point B, l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$\frac{4}{3}\,\mathrm{Al}\,(\ell) \quad + \quad \mathrm{O_2}\,(\mathrm{g}) \quad = \quad \frac{2}{3}\,\mathrm{Al_2O_3}\,(\mathrm{s})$$

Le coefficient directeur est fourni par l'opposé de l'entropie standard de réaction. Il vient :

$$\Delta_\mathrm{r}S^\circ_1 = \sum_i \nu_i S^\circ_{\mathrm{m},i} = \frac{2}{3}S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{Al_2O_3(s)}) - S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{O_2(g)}) - \frac{4}{3}S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{Al(s)})$$

avant le point B et :

$$\Delta_\mathrm{r}S^\circ_2 = \sum_i \nu_i S^\circ_{\mathrm{m},i} = \frac{2}{3}S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{Al_2O_3(s)}) - S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{O_2(g)}) - \frac{4}{3}S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{Al}(\ell))$$

après le point B. Comme $S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{Al}(\ell)) > S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{Al(s)})$ (le désordre est plus important dans une phase liquide que dans une phase solide), il vient $\Delta_\mathrm{r}S^\circ_2 < \Delta_\mathrm{r}S^\circ_1$. Le coefficient directeur est par conséquent plus grand après le point B.

3. Avant le point B, nous avons :

$$\Delta_\mathrm{r}S^\circ_1 = \sum_i \nu_i S^\circ_{\mathrm{m},i} = \frac{2}{3}S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{Al_2O_3(s)}) - S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{O_2(g)}) - \frac{4}{3}S^\circ_\mathrm{m}\,(\mathrm{Al(s)})$$

Application numérique : $\Delta_\mathrm{r}S^\circ_1 = -207\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$. Le coefficient directeur du segment NB est donc égal à $207\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.

Pour déterminer l'entropie standard de réaction $\Delta_\mathrm{r}S^\circ_2$, nous remarquons que l'équation-bilan :

$$\frac{4}{3}\,\mathrm{Al}\,(\ell) \quad + \quad \mathrm{O_2}\,(\mathrm{g}) \quad = \quad \frac{2}{3}\,\mathrm{Al_2O_3}\,(\mathrm{s})$$

est la somme des équations-bilans :

$$\frac{4}{3}\,\mathrm{Al}\,(\mathrm{s}) \quad + \quad \mathrm{O_2}\,(\mathrm{g}) \quad = \quad \frac{2}{3}\,\mathrm{Al_2O_3}\,(\mathrm{s})$$

et :

$$\frac{4}{3}\,\mathrm{Al}\,(\ell) \quad = \quad \frac{4}{3}\,\mathrm{Al}\,(\mathrm{s}).$$

L'application de la loi de HESS conduit à :

$$\Delta_\mathrm{r}S^\circ_2 = \Delta_\mathrm{r}S^\circ_1 - \frac{4}{3}\Delta_\mathrm{fus}S^\circ(\mathrm{Al}).$$

Le calcul de l'entropie standard de fusion de l'aluminium $\Delta_\mathrm{fus}\,S^\circ(\mathrm{Al})$ supposée indépendante de la température est réalisé en considérant l'équilibre de fusion à la température $T = T_\mathrm{fus}(\mathrm{Al})$ et en exprimant son enthalpie libre de réaction : nous n'avons que des corps purs seuls dans leur phase, d'où $\Delta_\mathrm{fus}G = \Delta_\mathrm{fus}G^\circ$.

Il vient alors $0 = \Delta_\mathrm{fus}H^\circ - T_\mathrm{fus}\Delta_\mathrm{fus}S^\circ$ et par conséquent :

$$\Delta_\mathrm{fus}S^\circ(\mathrm{Al}) = \frac{\Delta_\mathrm{fus}H^\circ}{T_\mathrm{fus}\,(\mathrm{Al})}.$$

Application numérique : $\Delta_r S_2^\circ = -207 - \frac{4}{3}\frac{10\,000}{933} \approx -221$ J·K^{-1}·mol^{-1}.
Le coefficient directeur du segment BC est donc égal à 221 J·K^{-1}·mol^{-1}.

4. La réaction (E) s'écrit à 300 K :

$$2\ \text{Al (s)} \quad + \quad \text{Cr}_2\text{O}_3\ \text{(s)} \qquad = \qquad 2\ \text{Cr (s)} \quad + \quad \text{Al}_2\text{O}_3\ \text{(s)}.$$

Cette équation-bilan est en fait une combinaison linéaire des équations-bilans :

$$(1) \qquad \frac{4}{3}\ \text{Cr} \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad \frac{2}{3}\ \text{Cr}_2\text{O}_3$$

et :

$$(2) \qquad \frac{4}{3}\ \text{Al} \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad \frac{2}{3}\ \text{Al}_2\text{O}_3$$

sous la forme $\text{(E)} = 1,5\,[(2)-(1)]$. La loi de HESS autorise alors l'écriture de l'enthalpie standard de la réaction (E) sous la forme :

$$\Delta_r G^\circ = 1,5\,[\Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ] < 0$$

compte tenu de la position relative des droites d'ELLINGHAM. Nous sommes dans un cas particulier pour lequel $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$ (car le quotient de réaction ne fait intervenir que des phases condensées pures d'activité égale à 1). Ainsi, l'enthalpie de réaction reste toujours négative, pour toute température, occasionnant une réaction de réduction totale, ayant lieu jusqu'à disparition complète du réactif limitant.

7.4 Métallurgie de l'argent

1. Les enthalpie et entropie standard de réaction sont supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r H^\circ(298\ \text{K}) \qquad \text{et} \qquad \Delta_r S^\circ \approx \Delta_r S^\circ(298\ \text{K}).$$

Le choix consistant à prendre la valeur à 298 K n'est ni un choix théorique, ni un choix optimal, mais directement lié aux valeurs numériques disponibles.

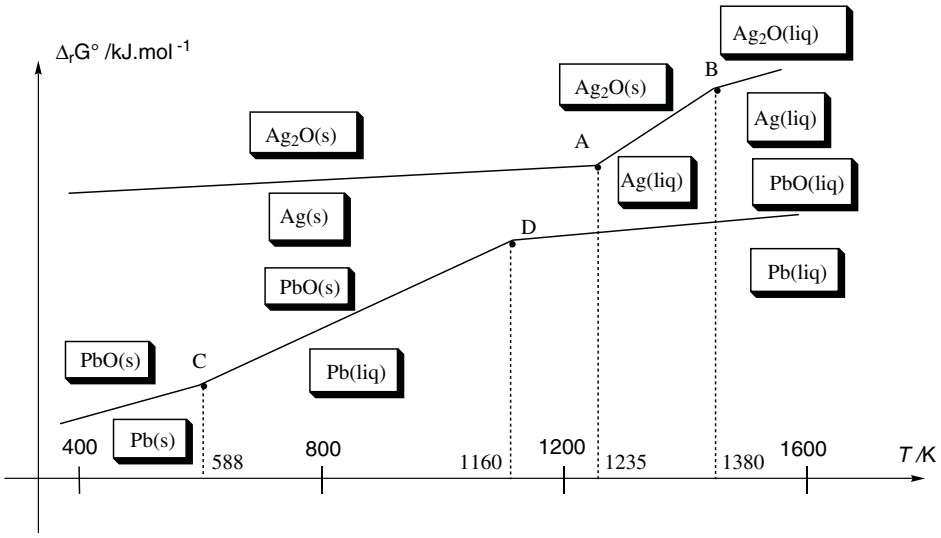
2. Pour le couple (1) l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$4\ \text{Ag} \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad 2\ \text{Ag}_2\text{O}$$

et pour le couple (2), l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$2\ \text{Pb} \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad 2\ \text{PbO}.$$

3. Sur un diagramme $\left(T, y = RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)\right)$, la zone supérieure à la droite d'ELLINGHAM d'un couple *Ox*/*Red* correspond au domaine de stabilité de la forme oxydée tandis que la zone inférieure à la droite d'ELLINGHAM correspond au domaine de stabilité de la forme réduite. La démonstration de ce résultat figure dans le cours. Chaque rupture de pente est associée à un changement d'état. Il y a augmentation de coefficient directeur lors du changement d'état de la forme oxydée et diminution lors du changement d'état de la forme réduite.



4. Pour le couple (1) : Lorsque $T < 1235$ K, l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$4\ \mathrm{Ag\ (s)} \quad + \quad \mathrm{O_2\ (g)} \quad = \quad 2\ \mathrm{Ag_2O\ (s)}$$

et l'enthalpie libre standard de réaction est : $\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ$ avec :

$$\Delta_r H_1^\circ \approx \Delta_r H_1^\circ(298\ \mathrm{K}) = 2\Delta_f H^\circ\,(\mathrm{Ag_2O(s)})$$

et :

$$\Delta_r S_1^\circ \approx \Delta_r S_1^\circ(298\ \mathrm{K}) = 2S_m^\circ\,(\mathrm{Ag_2O(s)}) - 4S_m^\circ\,(\mathrm{Ag(s)}) - S_m^\circ\,(\mathrm{O_2(g)})\,.$$

Ainsi :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -62,2 + 0,1324.T\ /\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}.$$

Lorsque $1235\ \mathrm{K} < T$, l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$4\ \mathrm{Ag}\ (\ell) \quad + \quad \mathrm{O_2\ (g)} \quad = \quad 2\ \mathrm{Ag_2O\ (s)}$$

qui est la somme des équations-bilans :

$$4\ \mathrm{Ag\ (s)} \quad + \quad \mathrm{O_2\ (g)} \quad = \quad 2\ \mathrm{Ag_2O\ (s)}$$

et :

$$4\ \mathrm{Ag}\ (\ell) \quad = \quad 4\ \mathrm{Ag\ (s)}.$$

Il vient donc $\Delta_r G_1^{\circ\prime}(T) = \Delta_r H_1^{\circ\prime} - T\Delta_r S_1^{\circ\prime}$ avec :

$$\Delta_r H_1^{\circ\prime} = \Delta_r H_1^\circ - 4\Delta_{fus} H^\circ\,(\mathrm{Ag})$$

et :

$$\Delta_r S_1^{\circ\prime} = \Delta_r S_1^\circ - 4\frac{\Delta_{fus} H^\circ\,(\mathrm{Ag})}{T_{fus}\,(\mathrm{Ag})}.$$

Ainsi :

$$\Delta_r G_1^{\circ\prime}(T) = -107,4 + 0,169.T \ /\text{kJ·mol}^{-1}.$$

Pour le couple (2) : Lorsque $T < 588$ K, l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$2\ \text{Pb (s)} \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad 2\ \text{PbO (s)}$$

et l'enthalpie libre standard de réaction est $\Delta_r G_2^\circ(T) = \Delta_r H_2^\circ - T\Delta_r S_2^\circ$ avec :

$$\Delta_r H_2^\circ \approx \Delta_r H_2^\circ(298\ \text{K}) = 2\Delta_f H^\circ\,(\text{PbO(s)})$$

et :

$$\Delta_r S_2^\circ \approx \Delta_r S_2^\circ(298\ \text{K}) = 2S_m^\circ\,(\text{PbO(s)}) - 2S_m^\circ\,(\text{Pb(s)}) - S_m^\circ\,(\text{O}_2\text{(g)})\,.$$

Ainsi :

$$\Delta_r G_2^\circ(T) = -438,2 + 0,2016.T \ /\text{kJ·mol}^{-1}.$$

Lorsque $588 < T < 1160$ K, l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$2\ \text{Pb}\ (\ell) \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad 2\ \text{PbO (s)}$$

qui est la somme des équations-bilans :

$$2\ \text{Pb (s)} \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad 2\ \text{PbO (s)}$$

et :

$$2\ \text{Pb}\ (\ell) \qquad = \qquad 2\ \text{Pb (s)}.$$

Il vient donc : $\Delta_r G_2^{\circ\prime}(T) = \Delta_r H_2^{\circ\prime} - T\Delta_r S_2^{\circ\prime}$ avec :

$$\Delta_r H_2^{\circ\prime} = \Delta_r H_2^\circ - 2\Delta_{\text{fus}} H^\circ\,(\text{Pb})$$

et :

$$\Delta_r S_2^{\circ\prime} = \Delta_r S_2^\circ - 2\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ\,(\text{Pb})}{T_{\text{fus}}\,(\text{Pb})}.$$

Ainsi :

$$\Delta_r G_2^{\circ\prime}(T) = -448,4 + 0,2189.T \ /\text{kJ·mol}^{-1}.$$

Lorsque $1160\ \text{K} < T$, l'équation-bilan de formation de l'oxyde s'écrit :

$$2\ \text{Pb}\ (\ell) \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad 2\ \text{PbO}\ (\ell)$$

qui est la somme des équations-bilans :

$$2\ \text{Pb}\ (\ell) \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad 2\ \text{PbO (s)}$$

et :

$$2\ \text{PbO (s)} \qquad = \qquad 2\ \text{PbO}\ (\ell).$$

Il vient donc : $\Delta_r G_2^{\circ\prime\prime}(T) = \Delta_r H_2^{\circ\prime\prime} - T\Delta_r S_2^{\circ\prime\prime}$ avec :

$$\Delta_r H_2^{\circ\prime\prime} = \Delta_r H_2^{\circ\prime} + 2\Delta_{\text{fus}} H^\circ\,(\text{PbO})$$

et :

$$\Delta_r S_2^{\circ\prime\prime} = \Delta_r S_2^{\circ\prime} + 2\frac{\Delta_{fus}H^\circ(\text{PbO})}{T_{fus}(\text{PbO})}.$$

Ainsi :

$$\Delta_r G_2^{\circ\prime\prime}(T) = -425,0 + 0,1988.T \ /\text{kJ·mol}^{-1}.$$

On peut alors remplir le tableau :

T /K	298	373	588	1160	1235	1380
$\Delta_r G_1^\circ$ /kJ.mol^{-1}	$-22,7$				101,3	125,8
$\Delta_r G_2^\circ$ /kJ.mol^{-1}	$-378,1$		$-319,7$	$-194,5$		$-150,7$

5. Dans l'air, $p_{O_2} \approx 0{,}2$ bar.

6. L'affinité chimique de la réaction de décomposition doit être positive :

$$\begin{aligned}\mathscr{A} &= \Delta_r G_1^\circ - RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right) > 0\\ &= -62,2 + 0,1458.T > 0\end{aligned}$$

en supposant l'argent solide, qui conduit à $T > 427$ K.

7. La réaction s'écrit :

$$2\ \text{Pb}\ (\ell) \quad + \quad \text{O}_2\ (\text{g}) \qquad = \qquad 2\ \text{PbO}\ (\ell)$$

et l'affinité chimique vaut :

$$\begin{aligned}\mathscr{A} &= -\Delta_r G_2^{\circ\prime\prime} + RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)\\ &= 425,0 - 0,1988.T + 10^{-3}.RT\ln 0,2 = 133,7\ \text{kJ·mol}^{-1} > 0.\end{aligned}$$

À cette température l'argent demeure non oxydé, à l'état liquide, tandis que le plomb est transformé en oxyde de plomb liquide. L'argent liquide est plus dense que l'oxyde de plomb liquide, l'argent est récupéré par séparation des deux phases liquides non miscibles.

Corrigés des problèmes du chapitre 7

7.5 Corrosion sèche du nickel

1. La variance v est le nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs permettant la description d'un système physico-chimique. On peut la calculer par la règle de GIBBS.

$$v = c - r + 2 - \varphi$$

avec $c = 3$ (trois constituants chimiques), $r = 1$ (une réaction) et $\varphi = 3$ (trois phases distinctes). Ainsi $v = 1$.

Le fait d'imposer un paramètre d'état intensif détermine l'état d'équilibre.

2. Comme $\Delta_r G^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(298\text{ K}) - T\Delta_r S^\circ(298\text{ K})$, l'ordonnée à l'origine correspond à $\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$ et le coefficient directeur correspond à $-\Delta_r S^\circ(298\text{ K})$.

Un changement de pente sur une courbe d'ELLINGHAM intervient lors d'un changement d'état (fréquemment celui du métal et plus rarement de l'oxyde).

3. Pour le couple NiO(s)/Ni(s) :

$$(1) \qquad 2\text{ Ni (s)} \quad + \quad \text{O}_2\text{ (g)} \qquad = \qquad 2\text{ NiO (s)}$$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ avec :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -489{,}2\text{ kJ·mol}^{-1}$$

et :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i S_{mi}^\circ = -189{,}0\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

Ainsi $\Delta_r G^\circ = -489200 + 189.T$ /J·mol.

Pour $T > 1725$ K, le nickel est liquide et son oxyde est solide ; la réaction est alors :

$$(2) \qquad 2\text{ Ni }(\ell) \quad + \quad \text{O}_2\text{ (g)} \qquad = \qquad 2\text{ NiO (s)}$$

Cette réaction peut être vue comme la somme de (1) et de la réaction de solidification du nickel :

$$(3) \qquad 2\text{ Ni }(\ell) \qquad = \qquad 2\text{ Ni (s)}.$$

On en déduit :

$$\Delta_r H_2^\circ = -524{,}4\text{ kJ·mol}^{-1} \qquad \text{et} \qquad \Delta_r S_2^\circ = 209{,}4\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

On en déduit :

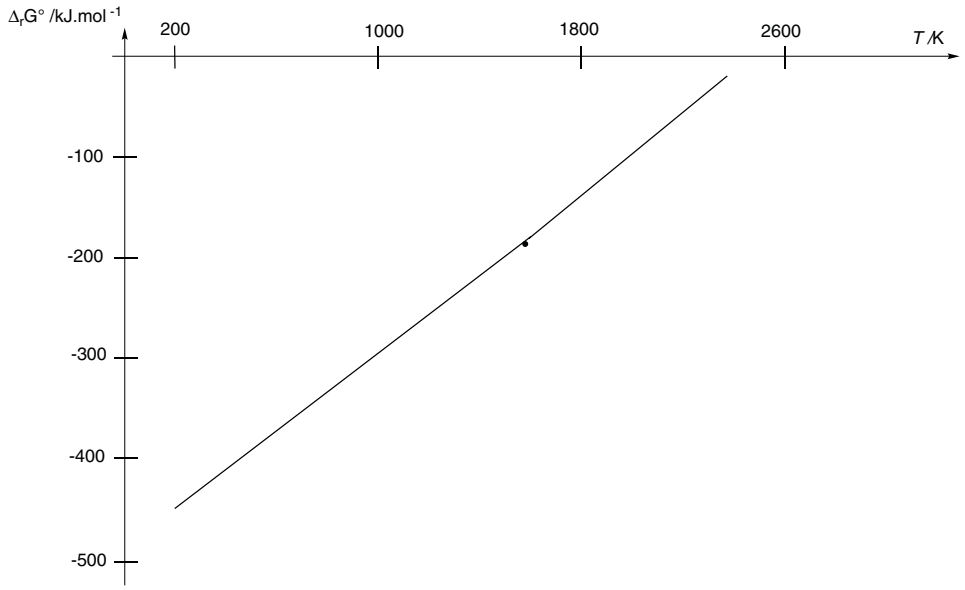
$$\Delta_r G^\circ = -524{,}4.10^3 + 2094.T\ /\text{J·mol}^{-1}$$

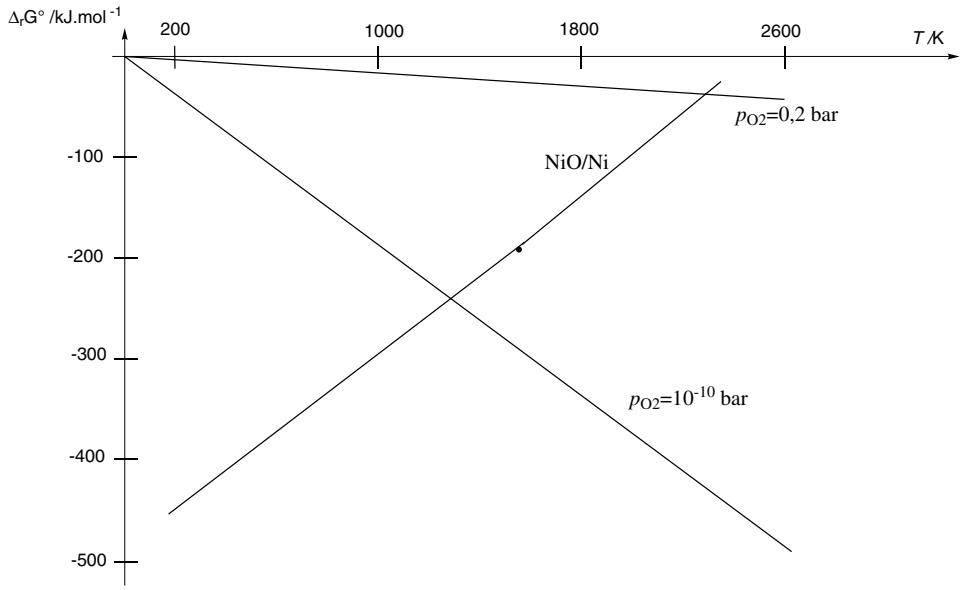
dans cette zone de température.

L'allure est reportée à la figure page suivante.

4. Il y a dans les deux cas rupture d'équilibre (en accord avec la variance égale à 1). Si T augmente il y a évolution dans le sens $\leftarrow$ et si p augmente il a évolution dans le sens $\rightarrow$.

5. On trace les droites d'équation $y = -13{,}4.T$ (dans le cas $p_{O_2} = 0{,}2$ bar) et $y = -191{,}4.T$ (dans le cas $p_{O_2} = 10^{-10}$ bar).





6. On envisage la réaction :

$$2\ \text{Ni (s)} \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \quad = \quad 2\ \text{NiO (s)}.$$

L'affinité chimique s'écrit $\mathscr{A} = -\Delta_r G^\circ + RT \ln\left(\dfrac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)$.

Dans la partie gauche du diagramme (au-dessus de la droite d'ELLINGHAM correspondant au couple), on trouve $y = -191,4T > \Delta_r G^\circ$ avec $y = RT \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)$. Ainsi $\mathscr{A} > 0$, la forme stable est NiO(s).
De la même façon, dans la partie droite du diagramme (au-dessous de la droite d'ELLINGHAM du couple), $y = -191,4T < \Delta_r G^\circ$ avec $y = RT \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)$. Ainsi $\mathscr{A} < 0$, la forme stable est Ni(s).
7.a Pour le couple $Ag_2O(s)/Ag(s)$:

$$4\ Ag\ (s) \quad + \quad O_2\ (g) \qquad = \qquad 2\ Ag_2O\ (s)$$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ avec :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -62,0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

et :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^{n} \nu_i S_{mi}^\circ = -132,6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Ainsi $\Delta_r G^\circ = -62.10^3 + 132,6.T$ /J·mol^{-1}. À l'équilibre, avec $p_{O_2} = 0,2$ bar :

$$-62.10^3 + 132,6T = RT \ln 0,2$$

et donc $T = 425$ K.
7.a Pour le nickel, à l'équilibre :

$$RT \ln\left(\frac{p_{O_2 eq}}{p^\circ}\right) = -489200 + 189.T$$

et donc $p_{O_2 eq} = 7,9.10^{-7}$ bar.
8. Les pressions de corrosion sont très faibles, dès que $p_{O_2} > p_{O_2 eq}$ il y a oxydation, ce qui est le cas avec $p_{O_2} = 0,2$ bar (air). Il n'y a pas oxydation du nickel dès que :

$$\Delta_r G = -489200 + 189.T - RT \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right) > 0$$

autrement dit, dès que $p_{O_2} < 2.10^{-16}$ bar.
9. Revêtement par des peintures, passivation (formation de couche d'oxyde protecteur).

7.6 Élaboration du magnésium par réduction de l'oxyde de magnésium

1.a Nous appliquons la loi de KIRCHHOFF sous la forme :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,i,m}^\circ$$

et nous considérons les grandeurs $C^\circ_{p,i,\mathrm{m}}$ indépendantes de la température. L'intégration effectuée entre une température T_{ref} et la température quelconque T conduit à :

$$\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(T) = \Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(T_{\mathrm{ref}}) + \sum_i \nu_i C^\circ_{p,i,\mathrm{m}}\,(T - T_{\mathrm{ref}})\,.$$

L'évolution de l'entropie standard de réaction avec la température est donnée par la relation $\dfrac{\mathrm{d}\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ}{\mathrm{d}T} = \sum_i \nu_i \dfrac{C^\circ_{p,i,\mathrm{m}}}{T}$. L'intégration menée entre une température T_{ref} et la température quelconque T conduit au résultat :

$$\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(T) = \Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(T_{\mathrm{ref}}) + \sum_i \nu_i C^\circ_{p,i,\mathrm{m}} \ln\left(\frac{T}{T_{\mathrm{ref}}}\right).$$

Ces expressions permettent d'établir la loi d'évolution de l'enthalpie libre standard sous la forme :

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathrm{r}}G^\circ(T) &= \Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(T) - T\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(T)\\ &= \Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(T_{\mathrm{ref}}) - T\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(T_{\mathrm{ref}}) + \sum_i \nu_i C^\circ_{p,i,\mathrm{m}}\,(T - T_{\mathrm{ref}}) - T\sum_i \nu_i C^\circ_{p,i,\mathrm{m}} \ln\left(\frac{T}{T_{\mathrm{ref}}}\right).\end{aligned}$$

1.b Nous choisissons ici $T_{\mathrm{ref}} = 298$ K et nous étudions la réaction de formation de SiO_2. Dans ce cas :

$$\sum_i \nu_i C^\circ_{p,i,\mathrm{m}} = C^\circ_{p,\mathrm{m}}(SiO_2) - C^\circ_{p,\mathrm{m}}(O_2) - C^\circ_{p,\mathrm{m}}(Si)$$

et $\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(298\mathrm{K}) = \Delta_{\mathrm{f}}H^\circ(SiO_2)$.
Application numérique :
$\sum_i \nu_i C^\circ_{p,i,\mathrm{m}} = -4{,}6\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$ et $\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(298\ \mathrm{K}) = -910.10^3\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$.
Entre 298 K et 1700 K :

$$|\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(T) - \Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(298\ \mathrm{K})| < \sum_i \nu_i C^\circ_{p,i,\mathrm{m}}\,(1\,700 - 298)\,.$$

C'est-à-dire :

$$|\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(T) - \Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(298\ \mathrm{K})| < 6{,}5.10^3\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$$

(l'écart relatif constaté entre $\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(T)$ et $\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(298\ \mathrm{K})$ n'excède pas 1 %).
De façon similaire :

$$|\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(T) - \Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(298\ \mathrm{K})| < \sum_i \nu_i C^\circ_{p,i,\,\mathrm{m}} \ln\left(\frac{1\,700}{298}\right).$$

C'est-à-dire :

$$|\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(T) - \Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(298\ \mathrm{K})| < 8{,}0\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$$

(l'écart relatif constaté entre $\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(T)$ et $\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(298\ \mathrm{K})$ n'excède pas 5 %). Il apparaît donc légitime d'appliquer l'approximation d' ELLINGHAM. Dans ces conditions :

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathrm{r}}G^\circ(T) &= \Delta_{\mathrm{r}}H^\circ(298) - T\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ(298)\\ &= -910,7.10^3 + 182,3.T\ /\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}.\end{aligned}$$

2.a Pour déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_2^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_2^\circ$, nous remarquons que l'équation-bilan :

$$\text{Si } (\ell) \quad + \quad \text{O}_2 \text{ (g)} \qquad = \qquad \text{SiO}_2 \text{ (s)}$$

est la somme des équations-bilans :

$$\text{Si (s)} \quad + \quad \text{O}_2 \text{ (g)} \qquad = \qquad \text{SiO}_2 \text{ (s)}$$

et

$$\text{Si } (\ell) \qquad = \qquad \text{Si (s)}$$

La loi de HESS autorise alors l'écriture :

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_{fus} H^\circ(\text{Si})$$

et :

$$\Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ - \Delta_{fus} S^\circ(\text{Si}).$$

Le calcul de l'entropie standard de fusion du silicium $\Delta_{fus} S^\circ(\text{Si})$ supposée indépendante de la température peut être réalisé en considérant l'équilibre de fusion à la température $T = T_{fus}(\text{Si})$, et en exprimant son enthalpie libre de réaction : $\Delta_{fus} G = \Delta_{fus} G^\circ$ car nous n'avons que des corps purs seuls dans leur phase. Il vient alors $0 = \Delta_{fus} H^\circ - T_{fus} \Delta_{fus} S^\circ$ et par conséquent :

$$\Delta_{fus} S^\circ(\text{Si}) = \frac{\Delta_{fus} H^\circ(\text{Si})}{T_{fus}(\text{Si})}$$

Application numérique :

$$\Delta_r H_2^\circ = -950{,}3 \text{ kJ·mol}^{-1} \qquad \text{et} \qquad \Delta_r S_2^\circ = -205{,}6 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

Par conséquent :

$$\Delta_r G_2^\circ = -950{,}3.10^3 + 205{,}6.T \ /\text{J·mol}^{-1}.$$

Pour déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_3^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_3^\circ$, nous remarquons que l'équation-bilan :

$$\text{Si } (\ell) \quad + \quad \text{O}_2 \text{ (g)} \qquad = \qquad \text{SiO}_2 \ (\ell)$$

est la somme des équations-bilans :

$$\text{Si } (\ell) \quad + \quad \text{O}_2 \text{ (g)} \qquad = \qquad \text{SiO}_2 \text{ (s)}$$

et :

$$\text{SiO}_2 \text{ (s)} \qquad = \qquad \text{SiO}_2 \ (\ell).$$

La loi de HESS autorise alors l'écriture :

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_{fus} H^\circ(\text{SiO}_2).$$

et :

$$\Delta_r S_3^\circ = \Delta_r S_2^\circ + \Delta_{fus} S^\circ(SiO_2).$$

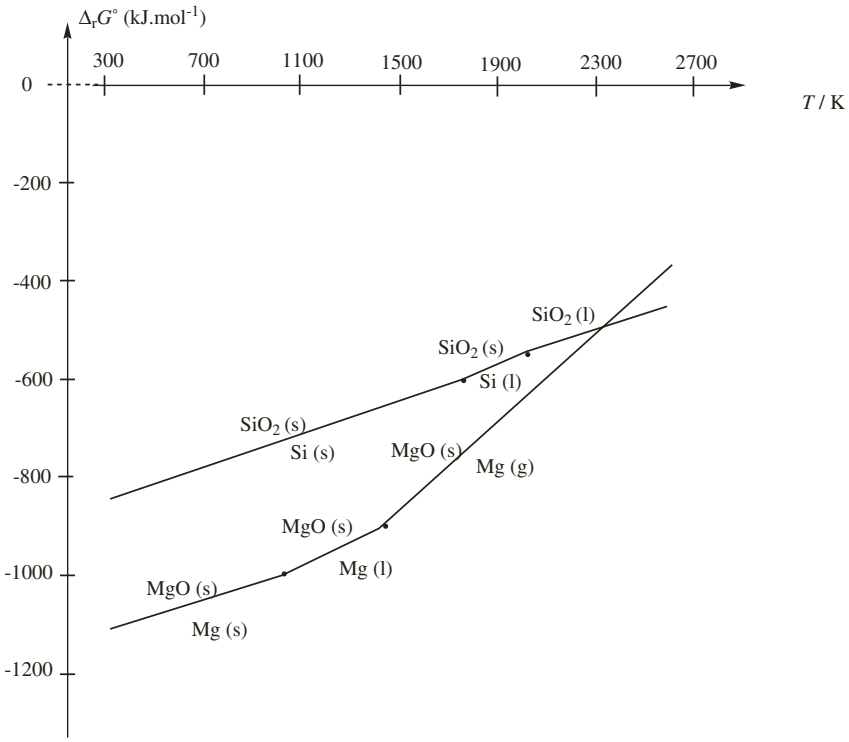
Le calcul de l'entropie standard de fusion $\Delta_{fus}S^\circ(SiO_2)$ supposée indépendante de la température est une nouvelle fois réalisé en considérant l'équilibre de fusion à la température $T = T_{fus}(SiO_2)$, et en exprimant son enthalpie libre de réaction : $\Delta_{fus}G = \Delta_{fus}G^\circ$. Alors :

$$\Delta_{fus}S^\circ(SiO_2) = \frac{\Delta_{fus}H^\circ(SiO_2)}{T_{fus}(SiO_2)}.$$

Application numérique : $\Delta_r H_3^\circ = -941{,}5\ \text{kJ·mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_3^\circ = -201{,}1\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.
Par conséquent :

$$\Delta_r G_3^\circ = -941{,}5.10^3 + 201{,}1.T/\text{J·mol}^{-1}.$$

2.b



2.c La réalisation de la réaction d'oxydation du silicium en silice est associée à une diminution de désordre microscopique (disparition d'une phase gazeuse au profit d'une phase solide). L'entropie de réaction $\Delta_r S^\circ$ est donc négative. Par conséquent la pente de la droite d'ELLINGHAM, évaluée par $-\Delta_r S^\circ$ est positive.

3.a À une température $T = 1773$ K, la réaction s'écrit :

$$2\ \text{MgO (s)} \quad + \quad \text{Si}\ (\ell) \quad = \quad \text{SiO}_2\ \text{(s)} \quad + \quad 2\ \text{Mg (g)} \qquad \text{(E)}.$$

3.b L'équation (E) s'exprime en fonction des équations (2) et (6) selon :
(E) = (2) − (6). La loi de HESS assure alors $\Delta_r G^\circ\,(\mathrm{E}) = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_6^\circ$.
Application numérique : $\Delta_r G^\circ\,(\mathrm{E}) = 139{,}5.10^3\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$.

3.c La constante d'équilibre s'exprime par $K^\circ = \left(\dfrac{p_{eq}}{p^\circ}\right)^2$.

À 1773 K, appliquons la relation $\Delta_r G^\circ = -RT\ln K^\circ$ afin de calculer K°.
Application numérique : $K^\circ = 7{,}8.10^{-5}$ et $p_{eq} = 8{,}8.10^{-3}$ bar.

3.d L'affinité chimique $\mathscr{A}$ s'exprime par $\mathscr{A} = RT\ln\left(\dfrac{K^\circ}{Q}\right)$ avec Q quotient de réaction. Dans le cas de la réaction étudiée $\mathscr{A} = 2RT\ln\left(\dfrac{p_{eq}}{p}\right)$. Pour que la réaction se déroule dans le sens de formation du magnésium gazeux, il convient de maintenir une pression p inférieure à la valeur de p_{eq}.

7.7 Obtention du mercure

1. L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ est donnée par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

avec $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ supposées, dans l'approximation d'ELLINGHAM, indépendantes de la température. En conséquence, le coefficient directeur de la droite correspond à l'opposé de l'entropie standard de réaction tandis que l'ordonnée à l'origine correspond à l'enthalpie standard de réaction. Ces grandeurs se rapportent évidemment à la réaction correspondant à la droite étudiée.

2. En utilisant le diagramme nous constatons que l'ordonnée à l'origine (enthalpie standard de réaction) prend une valeur négative (la réaction est exothermique). En conséquence, et par application de la loi de VAN'T HOFF, une élévation de température à pression constante provoque une évolution dans le sens de dissociation de l'oxyde de mercure (sens ←).

3. Un changement de coefficient directeur est associé à l'intervention d'un phénomène de changement d'état (il y alors modification de l'entropie standard de réaction). Dans l'intervalle de température étudié (segment a), la réaction s'écrit :

$$2\ \mathrm{Hg\ (g)} \quad + \quad \mathrm{O_2\ (g)} \quad = \quad 2\ \mathrm{HgO\ (s)} \qquad (\mathrm{E}).$$

Nous remarquons que cette équation-bilan est la somme des équations-bilans :

$$2\ \mathrm{Hg}(\ell) \quad + \quad \mathrm{O_2\ (g)} \quad = \quad 2\ \mathrm{HgO\ (s)} \qquad (1)$$

et :

$$2\ \mathrm{Hg\ (g)} \quad = \quad 2\ \mathrm{Hg}\ (\ell) \qquad (2).$$

La loi de HESS permet d'écrire :

$$\Delta_r S_E^\circ = \Delta_r S_1^\circ + \Delta_r S_2^\circ$$

Par ailleurs, nous avons :

$$\Delta_r S_1^\circ = \sum_i \nu_i S_{i,m}^\circ = 2S_m^\circ(\text{HgO(s)}) - 2S_m^\circ(\text{Hg}(\ell)) - S_m^\circ(\text{O}_2\text{(g)})$$

et :

$$\Delta_r S_2^\circ = -2\frac{\Delta_{vap}H^\circ(\text{Hg})}{T_{eb}(\text{Hg})}$$

Ce dernier résultat est obtenu en écrivant la nullité de l'enthalpie libre standard de réaction associée au changement d'état du mercure pour une température égale à sa température d'ébullition.

Application numérique : $\Delta_r S_E^\circ = -401\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le coefficient directeur est donc 401 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une mesure du coefficient directeur réalisée sur le graphe conduit au résultat (approximatif) de 390 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui constitue une résultat honorable.

4. L'affinité chimique $\mathscr{A}$ s'exprime par $\mathscr{A} = RT\ln\left(\frac{K^\circ}{Q}\right)$ avec Q quotient de réaction.

Dans le cas de la réaction étudiée :

$$\mathscr{A} = -\Delta_r G^\circ + RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right).$$

Considérons la valeur numérique $p_{O_2} = 0{,}2$ bar. Nous devons comparer le positionnement du segment de droite d'ELLINGHAM relatif au couple HgO(s)/Hg(ℓ) à celui de la droite d'équation $y = RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)$ qui possède un coefficient directeur négatif. Le tracé de cette dernière droite sur le diagramme montre qu'elle ne croise pas le segment correspondant au couple HgO(s)/Hg(ℓ), elle se situe au-dessus.

En conséquence nous avons toujours $RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right) > \Delta_r G^\circ$ et par conséquent l'affinité chimique reste positive. La réaction a lieu de façon totale dans le sens de formation de l'oxyde de mercure, il n'est pas possible d'obtenir du mercure liquide.

5. On exprime l'affinité chimique de la réaction (1') et nous réitérons le raisonnement de la question précédente.

L'affinité chimique $\mathscr{A}$ s'exprime par $\mathscr{A} = RT\ln\left(\frac{K^\circ}{Q}\right)$ avec Q quotient de réaction. Dans le cas de la réaction étudiée :

$$\mathscr{A} = -\Delta_r G^\circ + RT\ln\left(\frac{p_{Hg}^2 p_{O_2}}{p^{\circ,3}}\right)$$

Nous devons étudier le signe de l'affinité chimique. Pour cela, nous traçons la droite d'équation $y = RT\ln\left(\frac{p_{Hg}^2 p_{O_2}}{p^{\circ,3}}\right) = -13{,}4.T$. Sur le graphe nous déterminons un point d'intersection avec le segment a autour de $T = 750$ K. La droite d'équation $y = -13{,}4.T$ se situe au-dessous du segment a au-delà de 750 K.

Ainsi, pour une température supérieure à $T_m = 750$ K, l'affinité chimique de la réaction envisagée est négative, le sens spontané de réaction est celui correspondant à l'obtention de mercure gazeux.

6. En utilisant exactement le même raisonnement qu'à l'occasion de la question **5.**, nous déterminons une température T_m de l'ordre de 2200 K. Il faut donc chauffer à une température supérieure à 2200 K pour obtenir le zinc. Ceci ne semble pas raisonnable d'un point de vue économique.

7. Un réducteur sera susceptible de réduire l'oxyde de zinc dès que la droite d'ELLINGHAM dans laquelle il intervient se situe au-dessous de la droite d'ELLINGHAM relative au couple ZnO/Zn. Le graphe montre que le carbone engagé dans le couple CO/C est envisageable pour $T > 2200$ K. Le monoxyde de carbone engagé dans le couple CO_2/CO est envisageable pour $T > 1550$ K. Le zinc est obtenu dans les deux cas à l'état gazeux.

7.8 Élaboration du titane

1. L'expression de l'enthalpie libre standard de réaction associée au couple TiO_2(s) / Ti(s) est :

$$\Delta_r G_a^\circ = \Delta_r H_a^\circ - T\Delta_r S_a^\circ = -900 + 0,18.T \ /\text{kJ·mol}^{-1}.$$

Elle est associée à la réaction :

$$\text{Ti (s)} \quad + \quad \text{O}_2\text{ (g)} \qquad = \qquad \text{TiO}_2\text{ (s)}.$$

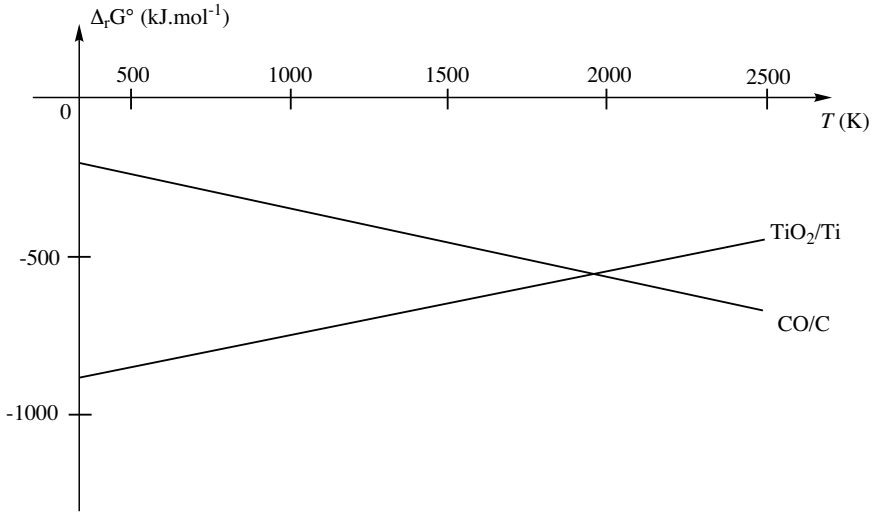
L'expression de l'enthalpie libre standard de réaction associée au couple CO(g)/C(s) est :

$$\Delta_r G_b^\circ = \Delta_r H_b^\circ - T\Delta_r S_b^\circ = -200 - 0,18.T \ /\text{kJ·mol}^{-1}.$$

Elle est associée à la réaction :

$$2\text{ C (s)} \quad + \quad \text{O}_2\text{ (g)} \qquad = \qquad 2\text{ CO (g)}.$$

L'allure du diagramme est la suivante :



La réaction de réduction du dioxyde de titane s'écrit

$$2\,C\,(s) \quad + \quad TiO_2\,(s) \qquad = \qquad 2\,CO\,(g) \quad + \quad Ti\,(s).$$

Cette réaction est favorable si la droite d'ELLINGHAM relative au couple CO/C se trouve au-dessous de la droite ELLINGHAM relative au couple TiO_2/Ti (ceci signifie que l'équation-bilan écrite bénéficie d'une enthalpie libre standard de réaction négative). Ceci est vérifié si $T > 1940$ K.

2. $\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ = 150 - 0,10.T$ /kJ·mol^{-1}. Par ailleurs $\Delta_r G_1^\circ = -RT\ln K^\circ$.
En conséquence si on désire $K^\circ > 10$, $\Delta_r G_1^\circ < -RT\ln 10 = -20.T$.
Alors $150000 - 100.T < -20.T$ et donc $1875 < T$.

3. $\Delta_r G_2^\circ = \Delta_r H_2^\circ - T\Delta_r S_2^\circ = -50 - 0,28.T$ /kJ·mol^{-1}.
La réaction est favorisée dans la mesure où l'enthalpie standard de réaction prend une valeur négative (et d'autant plus négative que la température augmente).

4. Le sodium engagé dans le couple NaCl/Na est situé au-dessous du titane engagé dans le couple $TiCl_4$/Ti. De même le magnésium engagé dans le couple $MgCl_2$/Mg est situé au-dessous du titane engagé dans le couple $TiCl_4$/Ti. En conséquence les réactions de réduction du titane sont favorisées :

$$2\,Na \quad + \quad \frac{1}{2}\,TiCl_4 \qquad = \qquad 2\,NaCl \quad + \quad \frac{1}{2}\,Ti$$

et

$$Mg \quad + \quad \frac{1}{2}\,TiCl_4 \qquad = \qquad MgCl_2 \quad + \quad \frac{1}{2}\,Ti.$$

7.9 Les oxydes de carbone en pyrométallurgie

1. Un diagramme d'ELLINGHAM est tracé pour un couple Ox/Red (couple oxydant-réducteur en voie sèche). L'équation-bilan liant les formes Ox et Red est écrite et le diagramme figure l'évolution de l'enthalpie libre standard de réaction avec la température. L'approximation d'ELLINGHAM suppose une faible variation de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction avec la température. Ainsi :

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(298\text{ K}) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ(T) \approx \Delta_r S^\circ(298\text{ K}).$$

Ainsi, tant que n'intervient pas un changement d'état, l'évolution $\Delta_r G^\circ(T)$ est une droite. Notons qu'un changement d'état a pour effet de modifier le coefficient directeur de la droite.

2. Les équations-bilans associées aux couples oxydant-réducteur en présence s'écrivent :

$$\begin{aligned} 2\,C\,(s) \quad &+ \quad O_2\,(g) \qquad = \qquad 2\,CO\,(g) \\ C\,(s) \quad &+ \quad O_2\,(g) \qquad = \qquad CO_2\,(g) \\ 2\,CO\,(g) \quad &+ \quad O_2\,(g) \qquad = \qquad 2\,CO_2\,(g). \end{aligned}$$

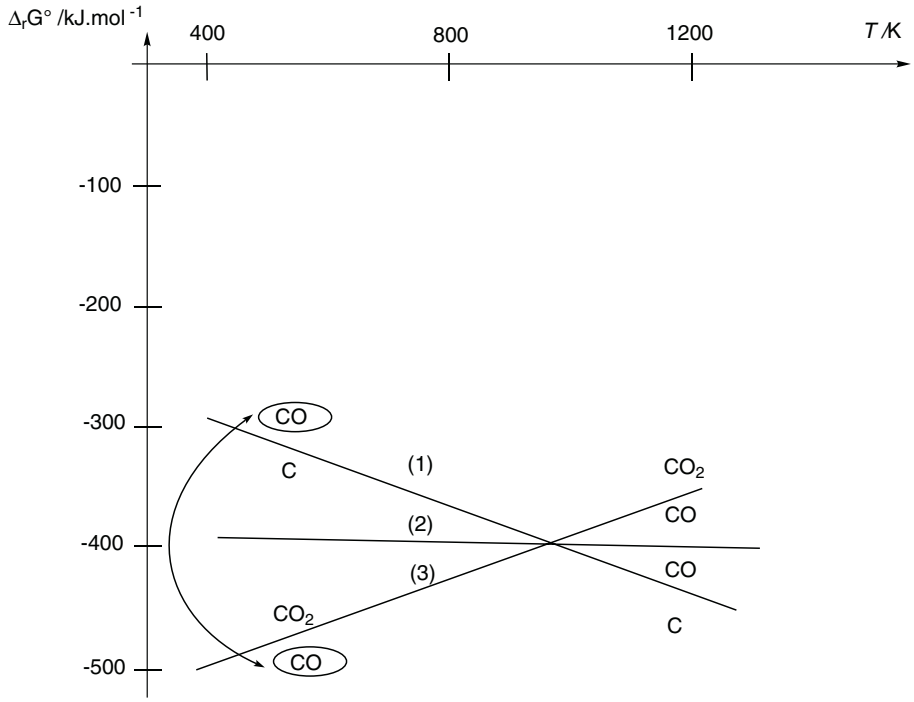
Les coefficients directeurs des droites sont respectivement :

$$a \quad = \quad -\Delta_r S^\circ = -2S_m^\circ(CO(g)) + 2S_m^\circ(C(s)) + S_m^\circ(O_2(g)) < 0$$

$$a' = -\Delta_r S^\circ = -S^\circ_m(CO_2(g)) + S^\circ_m(C(s)) + S^\circ_m(O_2(g)) \approx 0$$
$$a'' = -\Delta_r S^\circ = -2S^\circ_m(CO_2(g)) + 2S^\circ_m(CO(g)) + S^\circ_m(O_2(g)) > 0$$

en supposant l'entropie molaire standard d'une phase condensée négligeable et en supposant égales les entropies molaires standard de chacun des gaz. Ainsi la droite (1) est associée au couple CO(g)/C(s), la droite (2) est associée au couple CO_2(g)/C(s) et la droite (3) est associée au couple CO_2(g)/CO(g).

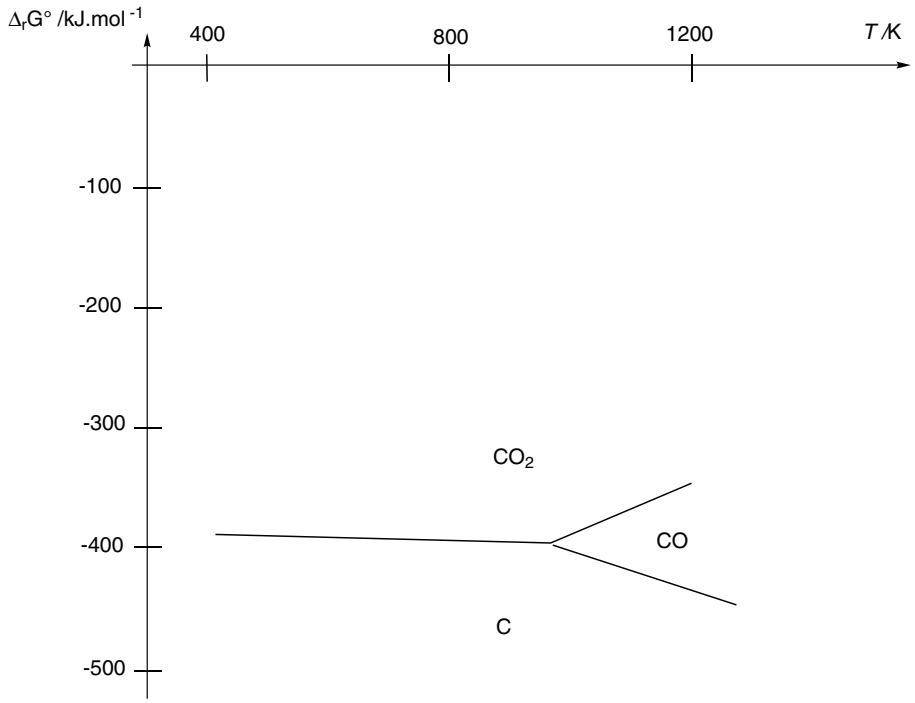
3. Une droite $\Delta_r G^\circ(T)$ associée à un couple Ox/Red découpe le plan en deux zones. Le domaine situé au-dessus de la droite est le domaine de stabilité de la forme oxydée Ox tandis que le domaine situé au-dessous de la droite est le domaine de stabilité de la forme réduite Red. Les domaines de stabilité des différentes espèces sont résumés sur la figure ci-après.



Une incohérence apparaît pour une température inférieure à 980 K car le monoxyde de carbone se dismute en dioxyde de carbone et en carbone solide selon la réaction :

$$2\,CO\,(g) \quad = \quad C\,(s) \quad + \quad CO_2\,(g).$$

Dans cette zone, il convient de ne considérer que le couple CO_2/C. Le diagramme corrigé, tenant compte de cette modification, est présenté à la figure page suivante.



4. Le cuivre est solide dans le domaine de température envisagé. La réaction s'écrit :

$$2\ \text{Cu (s)} \quad + \quad \text{O}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad 2\ \text{CuO (s)}.$$

L'enthalpie libre standard de réaction s'exprime par : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ avec :

$$\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r H^\circ(298\ \text{K}) = 2\Delta_f H^\circ\,(\text{CuO(s)})$$

et :

$$\Delta_r S^\circ \approx \Delta_r S^\circ(298\ \text{K}) = 2S^\circ_m\,(\text{CuO(s)}) - 2S^\circ_m\,(\text{Cu(s)}) - S^\circ_m\,(\text{O}_2\text{(g)})\,.$$

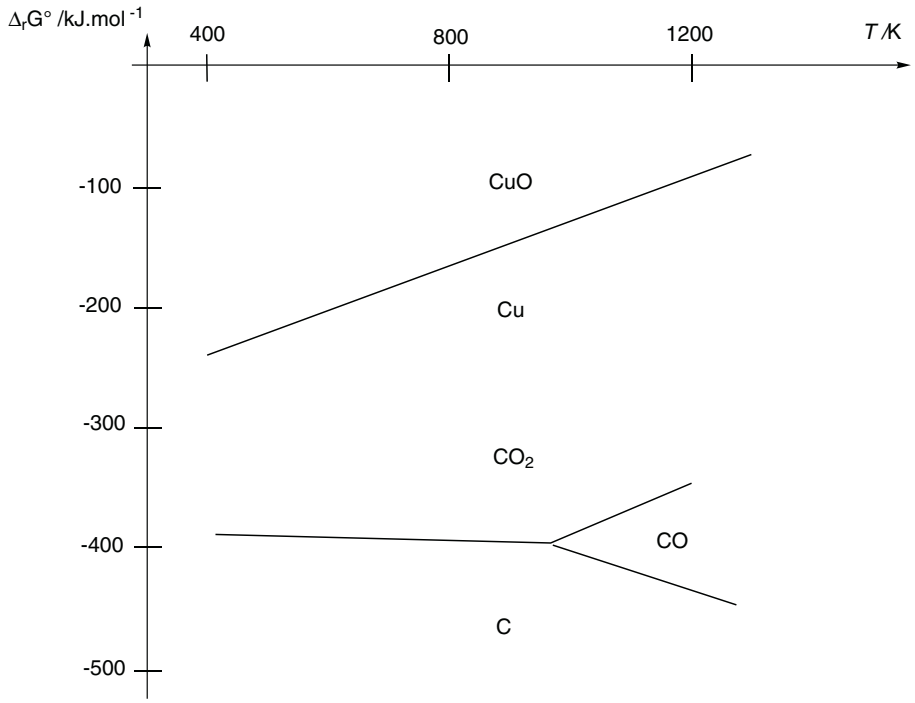
Ainsi :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -314,6 + 0,1864.T\ \ /\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

L'évolution est représentée à la figure page suivante.
item On calcule la pression de corrosion du métal (pression en dioxygène pour laquelle il y a équilibre) : la pression de corrosion $p^{\text{eq}}_{\text{O}_2}$ obéit à l'équation :

$$\Delta_r G^\circ = -314,6.10^3 + 186,4.T = RT\ln\left(\frac{p^{\text{eq}}_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right).$$

Application numérique : $p^{\text{eq}}_{\text{O}_2} = 4{,}2.10^{-47}$ bar. Si p_{O_2} est supérieure à $p^{\text{eq}}_{\text{O}_2}$ (ce qui est le cas pour l'atmosphère terrestre), l'affinité chimique de la réaction d'oxydation est positive et le métal est corrodé. par



5. Cette température limite est la température de corrosion. Si on place le point représentatif de l'état du système $\left(T, RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)\right) = (T,0)$ si $p_{O_2} = 1$ bar, ce point appartient au domaine de l'oxyde de cuivre, ce qui explique la formation de cet oxyde. Si la température augmente, ce point peut atteindre la zone de stabilité du cuivre solide, ce qui expliquera la disparition de la couche d'oxyde. Pour que cela soit possible, il faut que la droite d'équation $T = 0$ (axe des abscisses) croise la droite d'ELLINGHAM du cuivre dans l'intervalle de température étudié, ce qui n'est pas le cas.

6. En utilisant le diagramme, nous prévoyons pour $T < 980$ K :

$$2\,CuO\,(s) \quad + \quad C\,(s) \qquad = \qquad 2\,Cu\,(s) \quad + \quad CO_2\,(g).$$

Pour $T > 980$ K,

$$CuO\,(s) \quad + \quad C\,(s) \qquad = \qquad Cu\,(s) \quad + \quad CO\,(g).$$

Notons que le monoxyde de carbone peut aussi réduire l'oxyde de cuivre :

$$CuO\,(s) \quad + \quad CO\,(g) \qquad = \qquad Cu\,(s) \quad + \quad CO_2\,(g).$$

7. Le monoxyde de carbone formé se dismute en dioxyde de carbone et en carbone solide selon la réaction :

$$2\,CO\,(g) \qquad = \qquad C\,(s) \quad + \quad CO_2\,(g).$$

7.10 Réduction du trioxyde de tungstène par le dihydrogène

1.a Dans un diagramme d'ELLINGHAM relatif à un oxydant (ici le dioxygène), toutes les réactions doivent être écrites avec le même nombre stœchiométrique pour celui-ci. Un choix courant est $\nu_{O_2} = -1$.

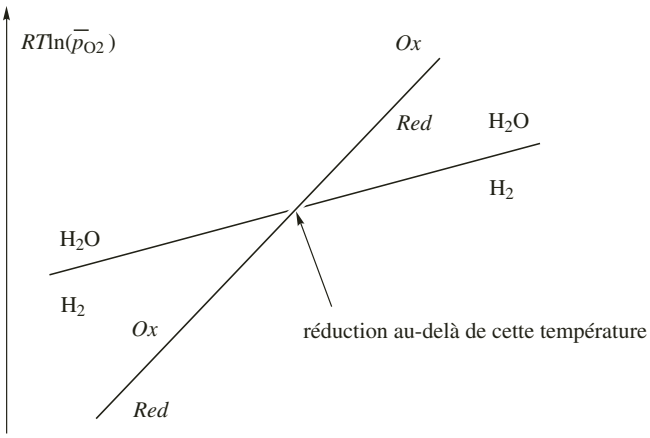
1.b L'approximation d'ELLINGHAM consiste à choisir une représentation affine des enthalpies libres standard des réactions d'oxydation.

2.a Dans les conditions standard, pour $p_{O_2} = 1$ bar, $p_{H_2} = 1$ bar et $p_{H_2O} = 1$ bar, la réduction par le dihydrogène d'un couple *Ox*/*Red* est possible lorsque *Red* et H_2O ont un domaine commun dans le plan, soit la disposition représentée à la figure ci-dessous

À $T = 1200$ K, seule la courbe (4) n'est pas bien placée par rapport à la courbe (5), soit la réduction du trioxyde de tungstène WO_3 en dioxyde de tungstène WO_2 n'est pas possible dans les conditions standard.

2.b Pour obtenir les réactions (6) à (9), on soustrait les réactions (1) à (4) à la réaction (5) et on multiplie par $\frac{1}{2}$ pour avoir $\nu_{H_2} = -1$ et $\nu_{H_2O} = 1$. Nous obtenons :

$$10\,WO_3\,(s) \quad + \quad H_2\,(g) \quad = \quad W_{10}O_{29}\,(s) \quad + \quad H_2O\,(g)$$
$$\alpha_6 = 10 \quad \beta_6 = 1$$



Condition pour avoir réduction d'un oxyde de tungstène par le dihydrogène

$$\frac{2}{3}\,W_{10}O_{29}\,(s) \quad H_2\,(g) \quad = \quad \frac{5}{3}\,W_4O_{11}\,(s) \quad + \quad H_2O\,(g)$$
$$\alpha_7 = \frac{2}{3} \quad \beta_7 = \frac{5}{3}$$

$$\frac{1}{3}\,W_4O_{11}\,(s) \quad + \quad H_2\,(g) \quad = \quad \frac{4}{3}\,WO_2\,(s) \quad + \quad H_2O\,(g)$$
$$\alpha_8 = \frac{1}{3} \quad \beta_8 = \frac{4}{3}$$

$$\frac{1}{2}\,WO_2\,(s) \quad + \quad H_2\,(g) \quad = \quad \frac{1}{2}\,W\,(s) \quad + \quad H_2O\,(g)$$
$$\alpha_9 = \frac{1}{2} \quad \beta_9 = \frac{1}{2}$$

2.c L'expression de l'enthalpie libre standard de réaction des réactions i s'exprime en fonction de l'enthalpie libre standard de la réaction $i-5$ et de l'enthalpie libre standard de la réaction (5) :

$$\Delta_r G_i^\circ = \frac{1}{2}\left(\Delta_r G_5^\circ - \Delta_r G_{i-5}^\circ\right).$$

Applications numériques : Enthalpies libres standard de réaction en $kJ{\cdot}mol^{-1}$:

$$\Delta_r G_6^\circ = 62,47 - 77,76.10^{-3}.T \qquad \Delta_r G_7^\circ = 86,20 - 97,69.10^{-3}.T$$
$$\Delta_r G_8^\circ = 17,28 - 17,31.10^{-3}.T \qquad \Delta_r G_9^\circ = 44,46 - 31,55.10^{-3}.T$$

3.a C'est le nombre de paramètres intensifs que l'on peut librement choisir sans remettre en cause la nature et l'existence du système thermodynamique. Pour un équilibre de réduction d'un solide par le dihydrogène transformé en eau gaz, la constante d'équilibre standard (donc la température) fixe le rapport des pressions partielles et la pression totale est liée aux deux pressions partielles. La variance est donc égale à deux.

3.b Il n'y a pas de variation de quantité de matière en phase gazeuse : dans le cas où la phase gazeuse est décrite comme un mélange parfait de gaz parfaits, ceci se traduit par l'absence de l'influence de la pression totale sur la position de l'équilibre.

3.c Appliquons la règle des phases de GIBBS : si les quatre équilibres existent, il y a 4 relations r, 7 espèces chimiques $c = 7$ et 6 phases $\varphi = 6$. La variance est donc égale à :

$$v = (c-r) + 2 - \varphi = (7-4) + 2 - 6 = -1$$

ce qui est impossible. Avec 3 équilibres, la variance est nulle : la température et la pression sont fixées. Avec deux équilibres, la variance est égale à un : le choix de la pression à la pression standard impose la valeur de la température d'équilibre.

4. Pour chaque équilibre, nous avons :

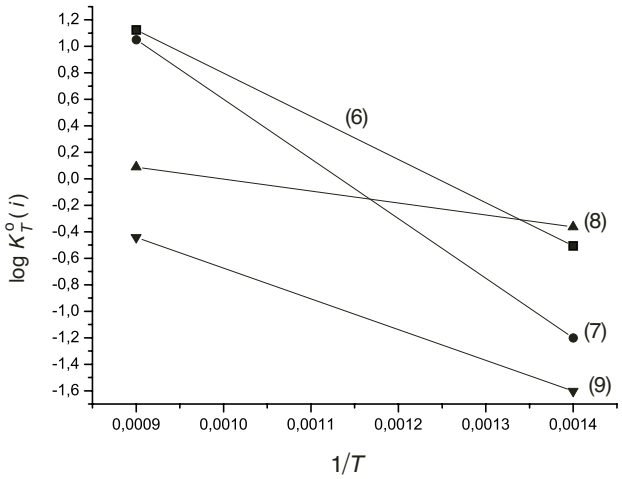
$$\Delta_r G_T^\circ = -RT.\ln(K_T^\circ). \qquad \text{soit :} \qquad \ln(K_T^\circ) = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}.$$

Application numérique :

$$\log(K_T^\circ(6)) = 4,062 - \frac{3263}{T} \qquad \log(K_T^\circ(7)) = 5,103 - \frac{4503}{T}$$

$$\log(K_T^\circ(8)) = 0,903 - \frac{904}{T} \qquad \log(K_T^\circ(9)) = 1,648 - \frac{2322}{T}.$$

La représentation graphique de $\log(K_T^\circ(i))$ en fonction de $1/T$ est indiquée à la figure 11.47.



Logarithme décimal des constantes de réactions en fonction de l'inverse de la température pour la réduction des oxydes de tungstène par le dihydrogène

5. L'équilibre entre les oxydes WO_3(s) et $W_{10}O_{29}$(s) est l'équilibre (6). L'affinité chimique de cet équilibre est donnée par la relation :

$$\mathscr{A} = -\sum \nu_i \mu_i = -\sum \nu_i \mu_i^\circ - RT \ln \Pi = RT \ln(K_T^\circ) - RT \ln \Pi$$

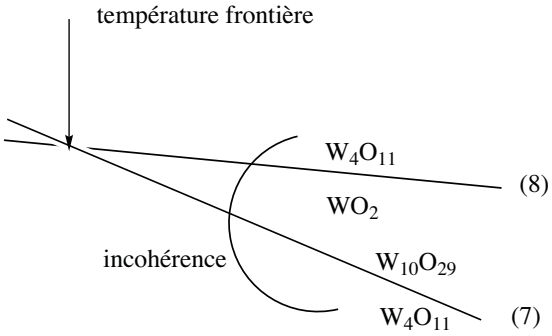
et donc :

$$\mathscr{A} = RT \ln \left(\frac{K_T^\circ}{\Pi} \right).$$

Si $\Pi > K_T^\circ$, l'affinité chimique est négative, l'équilibre chimique entre les espèces WO_3(s) et $W_{10}O_{29}$(s) n'existe pas, le système est totalement déplacé vers la gauche et seul l'oxydant du couple existe

6. De façon comparable à ce qui a été fait en cours sur les diagrammes d'ELLINGHAM, il est possible d'étendre la signification du diagramme tracé à la question **4.** en modifiant la grandeur portée en ordonnée : on remplace la constante d'équilibre par le quotient de réaction Π. Dans ce cas, le choix de la température et du quotient de réaction se traduit par la disparition de l'équilibre entre oxydant et réducteur du couple : le seul solide présent pour un point représentatif situé au-dessus de la droite d'équilibre est l'oxydant du couple et le réducteur pour un point situé au-dessous de la droite d'équilibre. Si on recherche une partition du plan, c'est-à-dire à attribuer à un point du plan un oxyde stable, la démarche précédente aboutit à une contradiction.

Considérons les droites (7) et (8). La partition conduit à la situation représentée figure ci-dessous :



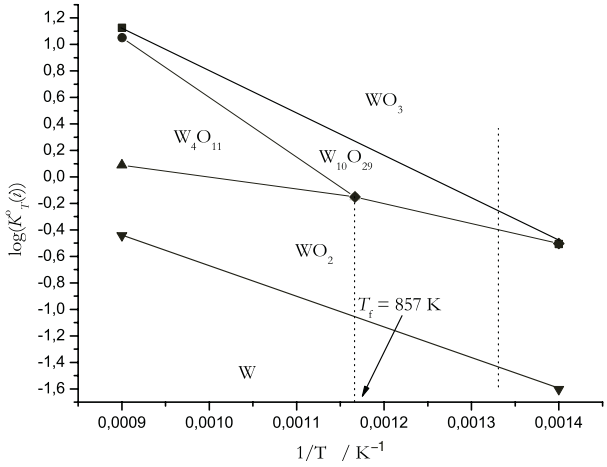
Dismutation de l'oxyde de tungstène W_4O_{11} au-delà d'une température frontière

Au-delà de la température frontière T_f, qui correspond au croisement des deux droites, l'oxyde W_4O_{11} se dismute en WO_2 et en $W_{10}O_{29}$ selon la réaction :

$$3\ W_4O_{11}\ (s) \quad = \quad 2\ WO_2\ (s) \quad + \quad W_{10}O_{29}\ (s).$$

La figure est alors modifiée (voir figure ci-dessous) : les droites (7) et (8) disparaissent et sont remplacées, au-delà de la température frontière, par une droite de coefficient directeur intermédiaire entre celui de la droite (7) et celui de la droite (8), séparant le domaine de l'oxyde $W_{10}O_{29}$ de celui de l'oxyde WO_2. La température frontière T_f est définie comme celle de l'intersection des droites (7) et (8), soit :

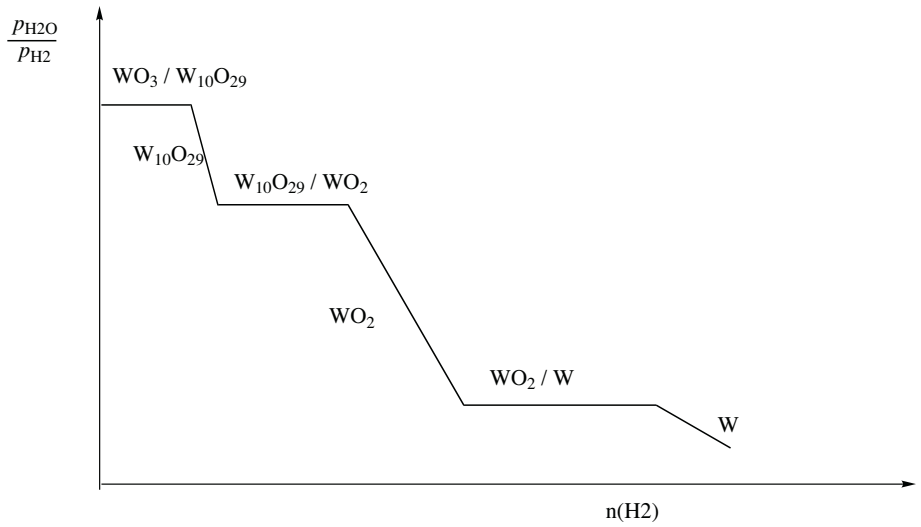
$$T_f = 857\ \text{K}.$$



Partition du plan $(T, \log(\Pi))$ définissant les domaines de stabilité des oxydes

7. Pour étudier la nature des oxydes successivement observés lors de la réduction du trioxyde de tungstène(VI) WO_3 à $T = 750$ K, on place sur la figure la verticale correspondante. Le rapport des pressions partielles évolue par paliers : lorsque deux solides coexistent, le rapport de la pression partielle en eau à la pression partielle en dihydrogène est fixé. Quand l'équilibre

chimique n'existe pas, un seul solide est présent dans le réacteur et le rapport décroît lors de l'introduction du réactif dihydrogène. La variation qualitative du rapport $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ est indiquée figure ci-dessous :



Évolution du rapport de la pression partielle d'eau à la pression partielle de diydrogène en fonction de la quantité de dihydrogène introduit lors de la réduction du trioxyde de tungstène (VI) à la température $T = 750$ K

7.11 Étude thermodynamique de la métallurgie du silicium

1. Utilisation du diagramme d'ELLINGHAM

1.a L'approximation d'ELLINGHAM consiste à utiliser une expression affine de l'enthalpie libre standard de réaction.

1.b La réduction de la silice par le carbone solide est possible au-delà du croisement des courbes des deux couples SiO_2/Si et CO/C, soit pour des températures supérieures à 1750 K (point A sur le schéma).

1.c Pour le couple silice/silicium, la réaction d'oxydation s'écrit :

$$\text{Si} \quad + \quad \text{O}_2\ (\text{g}) \qquad = \qquad \text{SiO}_2\ (\text{s}).$$

La variation de quantité de matière en phase gazeuse diminue : $\Delta\nu_g = -1$. Comme l'ordre croît lorsque la réaction a lieu, l'entropie standard de réaction est négative et la pente positive. Pour le couple monoxyde de carbone/carbone, la réaction d'oxydation s'écrit :

$$2\ \text{C (gr.)} \quad + \quad \text{O}_2\ (\text{g}) \qquad = \qquad 2\ \text{CO (g)}.$$

La variation de quantité de matière en phase gazeuse augmente : $\Delta\nu_g = +1$. Comme l'ordre diminue lorsque la réaction a lieu, l'entropie standard de réaction est positive et la pente négative. Pour le segment (1), l'entropie standard de réaction s'exprime en fonction des entropies

molaires des participants :

$$\Delta_r S_1^\circ = S_m^\circ(SiO_2(s)) - S_m^\circ(Si(s)) - S_m^\circ(O_2(g)).$$

De façon comparable, pour le segment (2) :

$$\Delta_r S_2^\circ = S_m^\circ(SiO_2(s)) - S_m^\circ(Si(\ell)) - S_m^\circ(O_2(g)).$$

Comme le liquide est moins ordonné que le solide :

$$S_m^\circ(Si(\ell)) > S_m^\circ(Si(s))$$

et donc la pente qui est égale à l'opposé de l'entropie standard de réaction croît lors de la fusion du réducteur (ici du silicium). Ceci explique l'augmentation de la pente en A qui correspond à la fusion du silicium. La variation de pente en A s'écrit :

$$p_2 - p_1 = S_m^\circ(Si(\ell)) - S_m^\circ(Si(s)) = \Delta_{fus}S^\circ = \frac{\Delta_{fus}H^\circ}{T_{fus}}.$$

Ce qui permet d'estimer l'enthalpie de fusion du silicium :

$$\Delta_{fus}H^\circ = 30 \times 1683 = 50{,}5 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

1.d Dans le domaine de température où est conduite la réaction de réduction de la silice par le carbone graphite, le silicium obtenu est liquide et donc la réaction de réduction s'écrit :

$$SiO_2\ (s) \quad + \quad 2\ C\ (gr.) \qquad = \qquad Si\ (\ell) \quad + \quad 2\ CO\ (g) \qquad (\text{réaction (4)}).$$

L'enthalpie libre standard de cette réaction s'exprime en fonction de $\Delta_r G_2^\circ$ et de $\Delta_r G_3^\circ$:

$$\Delta_r G_4^\circ = \Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_2^\circ$$

numériquement :

$$\Delta_r G_4^\circ = 686 - 0{,}392.T \ /\text{kJ·mol}^{-1}.$$

Lorsque la dépendance de l'enthalpie standard de réaction est une fonction affine (et seulement dans ce cas), il est facile, par identification au terme constant, d'obtenir l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H_4^\circ = 686 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

valeur positive qui montre que la réaction est bien endothermique.

2. Limitation de la quantité de carbone

2.a À partir des coordonnées des points des différentes droites, il est aisé de calculer la pente des différentes droites :

- SiO_2/Si : $p'_1 = \dfrac{(-10{,}8 + 13{,}9)}{(-4{,}9 + 8)} = 1$
- SiO_2/SiC : $p'_2 = \dfrac{(-6{,}9 + 10{,}8)}{(-2 + 4{,}9)} = 1{,}34 \approx \dfrac{4}{3}$

• SiC/Si : $p'_3 = \dfrac{(-10,8+14)}{(-4,9+6,5)} = 2.$

Lorsqu'un équilibre existe à température fixée, la constante d'équilibre standard impose une relation entre pressions partielles de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone selon :

$$K_T^\circ = \frac{(\overline{p}_{CO_2})^{\nu_{CO_2}}}{(\overline{p}_{CO})^{\nu_{CO}}}$$

soit, en prenant le logarithme décimal de cette relation :

$$\log(\overline{p}_{CO_2}) = \frac{1}{\nu_{CO_2}}.\log(K_T^\circ) + \frac{\nu_{CO}}{\nu_{CO_2}}.\log(p_{CO}).$$

La pente indique le rapport des nombres stœchiométriques des réactions ; nous proposons donc les équations suivantes pour les équilibres chimiques mis en jeu ici :

- SiO_2/Si : $SiO_2 + 2\,CO\,(g) = Si\,(s) + 2\,CO_2\,(g)$
- SiO_2/SiC : $SiO_2 + 4\,CO\,(g) = SiC + 3\,CO_2\,(g)$
- SiC/Si : $SiC + 2\,CO\,(g) = Si\,(s) + 2\,CO_2\,(g)$

2.b Au point triple sont fixées les deux pressions partielles, donc la pression totale et la température : la variance est nulle.

2.c D'après la relation établie à la fin de la question **2.a** la détermination numérique de l'équation de la droite représentant l'équilibre entre la silice et le silicium permet d'obtenir la valeur numérique de la constante à la température d'étude ($T = 1500$ K). La pente est 1 et la droite passe par le point triple. Nous obtenons :

$$\log(\overline{p}_{CO_2}) = -5,9 + \log(\overline{p}_{CO})$$

et donc :

$$-5,9 = \frac{1}{2}.\log(K_T^\circ)$$

soit :

$$K_T^\circ = \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^2 = 10^{-11,8}.$$

2.d S'il y a un excès de carbone, le silicium obtenu après réduction de la silice par le carbone peut réagir avec le carbone pour conduire au carbure de silicium.

Corrigés des exercices du chapitre 8

8.1 Étude d'une réaction d'oxydoréduction en solution

1. La réaction thermodynamiquement favorisée s'écrit :

$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

En effet l'oxydant le plus fort (Fe^{3+}) réagit sur le réducteur le plus fort (Sn^{2+}).

2. L'affinité chimique standard $\mathscr{A}^\circ$ est donnée par la relation :

$$\mathscr{A}^\circ = nF\left(E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}\right)$$

avec $n = 2$ (nombre d'électrons transféré à l'occasion de la réaction) et F constante de FARADAY (prise égale à 96 500 $C{\cdot}mol^{-1}$).

Application numérique : $\mathscr{A}^\circ = 123{,}5\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Cette valeur positive indique que l'équilibre est largement en faveur des produits de la réaction. La constante d'équilibre K° obéit à la relation $-\mathscr{A}^\circ = -RT\ln K^\circ$ et donc :

$$\ln K^\circ = \frac{\mathscr{A}^\circ}{RT}.$$

Application numérique : à 298 K, $\ln K^\circ = 49{,}9$ et donc $K^\circ = 4{,}6.10^{21}$.

3. L'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ est calculée en utilisant la relation :
$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ et par conséquent :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{\Delta_r H^\circ + \mathscr{A}^\circ}{T}.$$

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est calculée par utilisation de la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ\left(Fe^{2+}\right) + \Delta_f H^\circ\left(Sn^{4+}\right) - 2\Delta_f H^\circ\left(Fe^{3+}\right) - \Delta_f H^\circ\left(Sn^{2+}\right).$$

Application numérique à 298 K :
$\Delta_r H^\circ = -41{,}9\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 274\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$.

4. Réalisons un tableau d'avancement volumique en supposant la réaction totale (ce qui est légitime compte tenu de la valeur numérique de la constante d'équilibre).

	$2\ Fe^{3+}$	+	Sn^{2+}	=	$2\ Fe^{2+}$	+	Sn^{4+}
EI	$0{,}2\ mol{\cdot}L^{-1}$		$0{,}2\ mol{\cdot}L^{-1}$		$0{,}1\ mol{\cdot}L^{-1}$		$0{,}1\ mol{\cdot}L^{-1}$
EF	ε		$0{,}1\ mol{\cdot}L^{-1}$		$0{,}3\ mol{\cdot}L^{-1}$		$0{,}2\ mol{\cdot}L^{-1}$

La valeur de ε, très proche de zéro, peut être obtenue numériquement par utilisation de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = 4{,}6.10^{21} = \frac{0{,}3^2 \cdot 0{,}2}{\varepsilon^2 \cdot 0{,}1}$$

et donc $\varepsilon \approx 6{,}3.10^{-12}\ mol{\cdot}L^{-1}$.

8.2 Calculs de potentiels standard d'oxydoréduction

1. Écrivons chacune des demi-équations d'oxydoréduction en définissant l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^{\circ *}$ correspondante.

$$(1) \qquad VO_2^+ \ + \ 2\,H^+ \ + \ e^- \ = \ VO^{2+} \ + \ H_2O.$$

Cette demi-équation est associée à $\Delta_r G_1^{\circ *} = -FE^\circ\left(VO_2^+/VO^{2+}\right)$.

$$(2) \qquad VO^{2+} \quad + \quad 2\,H^+ \quad + \quad e^- \qquad = \qquad V^{3+} \quad + \quad H_2O.$$

Cette demi-équation est associée à $\Delta_r G_2^{\circ *} = -FE^\circ\left(VO^{2+}/V^{3+}\right)$.

$$(3) \qquad VO_2^+ \quad + \quad 4\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad V^{3+} \quad + \quad 2\,H_2O.$$

Cette demi-équation est associée à $\Delta_r G_3^{\circ *} = -2FE^\circ\left(VO_2^+/V^{3+}\right)$.
L'équation (3) s'écrit comme une combinaison linéaire des équations (1) et (2) :
$(3) = 1/2\,((1)+(2))$. La loi de HESS assure $\Delta_r G_3^{\circ *} = 0,5\,(\Delta_r G_1^{\circ *} + \Delta_r G_2^{\circ *})$ et donc :

$$E^\circ\left(VO_2^+/V^{3+}\right) = \frac{1}{2}\left(E^\circ\left(VO_2^+/VO^{2+}\right) + E^\circ\left(VO^{2+}/V^{3+}\right)\right)$$

2. Là encore, écrivons chacune des demi-équations d'oxydoréduction en définissant l'enthalpie libre standard ($\Delta_r G^{\circ *}$ ou $\Delta_r G^\circ$) correspondante.

$$(1) \qquad Fe^{3+} \quad + \quad e^- \qquad = \qquad Fe^{2+}$$

Cette demi-équation est associée à $\Delta_r G_1^{\circ *} = -FE^\circ\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right)$.

$$(2) \qquad Fe^{2+} \quad + \quad Y^{4-} \qquad = \qquad [FeY]^{2-}$$

Cette équation est associée à $\Delta_r G_2^\circ = -RT\ln\beta_{[FeY]^{2-}}$.

$$(3) \qquad Fe^{3+} \quad + \quad Y^{4-} \qquad = \qquad [FeY]^-$$

Cette équation est associée à $\Delta_r G_3^\circ = -RT\ln\beta_{[FeY]^-}$.

$$(4) \qquad [FeY]^- \quad + \quad e^- \qquad = \qquad [FeY]^{2-}$$

Cette demi-équation est associée à $\Delta_r G_4^{\circ *} = -FE^\circ\left([FeY]^- / [FeY]^{2-}\right)$.
La demi-équation (4) s'écrit en fonction des équations i (i variant de 1 à 3) selon $(4) = (1) + (2) - (3)$. La loi de HESS assure alors $\Delta_r G_4^{\circ *} = \Delta_r G_1^{\circ *} + \Delta_r G_2^{\circ *} - \Delta_r G_3^{\circ *}$ et par conséquent :

$$E^\circ\left([FeY]^- / [FeY]^{2-}\right) = E^\circ\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\beta_{[FeY]^{2-}}}{\beta_{[FeY]^-}}\right).$$

Application numérique : $E^\circ\left([FeY]^- / [FeY]^{2-}\right) = 0,77 - 0,06 * 11,3 = 0,09$ V.
La forme oxydée du couple (fer de nombre d'oxydation +III est moins oxydante en milieu EDTA tandis que la forme réduite du couple (fer de nombre d'oxydation +II) est plus réductrice en milieu EDTA.

3. Envisageons la réaction d'oxydation du zinc par les ions H^+ :

$$\mathrm{Zn\,(s)} \quad + \quad 2\,\mathrm{H^+} \quad = \quad \mathrm{Zn^{2+}} \quad + \quad \mathrm{H_2(g)}.$$

L'affinité chimique standard de cette réaction s'écrit :

$$\mathscr{A}^\circ = 2F\left(E^\circ_{\mathrm{H^+/H_2}} - E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}}\right) = -2FE^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}}.$$

Par ailleurs $\mathscr{A}^\circ = -\Delta_r G^\circ = T\Delta_r S^\circ - \Delta_r H^\circ$. Ainsi :

$$E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}} = \frac{1}{2F}\left(\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ\right).$$

L'enthalpie standard de réaction est calculée par :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ\left(\mathrm{Zn^{2+}}\right) + \Delta_f H^\circ\left(\mathrm{H_2}\right) - 2\Delta_f H^\circ\left(\mathrm{H^+}\right) - \Delta_f H^\circ\left(\mathrm{Zn}\right)$$

et l'entropie standard de réaction est donnée par :

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_m\left(\mathrm{Zn^{2+}}\right) + S^\circ_m\left(\mathrm{H_2}\right) - 2S^\circ_m\left(\mathrm{H^+}\right) - S^\circ_m\left(\mathrm{Zn}\right).$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -153{,}9\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $\Delta_r S^\circ = -23{,}1\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ et $E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}} = -0{,}76$ V.

8.3 Diagramme potentiel-pH du chrome

1. Plus le potentiel augmente, plus les espèces oxydées sont rencontrées. Plus le pH augmente, plus les espèces basiques sont éventuellement rencontrées. L'état d'oxydation est caractérisé par le nombre d'oxydation (du chrome) indiqué ci-après entre parenthèses : Cr(0), Cr^{2+}(+II), Cr^{3+}(+III), Cr_2O_3 (+III), CrO_4^{2-} (+VI) et $Cr_2O_7^{2-}$ (+VI).
Le diagramme potentiel-pH du chrome est représenté ci-dessous :

2. Les espèces stables sont celles dont le domaine de stabilité possède une zone commune avec celui de l'eau. Le domaine de stabilité de l'eau est délimité dans les conditions de l'exercice par les droites d'équation $E = 1{,}23 - 0{,}06\mathrm{pH}$ et $E = 0{,}00 - 0{,}06\mathrm{pH}$ (voir figure ci-dessus). Ainsi, Cr^{3+}, Cr_2O_3, CrO_4^{2-} et $Cr_2O_7^{2-}$ se révèlent stables tandis que Cr et Cr^{2+} sont instables.

3. Couple CrO_4^{2-}/Cr_2O_3 : la demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$\mathrm{Cr_2O_3} \quad + \quad 5\,\mathrm{H_2O} \quad = \quad 2\,\mathrm{CrO_4^{2-}} \quad + \quad 10\,\mathrm{H^+} \quad + \quad 6\,\mathrm{e^-}$$

Le potentiel d'oxydoréduction prend à 25 °C la forme :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{\mathrm{CrO_4^{2-}/Cr_2O_3}} + \frac{0{,}06}{6}\log\left(\left[\mathrm{CrO_4^{2-}}\right]^2 h^{10}\right) \\ &= E^\circ_{\mathrm{CrO\,_4^{2-}/Cr_2O_3}} + \frac{0{,}06}{6}\log\left[\mathrm{CrO_4^{2-}}\right]^2 - 0{,}1\mathrm{pH}. \end{aligned}$$

Le coefficient directeur vaut $-0{,}1$ V.

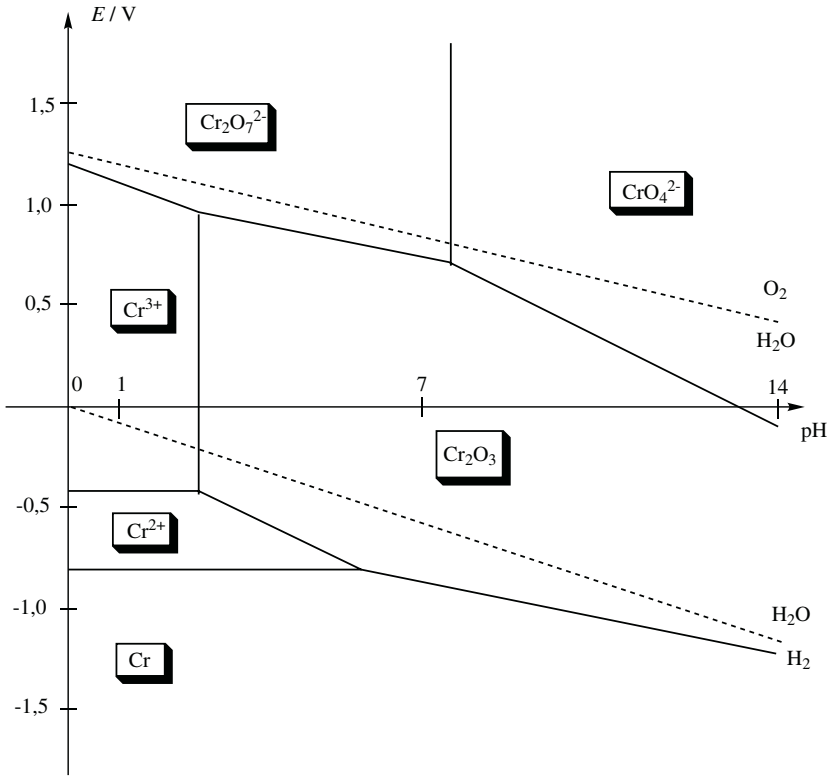


Figure 11.48 – Diagramme $E-$ pH complété pour le chrome

4. Le potentiel standard relatif au couple NO_3^-/HNO_2 est calculé à partir du potentiel standard relatif au couple NO_3^-/NO_2^-. Nous associons à la demi-équation :

$$(1) \qquad H_2O \quad + \quad HNO_2 \quad = \quad NO_3^- \quad + \quad 3\,H^+ \quad + \quad 2\,e^-$$

l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^{\circ *} = 2FE^\circ_{NO_3^-/HNO_2}$.

Nous associons à la réaction :

$$(2) \qquad H_2O \quad + \quad NO_2^- \quad = \quad NO_3^- \quad + \quad 2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^-$$

l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_2^{\circ *} = 2FE^\circ_{NO_3^-/NO_2^-}$.

La réaction acido-basique s'écrit :

$$(3) \qquad HNO_2 \quad + \quad H_2O \quad = \quad NO_2^- \quad + \quad H_3O^+.$$

L'enthalpie libre standard vérifie $\Delta_r G_3^\circ = -RT \ln K_A$.

Une relation existe entre les équations-bilans : $(1) = (2) + (3)$. La loi de HESS assure que

$\Delta_r G_1^{\circ *} = \Delta_r G_2^{\circ *} + \Delta_r G_3^{\circ}$ et donc :

$$E^{\circ}_{NO_3^-/HNO_2} = E^{\circ}_{NO_3^-/NO_2^-} - \frac{RT}{2F} \ln K_A.$$

Application numérique : $E^{\circ}_{NO_3^-/HNO_2} = 0{,}95$ V.
De la même façon, nous associons à la réaction :

$$(1) \qquad H^+ \quad + \quad HNO_2 \quad + \quad e^- \quad = \quad NO \quad + \quad H_2O$$

l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^{\circ *} = -F E^{\circ}_{HNO_2/NO}$.
Nous associons à la réaction :

$$(2) \qquad 2\,H^+ \quad + \quad NO_2^- \quad + \quad e^- \quad = \quad NO \quad + \quad H_2O$$

l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_2^{\circ *} = -F E^{\circ}_{NO_2^-/NO}$.
La réaction acido-basique s'écrit :

$$(3) \qquad HNO_2 \quad + \quad H_2O \quad = \quad NO_2^- \quad + \quad H_3O^+.$$

L'enthalpie libre standard vérifie $\Delta_r G_3^{\circ} = -RT \ln K_A$.
Une relation existe entre les équations-bilans : $(1) = (2) + (3)$. La loi de HESS assure que $\Delta_r G_1^{\circ *} = \Delta_r G_2^{\circ *} + \Delta_r G_3^{\circ}$ et donc :

$$E^{\circ}_{HNO_2/NO} = E^{\circ}_{NO_2^-/NO} + \frac{RT}{F} \ln K_A.$$

Application numérique : $E^{\circ}_{HNO_2/NO} = 0{,}98$ V.
5. L'affinité chimique standard est donnée par :

$$\mathscr{A}^{\circ} = nF \left(E^{\circ}_{HNO_2/NO} - E^{\circ}_{NO_3^-/HNO_2} \right).$$

8.4 Diagramme *E*-pH du zirconium

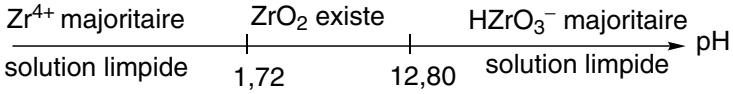
1. Considérons une solution acide contenant l'ion Zr^{4+} dont le pH augmente par ajout d'une solution contenant des ions HO^-. Déterminons les limites d'existence du solide ZrO_2.
À la limite (acide) d'apparition du solide :

$$K_1 = 10^{55{,}12} = \frac{h^4}{\left[Zr^{4+}\right] K_e^4}$$

et donc $h = 1{,}9.10^{-2}$ mol·L^{-1} et pH $= 1{,}72$. Lors de l'ajout d'un excès d'ions HO^-, on provoque la redissolution du solide formé selon l'équation de constante d'équilibre K_2.
À la limite basique de disparition du solide :

$$K_2 = 10^{-4{,}80} = \frac{\left[HZrO_3^-\right] h}{K_e}.$$

En prenant $\left[HZrO_3^-\right] = 10^{-6}$ mol·L^{-1}, il vient $h = 1{,}6.10^{-13}$ mol·L^{-1} et pH $= 12{,}80$. Le diagramme d'existence est présenté à la figure suivante.



2. Pour un pH inférieur à 1,72 nous considérons le couple Zr^{4+}/Zr dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$Zr^{4+} \quad + \quad 4\,e^- \quad = \quad Zr\ (s).$$

Le potentiel d'oxydoréduction s'écrit :

$$E = E^\circ\left(Zr^{4+}/Zr\right) + \frac{0,06}{4}\log\left[Zr^{4+}\right] = -1,53\ \text{V}.$$

Pour un pH compris entre 1,72 et 12,80 nous considérons le couple ZrO_2/Zr dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$ZrO_2\ (s) \quad + \quad 4\,H^+ \quad + \quad 4\,e^- \quad = \quad Zr\ (s) \quad + \quad 2\,H_2O.$$

Le potentiel d'oxydoréduction s'écrit :

$$E = E^\circ\left(ZrO_2/Zr\right) + \frac{0,06}{4}\log h^4 = E^\circ\left(ZrO_2/Zr\right) - 0,06\text{pH / V}.$$

La constante $E^\circ\left(ZrO_2/Zr\right)$ peut être déterminée par continuité du potentiel lorsque pH $=$ $1,72$ mais sa valeur importe peu : dans un but de tracé du diagramme E-pH seule importe la valeur du coefficient directeur. Pour un pH supérieur à 12,80 nous considérons le couple $HZrO_3^-/Zr$ dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

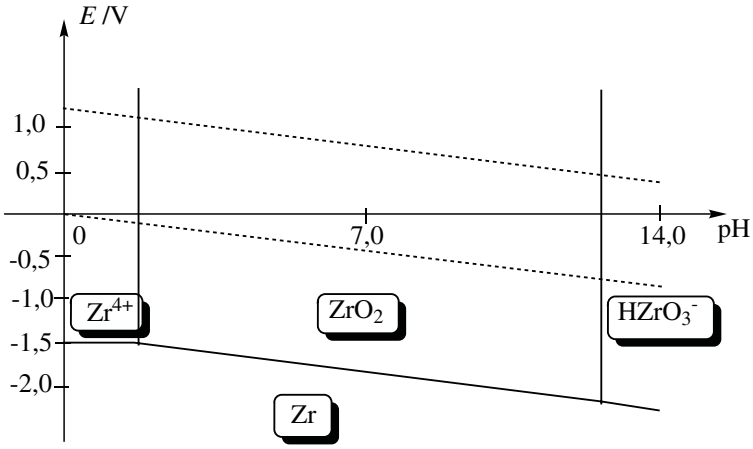
$$HZrO_3^- \quad + \quad 5\,H^+ \quad + \quad 4\,e^- \quad = \quad Zr\ (s) \quad + \quad 3\,H_2O.$$

Le potentiel d'oxydoréduction s'écrit :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ\left(HZrO_3^-/Zr\right) + \frac{0,06}{4}\log\left(h^5\left[HZrO_3^-\right]\right) \\ &= E^\circ\left(HZrO_3^-/Zr\right) + \frac{0,06}{4}\log\left[HZrO_3^-\right] - 0,075\text{pH / V}. \end{aligned}$$

La constante $E^\circ\left(HZrO_3^-/Zr\right) + \dfrac{0,06}{4}\log\left[HZrO_3^-\right]$ peut être déterminée par continuité du potentiel en pH $= 12,80$ mais là encore sa valeur importe peu : dans un but de tracé du diagramme E-pH seule importe la valeur du coefficient directeur.

3. Le résultat obtenu est présenté à la figure suivante. Les droites pointillées représentent le diagramme potentiel-pH de l'eau.



Le zirconium ne possède pas de domaine commun de stabilité avec l'eau : l'eau attaque donc le zirconium (Zr est oxydé en Zr^{4+}, ZrO_2 ou $HZrO_3^-$ suivant le pH tandis que l'eau est réduite en dihydrogène).

Cette conclusion est un résultat thermodynamique, elle ne tient pas compte des aspects cinétiques de la corrosion. Lorsque le zirconium est oxydé en solide ZrO_2, il est possible que l'attaque soit très lente, la couche de solide ZrO_2 pouvant être protectrice (passivation). Seule l'expérience fournira alors le résultat.

8.5 Magnésium en solution aqueuse

1. La corrosion d'un métal correspond à sa dégradation par réaction d'oxydoréduction (oxydation conduisant à une espèce soluble).

L'immunité d'un métal correspond à l'absence d'attaque (la forme stable est le métal lui-même).

La passivation du métal est l'attaque superficielle du métal (oxydation) conduisant à une forme solide susceptible de protéger le métal du milieu corrosif extérieur.

La zone Mg(s) correspond au domaine d'immunité, la zone Mg^{2+} correspond au domaine de corrosion et la zone $Mg(OH)_2(s)$ correspond au domaine de passivation.

2. La droite frontière entre les domaines Mg(s) et Mg^{2+} s'écrit :

$$E = E^\circ\left(Mg^{2+}/Mg(s)\right) + \frac{0,06}{2}\log\left[Mg^{2+}\right] = E^\circ\left(Mg^{2+}/Mg(s)\right) + \frac{0,06}{2}\log\left(c_{tr}\right).$$

Application numérique : $E^\circ\left(Mg^{2+}/Mg(s)\right) = -2,42 - 0,03\log\left(10^{-2}\right) = -2,36$ V.

3. La droite frontière entre les domaines Mg^{2+} et $Mg(OH)_2(s)$ correspond à l'apparition de l'hydroxyde solide :

$$K_s = \left[Mg^{2+}\right]\left[HO^-\right]^2 = c_{tr} \times \omega^2.$$

Application numérique : $K_s = 10^{-2} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-9,5}}\right)^2 = 10^{-11}$.

Corrigés des problèmes du chapitre 8

8.6 Diagramme potentiel-pH simplifié du plomb

1. Le nombre d'oxydation du plomb dans l'espèce Pb_3O_4 est de $8/3$. Cette espèce est en fait l'association de deux entités de PbO (NO $= +II$) et d'une entité de PbO_2 (NO $= +IV$). Le tableau de répartition des espèces est rempli du bas vers le haut en nombre d'oxydation croissant, et en plaçant les oxydes basiques à droite (pH élevés). Le diagramme est présenté figure ci-dessous :

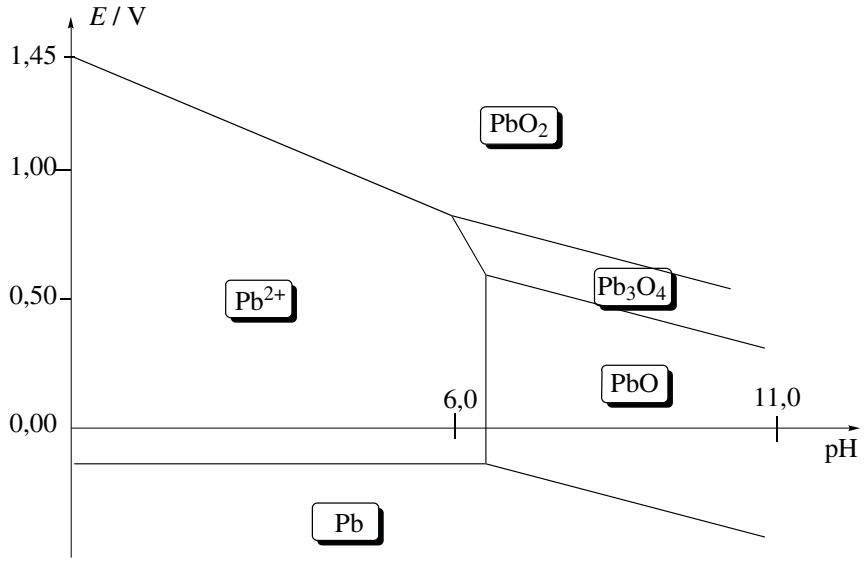


Diagramme potentiel-pH simplifié du plomb pour une concentration de tracé de $c_T = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2. La demi-équation d'oxydoréduction faisant intervenir les espèces Pb^{2+} et PbO_2 est :

$$PbO_2\ (s) \quad + \quad 4\ H^+\ (aq) \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad Pb^{2+}\ (aq) \quad + \quad 2\ H_2O.$$

Le potentiel de NERNST de ce couple est :

$$E = E^\circ(PbO_2/Pb^{2+}) + \frac{(0,06\text{V})}{2} \log\left(\frac{[h]^4}{[Pb^{2+}](c^\circ)^3}\right).$$

Sur la frontière, la concentration de l'espèce dissoute Pb^{2+} est de $c_T = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour un pH de 0, soit $[h] = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ le diagramme fournit un potentiel de 1,45 V, et par conséquent :

$$E^\circ(PbO_2/Pb^{2+}) = 1{,}45\ \text{V}.$$

L'équation numérique de la frontière est donc :

$$(E^\circ/\text{V}) = 1,45 - 0,12\text{pH}.$$

3. Les demi-équation d'oxydo réduction des couples de l'eau sont :

$$2\,H^+\,(aq) \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad H_2\,(g)$$

$$O_2\,(g) \quad + \quad 4\,H^+\,(aq) \quad + \quad 4\,e^- \quad = \quad 2\,H_2O\,(\ell)$$

dont les potentiels de NERNST sont :

$$E_H = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{RT}{2F}\log\left(\left(\frac{[h]}{c^\circ}\right)^2 \frac{p^\circ}{p(H_2)}\right)$$

$$E_O = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{RT}{4F}\log\left(\left(\frac{[h]}{c^\circ}\right)^4 \frac{p(O_2)}{p^\circ}\right)$$

En remplaçant la pression des gaz par la pression de tracé $p_T = 1{,}0$ bar on établit les équations numériques :

$$(E_H/V) = -0{,}06\text{pH}$$

$$(E_O/V) = 1{,}23 - 0{,}06\text{pH}$$

et la superposition de ces droites est reportée ci-dessous.

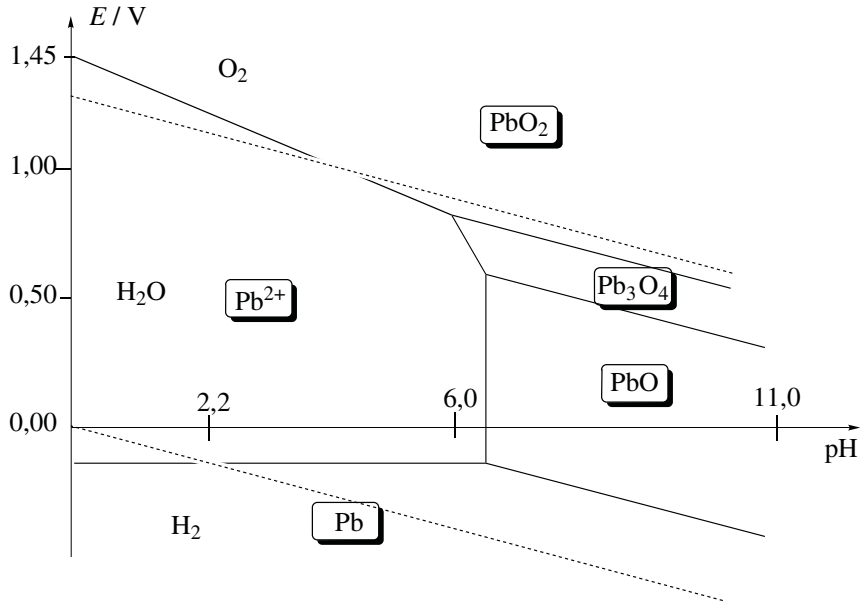


Diagramme potentiel-pH simplifié du plomb pour une concentration de tracé de $c_T = 1{,}0$ mol·L^{-1} et de l'eau pour une pression de tracé de $p_T = 1{,}0$ bar

4. Le diagramme montre que le plomb est instable dans l'eau pour un pH inférieur à celui du point de croisement de la droite E_H et de l'horizontale frontière entre les espèces Pb et Pb^{2+}. L'équation de cette droite est donnée par le potentiel de NERNST du couple Pb^{2+}/Pb, de demi-équation :

$$\mathrm{Pb^{2+}\,(aq)} \quad + \quad 2\,\mathrm{e^-} \quad = \quad \mathrm{Pb\,(s)}$$

$$E = E^\circ(\mathrm{Pb^{2+}/Pb}) + 0,03 \log \frac{[\mathrm{Pb^{2+}}]}{c^\circ}.$$

Pour $[\mathrm{Pb^{2+}}] = c_\mathrm{T}$, on a $E = E^\circ(\mathrm{Pb^{2+}/Pb}) = -0,13$ V. Le point d'intersection avec la droite $(E_\mathrm{H}/\mathrm{V}) = -0,06\,\mathrm{pH}$ est à $\mathrm{pH} = 2,2$. Ainsi,
– pour $\mathrm{pH} < 2,2$ le plomb est instable et réagit avec les protons de l'eau suivant la réaction :

$$\mathrm{Pb\,(s)} \quad + \quad 2\,\mathrm{H^+\,(aq)} \quad = \quad \mathrm{Pb^{2+}\,(aq)} \quad + \quad \mathrm{H_2\,(g)}$$

– pour $\mathrm{pH} > 2,2$ le plomb est stable en solution aqueuse.

5. Le plomb et le dioxyde de plomb ont des domaines de stabilité disjoints et réagissent pour former, en milieu acide, des ions $\mathrm{Pb^{2+}}$ suivant la réaction d'équation-bilan :

$$\mathrm{Pb\,(s)} \quad + \quad \mathrm{PbO_2\,(s)} \quad + \quad 4\,\mathrm{H^+\,(aq)} \quad = \quad 2\,\mathrm{Pb^{2+}\,(aq)} \quad + \quad 2\,\mathrm{H_2O\,(\ell)}.$$

Il y a transformation du plomb de nombres d'oxydation 0 et (+IV) en plomb de nombre d'oxydation intermédiaire (+II). C'est donc une réaction de *médiamutation*.

6. Un accumulateur au plomb fonctionne effectivement en milieu acide, et la réaction du plomb sur les protons est un facteur de décharge de l'accumulateur. La réaction doit *a priori* être lente vu que l'accumulateur au plomb est un système qui fonctionne. La réaction entre le plomb et le dioxyde de plomb est une réaction entre deux solides, et par conséquent *a priori* très limitée cinétiquement par la diffusion.

8.7 Étude du titane en solution aqueuse

1. Courbe *a* : couple $\mathrm{H_2O/H_2(g)}$:

$$2\,\mathrm{H^+} \quad + \quad 2\,\mathrm{e^-} \quad = \quad \mathrm{H_2\,(g)}.$$

Courbe *b* : couple $\mathrm{O_2(g)/H_2O}$:

$$\mathrm{O_2\,(g)} \quad + \quad 4\,\mathrm{H^+} \quad + \quad 4\,\mathrm{e^-} \quad = \quad 2\,\mathrm{H_2O}.$$

2. Plus on monte dans le diagramme, plus les espèces sont oxydées, plus on va vers la droite plus on rencontre des espèces basiques. On détermine le nombre d'oxydation du titane dans les différentes espèces.

$\mathrm{Ti^{2+}}$: +II ; $\mathrm{Ti^{3+}}$: +III ; $\mathrm{TiO^{2+}}$: +IV ;
$\mathrm{HTiO_3^-}$: +IV ; Ti : 0 ; $\mathrm{Ti(OH)_2}$: +II ;
$\mathrm{Ti(OH)_3}$: +III ; $\mathrm{TiO(OH)_2}$: +IV.

Entre $\mathrm{TiO(OH)_2}$ et $\mathrm{HTiO_3^-}$, l'espèce la plus acide est $\mathrm{TiO(OH)_2}$:

$$\mathrm{TiO(OH)_2} \quad = \quad \mathrm{HTiO_3^-} \quad + \quad \mathrm{H^+}.$$

Il n'y alors aucune difficulté pour attribuer les domaines :

domaine I : Ti ; domaine II : $\mathrm{Ti^{2+}}$;
domaine III : $\mathrm{Ti(OH)_2}$; domaine IV : $\mathrm{Ti^{3+}}$;
domaine V : $\mathrm{Ti(OH)_3}$; domaine VI : $\mathrm{TiO^{2+}}$;
domaine VII : $\mathrm{TiO(OH)_2}$; domaine VIII : $\mathrm{HTiO_3^-}$.

Domaine VII : $TiO(OH)_2$ est un *hydroxyde amphotère*.

3. On choisit la frontière entre les domaines I et II : $E = -1{,}81$ V. Or :

$$E = E^\circ\left(Ti^{2+}/Ti\right) + 0{,}03\log c.$$

Ainsi $c = 10^{-6}$ mol·L^{-1}.

4. l'apparition de $Ti(OH)_2$(s) :

$$K_{s2} = c\left[HO^-\right]^2 \qquad \text{et} \qquad \text{pH} = 8{,}5.$$

Ainsi $K_{s2} = 10^{-17}$.

Frontière domaine I/domaine III :

$$Ti(OH)_2\ (s) \quad + \quad 2\ H^+ \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad Ti\ (s) \quad + \quad 2\ H_2O$$

$E = E^\circ\left(Ti(OH)_2/Ti\right) + 0{,}03\log h^2 = Cte - 0{,}06\text{pH}$ /V.

Frontière domaine III/domaine V :

$$Ti(OH)_3\ (s) \quad + \quad H^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad Ti(OH)_2\ (s) \quad + \quad H_2O$$

$E = E^\circ\left(Ti(OH)_3/Ti(OH)_2\right) + 0{,}06\log h = Cte - 0{,}06\text{pH}$ / V.

Les deux droites sont parallèles (même coefficient directeur).

5. Au point C, il y a apparition de $Ti(OH)_3$(s) :

$$K_s = 10^{-40} = c\left[HO^-\right]^3$$

qui permet un calcul de $\left[HO^-\right]$ et donc du pH.

Application numérique : pH $= 2{,}7$.

Pour obtenir l'ordonnée du point C, nous indiquons que C appartient à la frontière entre les domaines II et IV :

$$E = E^\circ\left(Ti^{3+}/Ti^{2+}\right) = -0{,}37\text{ V}.$$

Le point C a pour coordonnées (2,7 ; $-0{,}37$).

Au point E, il y a apparition de $TiO(OH)_2$(s) :

$$K_s = 10^{-29} = c\left[HO^-\right]^2$$

qui permet un calcul de $\left[HO^-\right]$ et donc du pH.

Application numérique : pH $= 2{,}5$.

Pour obtenir l'ordonnée du point E, nous indiquons que E appartient à la frontière entre les domaines IV et VI :

$$TiO^{2+} \quad + \quad 2\ H^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad Ti^{3+} \quad + \quad H_2O$$

et $E = E^\circ\left(TiO^{2+}/Ti^{3+}\right) - 0{,}12\text{pH}$ / V.

Application numérique : $E = -0{,}2$ V. Le point E a pour coordonnées (2,5 ; $-0{,}20$).

6. Immunité : domaine I. Corrosion : domaines II, IV, VI et VIII. Passivation : domaines III, V et VII.

7. Il n'existe pas de domaine commun de stabilité de Ti(s) et de l'eau. Ainsi le titane solide est instable, il réagit avec l'eau en s'oxydant. Les espèces stables ont une zone commune de stabilité avec l'eau, il s'agit de Ti^{3+} (en milieu acide), TiO^{2+}, $TiO(OH)_2$(s) et $HTiO_3^-$. Notons que lorsque le titane est oxydé en solide ($TiO(OH)_2$ par exemple), il peut éventuellement être protégé d'une poursuite de l'oxydation (passivation). L'expérience montre la qualité de cette éventuelle protection.

8.8 Hydrométallurgie du cuivre

1. Le dioxygène joue le rôle d'oxydant, tandis que l'ammoniac est un complexant (ligand) du cation Cu^{2+}.

2. Comme $E^\circ\left(Cu^+/Cu(s)\right) > E^\circ\left(Cu^{2+}/Cu^+\right)$, le cuivre(I) est instable car la réaction de dismutation :

$$Cu^+ \quad + \quad Cu^+ \qquad = \qquad Cu^{2+} \quad + \quad Cu\ (s)$$

possède une constante d'équilibre K° supérieure à 1 :

$$\log K^\circ = \frac{0,52 - 0,16}{0,06} = 6.$$

Les potentiels standard $E^\circ\left(Cu^+/Cu(s)\right)$, $E^\circ\left(Cu^{2+}/Cu^+\right)$ et $E^\circ\left(Cu^{2+}/Cu(s)\right)$ ne sont pas indépendants. Afin d'établir la relation permettant de calculer l'un des potentiels standard à partir des deux autres, nous devons écrire chacune des demi-équations d'oxydoréduction et associer une enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_i^{\circ *}$. Nous avons donc :

$$Cu^{2+} \quad + \quad e^- \qquad = \qquad Cu^+ \qquad \Delta_r G_1^{\circ *} = -FE^\circ\left(Cu^{2+}/Cu^+\right)$$

$$Cu^+ \quad + \quad e^- \qquad = \qquad Cu\ (s) \qquad \Delta_r G_2^{\circ *} = -FE^\circ\left(Cu^+/Cu(s)\right)$$

dont la somme fournit :

$$Cu^{2+} \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad Cu\ (s) \qquad \Delta_r G_3^{\circ *} = -2FE^\circ\left(Cu^{2+}/Cu(s)\right)$$

Cette relation est traduite en enthalpie libre standard de réaction par :

$$-2FE^\circ\left(Cu^{2+}/Cu(s)\right) = -FE^\circ\left(Cu^{2+}/Cu^+\right) - FE^\circ\left(Cu^+/Cu(s)\right)$$

et donc :

$$E^\circ\left(Cu^{2+}/Cu(s)\right) = \frac{1}{2}\left(E^\circ\left(Cu^{2+}/Cu^+\right) + E^\circ\left(Cu^+/Cu(s)\right)\right).$$

Application numérique : $E^\circ\left(Cu^{2+}/Cu(s)\right) = 0,34$ V.

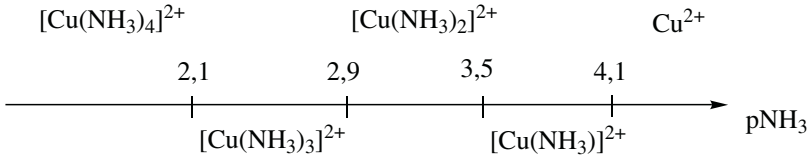
3. Les constantes successives s'expriment à partir des constantes globales par les relations suivantes (utilisant les notations du texte, pas toujours heureuses) :

$$K_{0,1} = \frac{1}{K_{d1}} \qquad \text{et} \qquad K_{p-1,p} = \frac{K_{d,p-1}}{K_{d,p}} \text{ pour } p > 1.$$

Applications numériques : $K_{0,1} = 10^{4,1}$; $K_{1,2} = 10^{3,5}$; $K_{2,3} = 10^{2,9}$ et $K_{3,4} = 10^{2,1}$. Le diagramme de prédominance est gradué en pNH_3. Pour un couple de complexes successifs $\left[Cu\left(NH_3\right)_p\right]^{2+}$ / $\left[Cu\left(NH_3\right)_{p-1}\right]^{2+}$:

$$pNH_3 = \log\left(K_{p-1,p}\right) + \log\left(\frac{\left[Cu\left(NH_3\right)_{p-1}\right]^{2+}}{\left[Cu\left(NH_3\right)_p\right]^{2+}}\right).$$

Ainsi, si $pNH_3 > \log\left(K_{p-1,p}\right)$, alors $\left[Cu\left(NH_3\right)_{p-1}\right]^{2+} > \left[Cu\left(NH_3\right)_p\right]^{2+}$, et réciproquement si $pNH_3 < \log\left(K_{p-1,p}\right)$, alors $\left[Cu\left(NH_3\right)_{p-1}\right]^{2+} < \left[Cu\left(NH_3\right)_p\right]^{2+}$.



4. La demi-équation d'oxydoréduction du couple $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{+}$ est :

$$\begin{array}{rcl} [Cu(NH_3)_4]^{2+} + e^- = [Cu(NH_3)_2]^{+} + 2\,NH_3 & & (E_1) \\ \Delta_r G_1^{\circ *} = -FE_5^{\circ}. & & \end{array}$$

Par ailleurs :

$$\begin{array}{rcl} Cu^{2+} + 2\,NH_3 + e^- = [Cu(NH_3)_2]^{+} & & (E_2) \\ \Delta_r G_2^{\circ *} = -FE_6^{\circ} & & \\ [Cu(NH_3)_4]^{2+} = Cu^{2+} + 4\,NH_3 & & (E_3) \\ \Delta_r G_3^{\circ} = -RT\ln K_{d,4} & & \end{array}$$

L'équation (E_3) s'écrit comme une combinaison linéaire de deux autres équations : $(E_3) = (E_1) - (E_2)$. Cette combinaison linéaire conduit à la relation :

$$E_5^{\circ} = E_6^{\circ} + \alpha \log K_{d,4}.$$

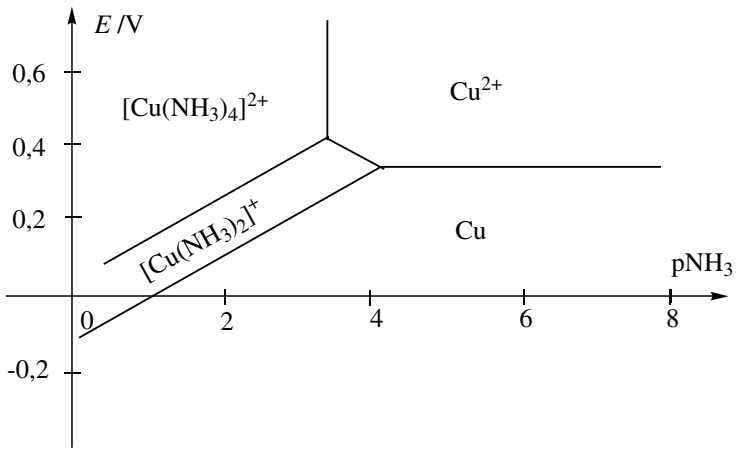
Application numérique : $E_5^{\circ} = 0{,}064$ V.

5. Le cuivre(I) existe majoritairement sous forme complexée, et pour le cuivre(II) les espèces autres que $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ sont minoritaires sauf pour une zone étroite de pNH_3.

6. Plus le potentiel augmente, plus on rencontre des espèces oxydées, plus pNH_3 diminue (ce qui correspond à des concentrations croissantes en ammoniac NH_3), plus on rencontre des complexes contenant un nombre croissant de molécules d'ammoniac.

7. Frontière (1) : couple $[Cu(NH_3)_2]^{+}$/Cu(s)

$$Cu\,(s) + 2\,NH_3 = [Cu(NH_3)_2]^{+} + e^-$$



dont le potentiel frontière prend la forme :

$$E = E_4^\circ + \alpha \log \left(\frac{[[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+]}{[\mathrm{NH_3}]^2} \right) = C + 0,12 \mathrm{pNH_3}.$$

Le coefficient directeur vaut 0,12 V.

Frontière (2) : couple $[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+$

$$[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+ \quad + \quad 2\,\mathrm{NH_3} \quad = \quad [\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+} \quad + \quad \mathrm{e}^-$$

dont le potentiel frontière prend la forme :

$$E = E_5^\circ + \alpha \log \left(\frac{\left[[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}\right]}{[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+ [\mathrm{NH_3}]^2} \right) = E_5^\circ + 0,12 \mathrm{pNH_3}.$$

Le coefficient directeur vaut 0,12 V.

Frontière (3) : couple $\mathrm{Cu}^{2+}/[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+$

$$[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+ \quad = \quad \mathrm{Cu}^{2+} \quad + \quad 2\,\mathrm{NH_3} \quad + \quad \mathrm{e}^-$$

dont le potentiel frontière prend la forme :

$$E = E_6^\circ + \alpha \log \left(\frac{\left[\mathrm{Cu}^{2+}\right] [\mathrm{NH_3}]^2}{[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+} \right) = E_6^\circ - 0,12 \mathrm{pNH_3}.$$

Le coefficient directeur vaut 0,12 V.

8. Le potentiel relatif au couple $\mathrm{O_2/H_2O}$ s'exprime par :

$$E = E^\circ(\mathrm{O_2/H_2O}) - \alpha \mathrm{pH}.$$

Application numérique : $E = 0,57$ V. Comme cette valeur est supérieure à la frontière (2) à $\mathrm{pNH_3} = 0$, le cuivre se trouve sous forme de complexe $[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}$.

Corrigés des exercices du chapitre 9

9.1 Raffinage électrolytique du cuivre

1. La réaction qui a lieu s'écrit :

$$\text{Cu (s)} \quad + \quad 2\,\text{Ag}^+ \quad = \quad \text{Cu}^{2+} \quad + \quad 2\,\text{Ag (s)}$$

et la constante d'équilibre est telle que :

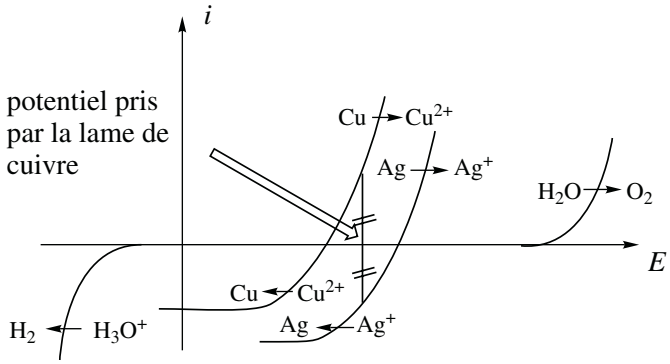
$$\Delta_r G^\circ = -RT\ln K = -2F\left(E^\circ\left(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}\right) - E^\circ\left(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}\right)\right).$$

À 298 K :

$$\log K = \frac{2}{0,06}\left(E^\circ\left(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}\right) - E^\circ\left(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}\right)\right).$$

Application numérique : $K = 2,2.10^{15}$ (réaction très favorable d'un point de vue thermodynamique).

2. On recherche un potentiel unique, tel que l'intensité anodique soit égale à l'intensité cathodique. Ce potentiel est placé à la figure suivante. Il résulte une réaction rapide : on assiste à une oxydation du cuivre et à une réduction des ions argent à une intensité significative, et donc à une vitesse significative.



3. À l'anode : il y a oxydation de l'électrode en cuivre, et oxydation de l'impureté plomb en ions Pb^{2+} :

$$\text{Cu (s)} \quad \longrightarrow \quad \text{Cu}^{2+} \quad + \quad 2\,\text{e}^- \qquad \text{et} \qquad \text{Pb (s)} \quad \longrightarrow \quad \text{Pb}^{2+} \quad + \quad 2\,\text{e}^-.$$

L'argent (impureté) n'est pas oxydé. À la cathode, il n'y a que la réduction des ions Cu^{2+} selon :

$$\text{Cu}^{2+} \quad + \quad 2\,\text{e}^- \quad \longrightarrow \quad \text{Cu (s)}.$$

4. L'électrode impure (contenant Pb et Ag) est placée à l'anode. Au cours de l'expérience, elle se désagrège car le cuivre est oxydé. Le plomb passe en solution sous forme d'ions Pb^{2+} tandis que l'argent demeure à l'état métallique (et tombe au fond du récipient lorsque l'électrode se désagrège). À la cathode, seuls les ions cuivre sont réduits : on obtient une électrode de cuivre pur.

9.2 Nickelage d'une pièce métallique

1. Nous appliquons la relation $q = i \times t$ avec i en A et t en s. Il vient $q = 9360$ C.

2. La réaction de réduction des ions Ni^{2+} en Ni(s) a pour avancement $\xi = \dfrac{q}{2F}$ et la masse de nickel m est donnée par :

$$m = \frac{qM_{Ni}}{2F}.$$

Notons que la présence du facteur 2 au dénominateur est dû au nombre d'électrons échangés.

Application numérique : $m = 2{,}848$ g.

3. La masse de nickel déposée est égale à $m' = 1{,}185$ g, soit un rendement de 41,6 %.

4. La surface à recouvrir est $S = 2 \times \pi \dfrac{d^2}{4}$ (avec d diamètre). Nous avons :

$$m' = \rho_{Ni} S e = \rho_{Ni} \pi \frac{d^2}{2} e$$

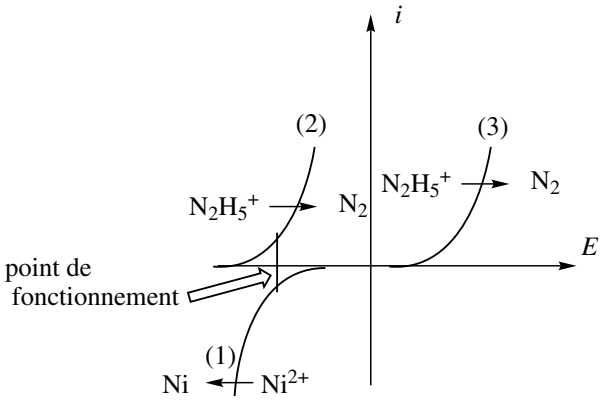
avec e épaisseur de la couche.

Application numérique : $e = 8{,}48\ \mu$m.

5. La réduction de l'eau sur la cathode étudiée :

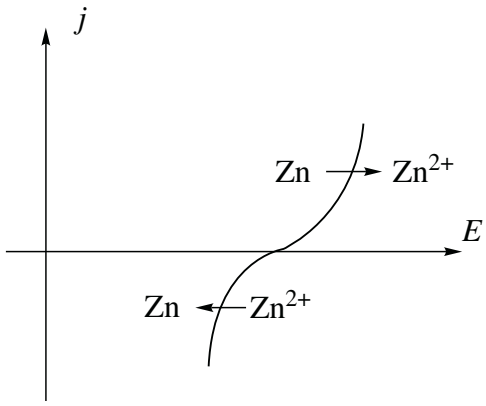
$$2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \qquad \rightarrow \qquad H_2\,(g).$$

6.



9.3 Corrosion du zinc en milieu acide

1. L'allure caractéristique d'un système rapide est donnée à la figure suivante. L'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses correspond au potentiel à l'équilibre (prévu par l'équation de NERNST), égal à $-0{,}76$ V dans les conditions de l'exercice.



2. Oui, la position de la courbe dépend de la nature de l'électrode (la valeur numérique d'une surtension dépend de la nature de l'électrode).
3. La réaction thermodynamiquement prévue s'écrit :

$$\text{Zn (s)} \quad + \quad 2\,\text{H}^+ \quad = \quad \text{Zn}^{2+} \quad + \quad \text{H}_2\,\text{(g)}.$$

La constante d'équilibre K° vérifie la relation :

$$-RT\ln K^\circ = 2F\left(E^\circ\left(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}\right) - E^\circ\left(\text{H}^+/\text{H}_2\right)\right.$$

et donc :

$$\log K^\circ = \frac{2}{0{,}06}\left(E^\circ\left(\text{H}^+/\text{H}_2\right) - E^\circ\left(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}\right)\right).$$

Application numérique : $K^\circ = 2{,}2.10^{25}$.
4.a. L'intensité cathodique est égale à l'opposé de l'intensité anodique. Comme les surfaces anodique et cathodique sont égales, la densité de courant cathodique est égale à l'opposé de la densité de courant anodique.
4.b. Le point de fonctionnement est tel que pour le potentiel de corrosion, $j_a = -j_c$. Ainsi :

$$0{,}0774\log(j_a) - 0{,}1956 = -0{,}0780\log(j_a) - 0{,}778$$

qui conduit à $j_a = j_{\text{corr}} = 1{,}788.10^{-4}$ A·cm^{-2} et $E_{\text{corr}} = -0{,}486$ V.
4.c. Soit S la surface (anodique ou cathodique) :

$$i = j_{\text{corr}}S = \frac{q}{t}$$

avec t la durée de l'expérience et q la charge électrique transmise. Ainsi :

$$j_{\text{corr}}St = q = 2F\xi$$

avec ξ avancement du processus d'oxydation de Zn en Zn^{2+}. Il vient :

$$j_{\text{corr}}St = 2F\frac{\rho Se}{M_{\text{Zn}}}$$

avec e épaisseur de la couche de zinc corrodée.
Comme $\frac{e}{t} = v_{corr}$, il vient : $v_{corr} = \frac{j_{corr} M_{Zn}}{2F\rho}$.

Application numérique : $v_{corr} = \frac{1,788.10^{-4} \times 10^4 \times 65,4.10^{-3}}{2.96490 \times 7140}$ ($m{\cdot}s^{-1}$; attention aux unités)
ou encore :
$v_{corr} = 8,487.10^{-5}\ \mu m{\cdot}s^{-1} = 2678 \approx 2700\ \mu m{\cdot}an^{-1}$ en prenant 1 an = 365,25 jour.

Corrigés des problèmes du chapitre 9

9.4 Étude du zinc

1. L'équation s'écrit :

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \quad = \quad Zn(OH)_2\ (s) \quad + \quad 2\ HO^-$$

et la constante d'équilibre (associée à la réaction écrite dans ce sens) est $K = \frac{1}{\beta_4 K_s} = 100$. À la disparition de la dernière particule de $Zn(OH)_2$(s) au profit du complexe :

$$K = 100 = \frac{[HO^-]^2}{10^{-2}}$$

et donc pH = 14.
2. AB : palier de diffusion. Il apparaît lorsque la cinétique d'échange électronique est limitée par la diffusion des réactifs (en l'occurence les ions Zn^{2+}) vers la surface de l'électrode.
3.

$$\begin{array}{ccccccc} ZnO & + & 2\ H^+ & = & Zn^{2+} & + & H_2O \\ FeO & + & 2\ H^+ & = & Fe^{2+} & + & H_2O \end{array}$$

le zinc et le fer sont sous forme de cations M^{2+}.
4.

$$4\ Fe^{2+} \quad + \quad O_2 \quad + \quad 4\ H^+ \quad = \quad 4\ Fe^{3+} \quad + \quad 2\ H_2O.$$

5. Le zinc introduit réduit les cations M^{2+} (avec M = Cd, Ni et Cu) :

$$Zn\ (s) \quad + \quad M^{2+} \quad = \quad Zn^{2+} \quad + \quad M\ (s).$$

Les impuretés sont sous forme métallique, une filtration permet de les éliminer.
6. À la cathode on peut assister à :

$$2\ H^+ \quad + \quad 2\ e^- \quad \longrightarrow \quad H_2\ (g) \qquad \text{et} \qquad Zn^{2+} \quad + \quad 2\ e^- \quad \longrightarrow \quad Zn\ (s).$$

À l'anode on peut assister à :

$$2\ H_2O \quad \longrightarrow \quad O_2\ (g) \quad + \quad 4\ H^+ \quad + \quad 4\ e^-.$$

D'un point de vue thermodynamique, on devrait assister à l'électrolyse de l'eau, dont le bilan s'écrit :

$$2\,H_2O \quad = \quad 2\,H_2\,(g) \quad + \quad O_2\,(g)$$

en appliquant au moins une ddp de 1,23 V.

7. En réalité on assiste à la réduction des ions Zn^{2+} à la cathode. Le bilan de l'électrolyse s'écrit :

$$2\,Zn^{2+} \quad + \quad 2\,H_2O \quad = \quad 2\,Zn\,(s) \quad + \quad O_2 \quad + \quad 4\,H^+.$$

Ce phénomène est occasionné par l'existence de *surtension* (cathodique) liée à des phénomènes cinétiques. Pour imposer $j = 500\ A{\cdot}m^{-2}$, il faut imposer une ddp de 3,3 V (approximativement). En effet, l'anode doit être portée à un potentiel voisin de 2,2 V (densité de courant anodique de l'ordre de $500\ A{\cdot}m^{-2}$) et la cathode à un potentiel voisin de $-1{,}1$ V (à ce potentiel, la somme des densités de courant cathodique est bien de l'ordre de $-500\ A{\cdot}m^{-2}$).

8. Existence d'une chute ohmique dans la solution.

9. Différentes zones d'une même pièce métallique peuvent avoir un comportement électrochimique différent lorsqu'il existe une inhomogénéité du système : gradient de concentration de la solution (par exemple en dioxygène dissous), impuretés/défauts de la pièce métallique, inhomogénéité du métal (deux métaux différents en contact).

10. Dans le cas d'un clou, des contraintes mécaniques exercées pour la mise en forme près de la tête et de la pointe ont fragilisé le métal. Autour de la tête et de la pointe :

$$Fe\,(s) \quad \longrightarrow \quad Fe^{2+} \quad + \quad 2\,e^-$$

et autour de la partie centrale :

$$O_2 \quad + \quad 2\,H_2O \quad + \quad 4\,e^- \quad \longrightarrow \quad 4\,HO^-.$$

11. Le zinc (meilleur réducteur) est prioritairement oxydé :

$$Zn\,(s) \quad \longrightarrow \quad Zn^{2+} \quad + \quad 2\,e^-.$$

Les ions zinc forment ensuite un voile blanchâtre $\left(2\,[Fe\,(CN)_6]^{3-}, 3Zn^{2+}\right)(s)$. On peut protéger une pièce en fer en la reliant à une électrode de zinc (protection par anode sacrificielle).

9.5 Préparation du manganèse par électrolyse

1. La réaction anodique est l'oxydation du manganèse Mn en ions Mn^{2+} :

$$Mn\,(s) \quad = \quad Mn^{2+} \quad + \quad 2\,e^-.$$

La réaction cathodique est la réduction des ions H^+ en dihydrogène $H_2(g)$:

$$2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad H_2\,(g).$$

2. La réaction anodique est identique dans la mesure où on utilise la même électrode en manganèse. À la cathode on assiste à deux réductions possibles : la réduction des ions H^+ en dihydrogène $H_2(g)$ et la réduction des ions Mn^{2+} en manganèse selon la réaction :

$$Mn^{2+} \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad Mn\,(s).$$

3. Un métal est passivé lorsqu'il est recouvert par une couche d'oxyde ou d'hydroxyde (ou autre) qui le protège d'une poursuite du processus de corrosion. Dans le cas étudié l'électrode en plomb est passivée par la formation d'oxyde de plomb PbO_2 selon l'équation :

$$Pb\ (s) \quad + \quad 2\ H_2O \quad = \quad PbO_2\ (s) \quad + \quad 4\ H^+ \quad + \quad 4\ e^-.$$

C'est la valeur du potentiel auquel est observé la passivation, proche du potentiel standard du couple PbO_2/Pb, qui permet de proposer cette interprétation de la passivation du métal. Pour un potentiel supérieur au potentiel de passivation du plomb (potentiel de l'ordre de 2 V), on assiste à l'oxydation du solvant (eau) en dioxygène.

4. L'équation-bilan s'écrit :

$$2\ Mn^{2+} \quad + \quad 2\ H_2O \quad = \quad 2\ Mn\ (s) \quad + \quad O_2\ (g) \quad + \quad 2\ H^+.$$

5. En admettant que $j_{\text{anode}} = -j_{\text{cathode}} = 3\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$, nous estimons que le potentiel de l'anode est voisin de 2,1 V (abscisse du point d'intersection de l'horizontale $j_{\text{anode}} = 3\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ avec la branche de la courbe intensité-potentiel) et le potentiel de la cathode est voisin de $-1{,}4$ V (abscisse du point d'intersection de l'horizontale $j_{\text{cathnode}} = -3\ \text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ avec la branche de la courbe intensité-potentiel représentant la réduction des ions Mn^{2+}), soit, en tenant compte de la chute ohmique, une différence de potentiel totale entre les électrodes de $2,1-(-1,4)+0,8 = 4{,}3$ V. Le potentiel de l'anode s'exprime par :

$$E_{\text{anode}} = E^\circ_{O_2/H_2O} - 0,06\text{pH} + \eta_a$$

avec η_a surtension anodique.

Il vient ici : $1,23 - 0,06 * 1 + \eta_a = 2{,}1$ V et donc $\eta_a \approx 0{,}9$ V. Le potentiel de la cathode s'exprime par :

$$E_{\text{cathode}} = E^\circ_{Mn^{2+}/Mn} + \frac{0,06}{2}\log\left[Mn^{2+}\right] + \eta_c$$

avec η_c surtension cathodique.

Il vient ici : $-1,17 + \eta_c \approx -1{,}4$ V et donc $\eta_c \approx -0{,}2$ V.

6. La réaction de réduction des ions H^+ est en compétition avec la réduction des ions Mn^{2+}. En effet, lorsque la cathode est à des potentiels proches de $-1{,}4$ V, il existe un courant cathodique non nul pour la réduction des protons et donc la totalité du courant ne contribue pas à l'obtention du manganèse.

7. La charge électrique utilisée par une cellule pour l'obtention du manganèse s'écrit :

$$q = \frac{5}{6} jS\Delta t$$

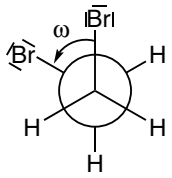
avec S surface de l'électrode et Δt durée de l'opération. Il vient $q = 4{,}32.10^7$ C. La quantité de matière en manganèse formé est $n = \dfrac{q}{2F} = 223{,}8$ mol, soit $m = 12{,}3$ kg. L'ensemble des cellules produit 615 kg de manganèse.

Corrigés des exercices du chapitre 10

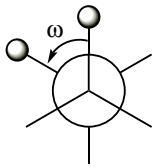
10.1 Analyse conformationnelle du 1,2-dibromoéthane

1. L'angle de torsion pertinent pour l'étude est l'angle dièdre ω entre le plan contenant les atomes $Br^1C^1C^2$ et le plan contenant les atomes $C^1C^2Br^2$.

a)



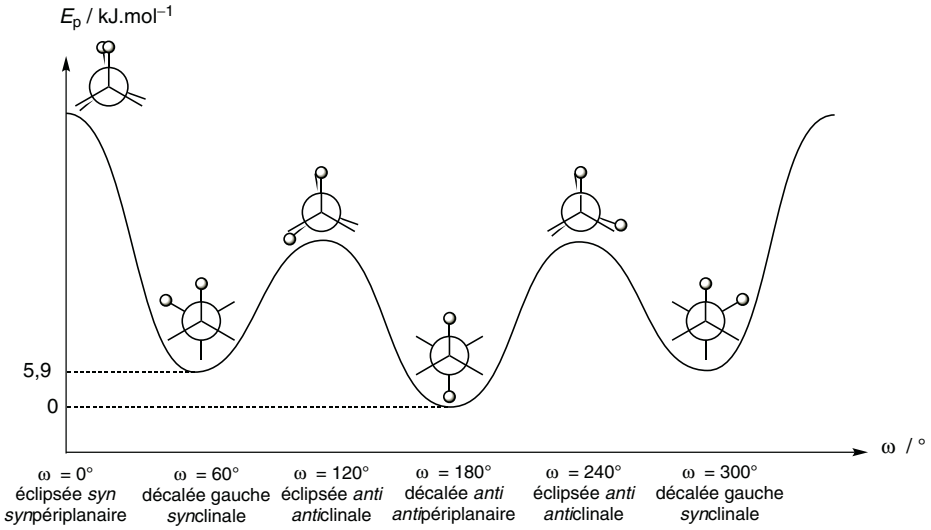
b)



La courbe d'énergie potentielle molaire est analogue à celle du butane.

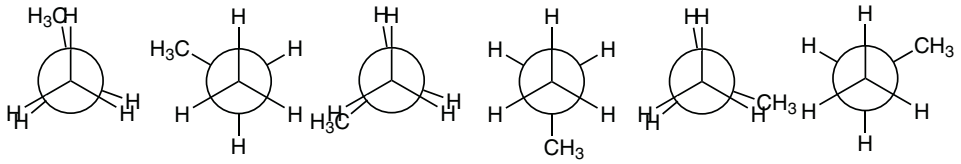
Les conformations éclipsées sont de plus haute énergie en raison de l'interaction de répulsion des doublets liants C – Br (plus précisément l'interaction déstabilisante à quatre électrons). La conformation décalée *gauche* est plus haute en énergie que la conformation décalée *anti* (expérimentalement, on mesure en phase gazeuse la valeur de 5,9 à 7,4 $kJ \cdot mol^{-1}$).

Cette valeur est quelque peu plus élevée que celle du butane ; l'interaction de gène stérique est en responsable.

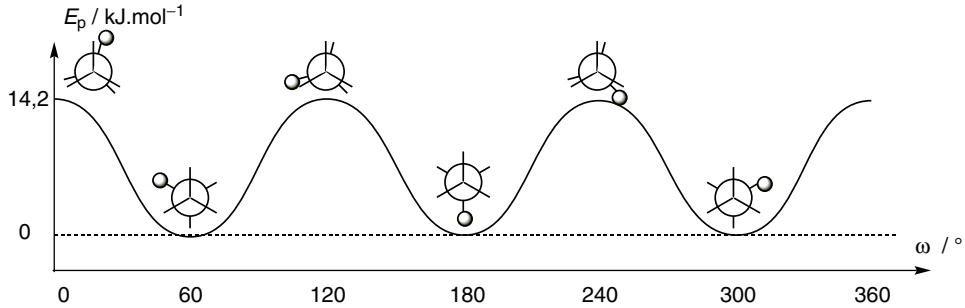


10.2 Conformation du propane

1. L'ensemble des conformations remarquables du propane est représenté ci-dessous (ω variant de 0 à 360 °C).



Seules deux conformations sont discernables ; par conséquent, la courbe d'énergie potentielle molaire en fonction de l'angle de torsion est celle présentée ci-dessous.



Il est à noter que la valeur de la barrière de rotation est un peu plus grande que dans le cas de l'éthane (11,2 kJ·mol^{-1}), en raison probablement d'une faible interaction stérique entre le groupe méthyle et les atomes d'hydrogène.

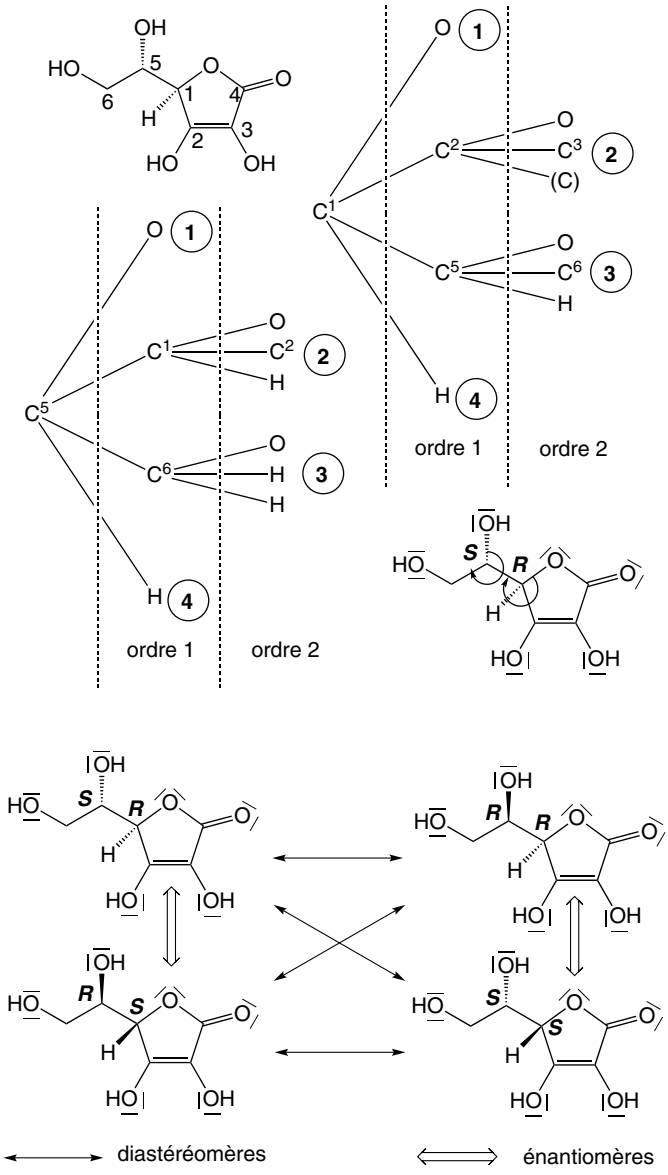
On relève dans la littérature que plus généralement, pour les composés de type $CH_3 - CXYZ$, la barrière de rotation est remarquable par sa constance (entre 12, 1 et et 15,5 kJ·mol^{-1}) ceci quelle que soit la nature des groupes X, Y et Z.

10.3 Vitamine C

1. L'application des règles séquentielles de CAHN, INGOLD et PRELOG permet d'établir l'ordre de priorité des substituants.

Pour le carbone 5, l'atome le moins prioritaire étant placé en arrière du plan de la feuille, le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique est *S*. L'autre atome de carbone asymétrique est de descripteur stéréochimique *R*. Enfin, la double liaison est de descripteur stéréochimique *Z*, les deux groupes prioritaires (−OH) étant situé du même côté du plan de référence de la double liaison.

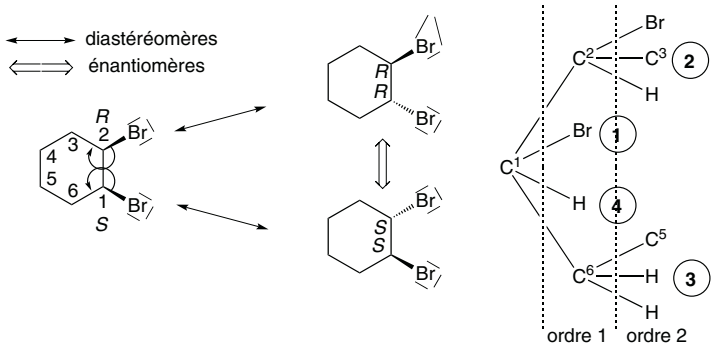
2. La double liaison, bien que centre stéréogène, ne peut ici être qu'en configuration *Z* car elle est engagée dans un cycle à 5 atomes, ne permettant pas l'existence d'une configuration *E* en raison des trop grandes tensions de cycle que cela engendrerait. La vitamine C possède donc deux carbones asymétriques et pas d'élément de symétrie. Elle possède ainsi $2^2 - 1 = 3$ stéréoisomères de configuration.



10.4 Composé méso

1. La molécule possède deux atomes de carbone asymétriques, dont chacun possède quatre substituants identiques deux à deux. On a donc trois stéréoisomères de configuration.

Le stéréoisomère de configuration S,R est superposable à son image spéculaire. Par conséquent il est achiral.



Corrigés des problèmes du chapitre 10

10.5 Étude de l'activité optique des alcools

1. (a) est achirale (superposable à son image spéculaire) ; aucun stéréoisomère de configuration ;

(b) est chirale (un seul atome de carbone asymétrique) ; un stéréoisomère de configuration : son énantiomère ;

(c) est chirale (deux atomes de carbone asymétriques et pas d'élément de symétrie) ; elle possède trois stéréoisomères de configuration (un énantiomère et deux diastéréomères) ;

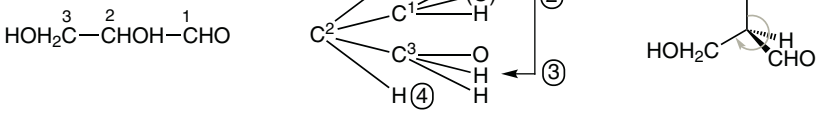
(d) est achirale (deux atomes de carbone asymétriques et un plan de symétrie ; elle possède deux stéréoisomères de configuration (deux diastéréoisomères) ;

(e) est achirale (un plan de symétrie) ; elle possède un stéréoisomère de configuration (un diastéréomère géométrique) ;

(f) est chirale (deux atomes de carbone asymétriques) ; elle possède trois stéréoisomères de configuration (un énantiomère et deux diastéréomères).

2. Sucres

2.a. Les substituants sont classés en utilisant la règle séquentielle de CAHN,INGOLD et PRELOG.



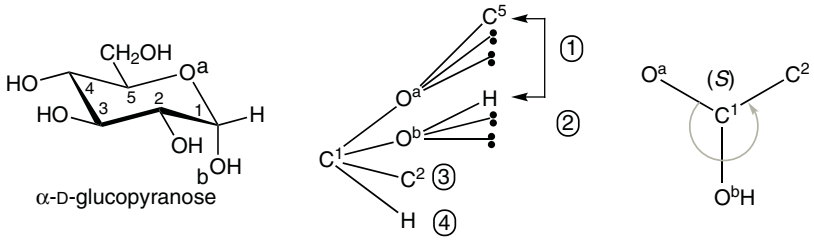
2.b. Les hexoses ont quatre atomes de carbone asymétriques, donc existent sous forme de $2^4 = 16$ stéréoisomères de configuration.

– Parmi eux, le « L-glucose » a les descripteurs : C2(S), C3(R), C4(S), C5(S) car les seuls éléments stéréogènes de la molécule sont les atomes de carbone asymétriques.

– Le « D-mannose » est un diastéréomère du D-glucose.

3. Étude cinétique de la mutarotation du glucose.

3.a. Chaque cycle possède cinq atomes de carbone asymétriques ; le descripteur stéréochimique du carbone 1 de l'α-D-glucopyranose est (S) ;



le descripteur stéréochimique du carbone 1 du β-D-glucopyranose est donc (R) ; les autres atomes de carbone asymétriques sont identiques deux à deux dans les deux cycles ; l'α-D-glucopyranose et le β-D-glucopyranose sont donc des diastéréomères.

3.b. La solution de pH constant est une solution tampon. On peut la réaliser en mélangeant un acide et sa base conjuguée dans des proportions du même ordre de grandeur.

3.c. En mélangeant $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}, on obtient une solution tampon de pH :

$$\mathrm{p}H = \mathrm{p}K_\mathrm{A} + \log \frac{[\mathrm{HPO_4^{2-}}]}{[\mathrm{H_2PO_4^-}]}.$$

Il faut réaliser une solution de manière à introduire 1,6 fois plus de NaH_2PO_4 que de Na_2HPO_4.

3.d. En notant $[\alpha]$ la concentration en α-D-glucopyranose et $[\beta]$ la concentration en β-D-glucopyranose, on a :

$$\frac{\mathrm{d}[\beta]}{\mathrm{d}t} = k_1[\alpha] - k_{-1}[\beta].$$

Or $x = [\beta]$ et $c - x = [\alpha]$, d'où :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1(c-x) - k_{-1}x$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + (k_1 + k_{-1})x = k_1 c.$$

Comme $x(0) = 0$, on a donc :

$$x(t) = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} c\left(1 - \exp(-(k_1 + k_{-1})t)\right).$$

3.e. En suivant la loi de [Biot], on a :

$$\theta = \big(x[\theta_\beta] + (c-x)[\theta_\alpha]\big) \times L$$

$$\theta_0 = c[\theta_\alpha]L$$

$$\theta_\infty = \big(x_\infty[\theta_\beta] + (c - x_\infty)[\theta_\alpha]\big) \times L$$

d'où, en reportant ces expressions :

$$\frac{\theta_\infty - \theta}{\theta_\infty - \theta_0} = 1 - \frac{x}{x_\infty}.$$

Il y a une relation simple entre $\dfrac{\theta_\infty - \theta}{\theta_\infty - \theta_0}$ et x. On peut donc suivre l'évolution de l'avancement de la réaction par la mesure temporelle de θ.

3.f. Les questions précédentes permettent d'établir la relation :

$$\frac{\theta_\infty - \theta}{\theta_\infty - \theta_0} = \exp(-(k_1 + k_{-1})t).$$

Les données de l'énoncé ne fournissent pas la valeur numérique de θ_0. On observe cependant une évolution proche de la linéarité au début des mesures. On peut donc donner, avec une bonne approximation :

$$\theta_0 = \theta(120\text{ s}) + (34,5 - 30,6) = 38,4\ °.$$

Le tracé de $\ln \dfrac{\theta_\infty - \theta}{\theta_\infty - \theta_0}$ en fonction du temps donne un ensemble de points dont la corrélation linéaire est de $R = -0,9993$: il est probable que les points expérimentaux soient en corrélation linéaire. Le coefficient directeur de la droite est $p = -2,58.10^{-3}\text{ s}^{-1}$, d'où :

$$k_1 + k_{-1} \approx 2,58.10^{-3}\text{ s}^{-1}.$$

3.g. D'après les relations précédentes, on extrait :

$$x_\infty = \frac{\theta_\infty/L - c[\theta_\alpha]}{[\theta_\beta] - [\theta_\alpha]}$$

soit *numériquement* :

$$x_\infty/\text{g·cm}^{-3} = \frac{19/2,00 - 0,182 \times 112}{19 - 112} = 0,117.$$

On en déduit : $[\beta] = 0,117\text{ g·cm}^{-3}$ et $[\alpha] = 0,0650\text{ g·cm}^{-3}$. Les composés étant isomères, $K^\circ = \dfrac{[\beta]_\infty}{[\alpha]_\infty}$ en concentration molaire comme massique. D'où :

$$K^\circ = 1,80.$$

D'autre part, $\dfrac{[\beta]_\infty}{[\alpha]_\infty} = \dfrac{k_1}{k_{-1}}$, d'où :

$$k_{-1} = 9,21.10^{-4}\text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad k_1 = 1,66.10^{-3}\text{ s}^{-1}.$$

3.h. Si la solution initiale n'était faite de que d'α-D-glucopyranose, on aurait :

$$\theta_0/° = 0,182 \times 112 \times 2,00 = 40,8.$$

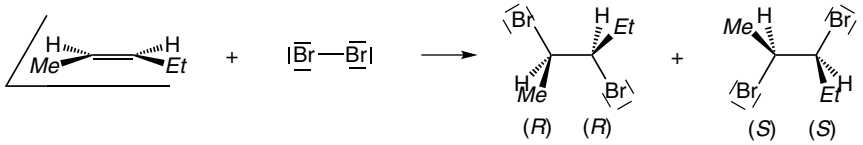
La valeur observée a un écart de l'ordre de 6 % avec la valeur extrapolée. Il est donc possible qu'il y ait une faible proportion de β-D-glucopyranose. Notons toutefois que l'expérience est difficile à réaliser en pratique avec une bonne précision : les mesures de polarimétrie sont entachées de beaucoup d'incertitudes de mesure d'une part, et d'autre part la dissolution de l'α-D-glucopyranose dans le solution prend plusieurs minutes, ce qui introduit une nouvelle incertitude sur l'instant initial de la réaction.

Corrigés des exercices du chapitre 11

11.1 Bromation et stéréosélectivité

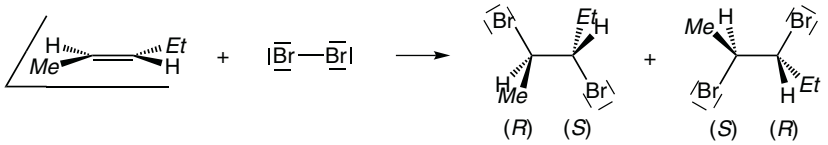
1. Cas classique. La réaction d'addition du dibrome sur un alcène possède une stéréosélectivité de type *anti*.

1.a. (*Z*)-pent-2-ène :



Les produits obtenus forment un couple d'énantiomères.

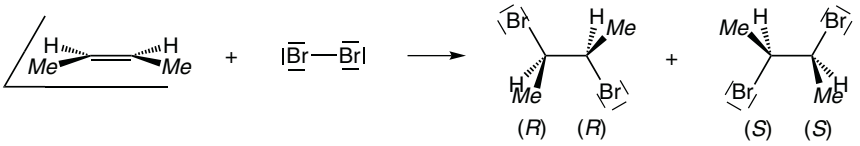
1.b. (*E*)-pent-2-ène :



Les produits obtenus forment un couple d'énantiomères. Ils sont diastéréomères par rapport à A et B.

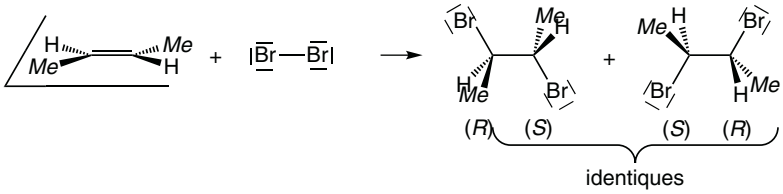
2. Cas dégénéré

2.a. (*Z*)-but-2-ène :



Les produits obtenus forment un couple d'énantiomères.

2.b. (*E*)-but-2-ène :

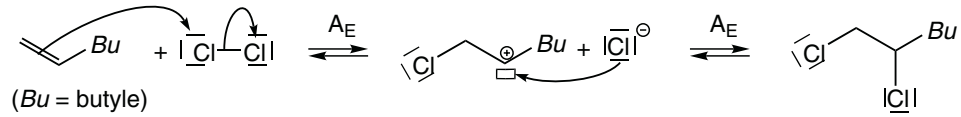


Cette fois-ci, le produit obtenu est achiral. C'est le composé *méso*. Il est diastéréomère des produits E et F.

11.2 Choix du solvant lors d'une addition électrophile

1. Mécanisme de la réaction avec le dichlore

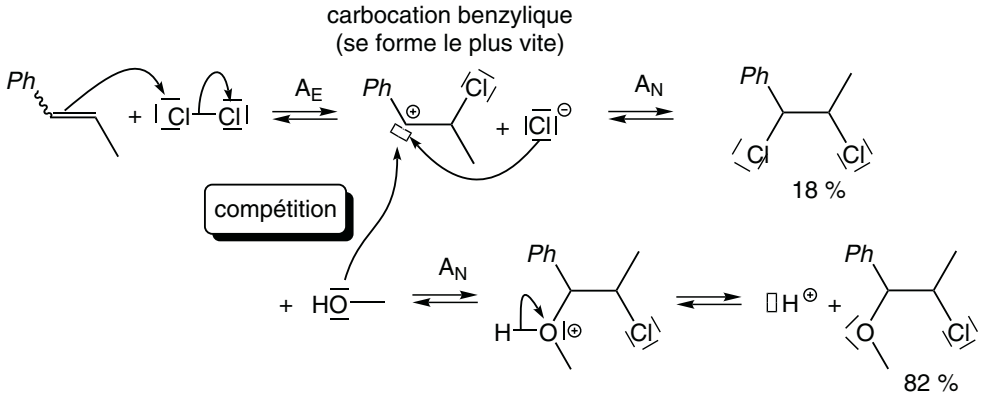
Le mécanisme est présenté ci-dessous. On peut aussi envisager un mécanisme passant par un ion chloronium ponté. En milieu apolaire, le passage par l'ion ponté est le processus le plus favorable (celui qui requiert le moins d'énergie).



2. Intervention du solvant

Le carbocation qui se forme le plus vite (carbocation benzylique) peut subir l'addition nucléophile soit de l'ion chlorure, soit du méthanol.

Le mécanisme est présenté ci-dessous.

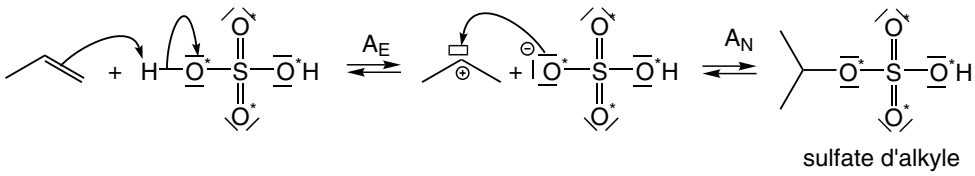


La stéréochimie des produits devrait permettre de distinguer les deux mécanismes proposés. En l'absence de stéréosélectivité lors de la transformation, il est raisonnable de supposer que le mécanisme implique un intermédiaire carbocationqiue.

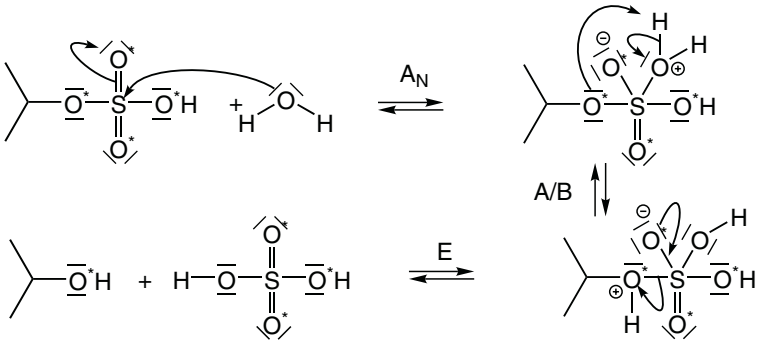
L'existence d'une stéréosélectivté de type *anti* permet de conclure au passage par un ion ponté.

11.3 Formation d'un sulfate d'alkyle

1. La réaction commence par l'addition électrophile d'un proton. Le seul nucléophile présent en solution est l'ion hydrogénosulfate $^{-}O^{*} - SO_3^{*}H$, qui s'addition sur le carbocation formé.



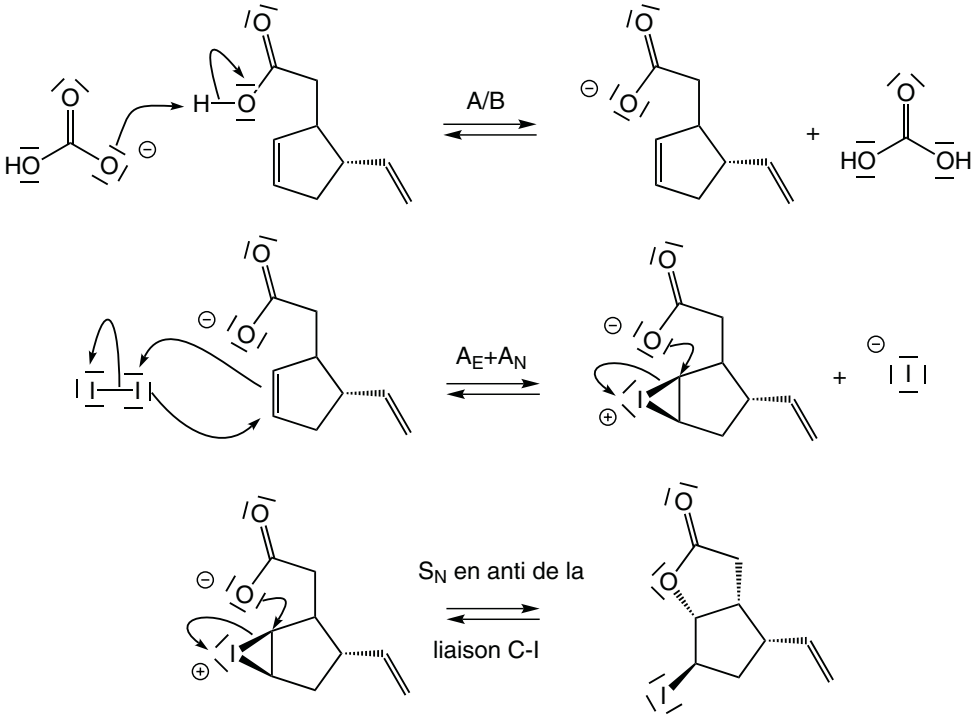
Le sulfate d'alkyle subit ensuite une addition nucléophile-élimination, réaction du même type que celle vue lors de l'utilisation de groupe tosylate avec les alcools.



11.4 Iodolactonisation

1. Dans un premier temps, le diiode se comporte comme le dibrome, et forme un ion iodonium ponté ; puis il y a substitution nucléophile.

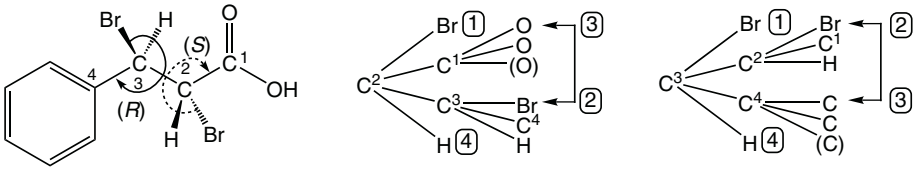
Le nucléophile le plus proche est l'ion carboxylate, formé grâce à la présence d'ion hydrogénocarbonate (base faible). Le mécanisme étant bimoléculaire, il y a une inversion (analogue à l'inversion de WALDEN), permettant de justifier ainsi la stéréochimie.



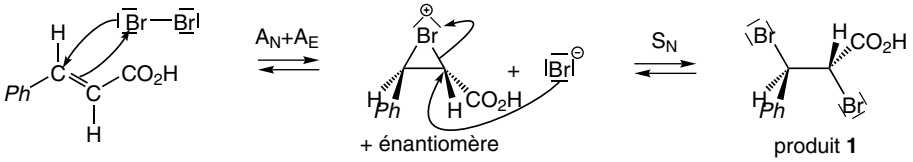
11.5 Le jasmin synthétique

1. Première étape : addition du dibrome

1.a. Les groupes sont classés suivant les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG. Pour l'atome de carbone C^3 la séquence $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ est dans le sens des aiguilles d'une montre, donc le carbone est de descripteur stéréochimique (R). Pour l'atome de carbone C^3 la séquence $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ est dans le sens des aiguilles d'une montre, mais le groupe le moins prioritaire est vu en avant, donc le carbone est de descripteur stéréochimique (S).

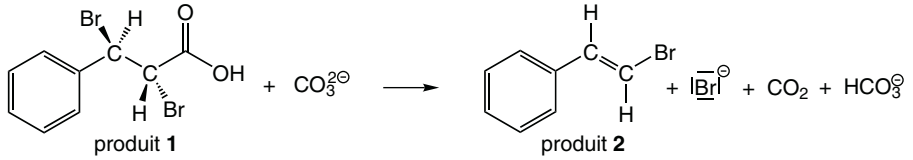


1.b. La réaction est une addition de stéréosélectivité *anti*. On peut donc exclure le passage par un carbocation qui conduirait à la formation des quatre stéréoisomères de configuration.

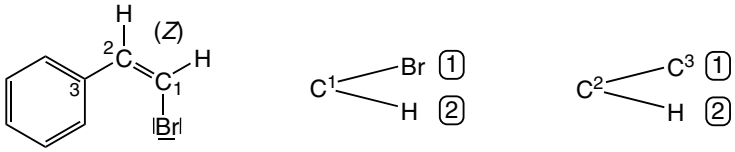


2. Seconde étape : élimination

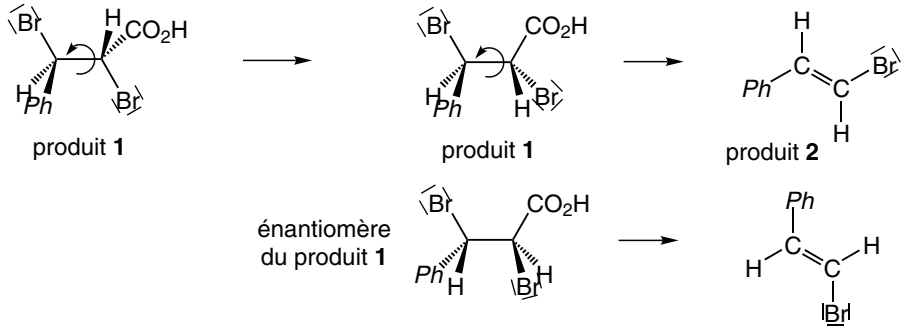
2.a. Le gaz qui se forme est du dioxyde de carbone CO_2.



2.b. Le stéréoisomère non odorant est de descripteur stéréochimique (Z).



2.c. Le produit **1** ne conduit qu'à un seul stéréoisomère (le (E)). Il est donc très probable que la réaction d'élimination est stéréospécifique (cette stéréospécificité ne peut être prouvée que si la même réaction conduite sur un diastéréoisomère de **1** conduit à un produit stéréoisomère (le (Z)). Le résultat stéréochimique suggère que la réaction d'élimination se produit lorsque les groupes à éliminer sont en position *anti*périplanaire. L'énantiomère du produit **1** en conformation *anti*périplanaire conduit à la formation du même produit **2**. Il est donc inutile de séparer les stéréoisomères pour obtenir le produit **2** stéréochimiquement pur.


Br
H
CO2H
H
Ph
Br
produit 1
Br
CO2H
H
Ph
H
Br
produit 1
H
C
Ph
C
Br
H
produit 2
énantiomère
du produit 1
Br
CO2H
Ph
H
H
Br
Ph
C
H
C
H
Br

Index

activité, 89, 116
activité optique, 339
addition, 353
    électrophile, 357
    nucléophile, 358
affinité
    chimique, 113, 162, 188, 236
        standard, 118
alcène
    cis, 345
    trans, 345
aluminothermie, 209
amorçage, 370
analyse conformationnelle, 325
anode, 233
approximation d'ELLINGHAM, 123
approximation d'ELLINGHAM, 184
atome fantôme, 338
avancement
    de la réaction, 108
    volumique, 108

blende, 205

cémentation, 271, 307
capacité thermique molaire
    à pression constante, 23, 28
    à volume constant, 28
    partielle, 124
carbanions, 374
carbocation, 357, 371
carbone asymétrique, 333
cathode, 233
chaleur latente, 58, 59
changement d'état, 136, 188
chiralité, 332
coefficient
    d'activité, 40, 89
    de compressibilité isotherme, 25
    de diffusion, 290
    de dilatation isobare, 24
    de fugacité, 40
    thermoélastique, 24, 30
composé *méso*, 344
composition d'une phase, 97
conducteur
    ionique, 228
    métallique, 228
conformère, 327
conformation, 325
    éclipsée, 325
    décalée, 326
constante
    d'équilibre, 115, 239
        standard, 118
    d'AVOGADRO, 15
    de FARADAY, 229
    de HENRY, 87, 96
constituants chimiquement indépendants, 158
continuité du potentiel, 252, 262
contrôle cinétique, 358
contre-électrode, 287
convection, 289
convention
    de frontière, 245
    de tracé, 245
    de travail, 245
corrosion, 281
    humide, 281
    sèche, 281
couche de NERNST, 290
courant

anodique, 288
cathodique, 289
d'oxydation limite, 288
de réduction limite, 288
limite, 289
courbe intensité-potentiel, 286
covolume, 42
création d'entropie, 7, 112
cristal liquide, 53
nématique, 53
smectique, 53

déplacement d'équilibre, 162, 170
déviation
négative, 87
positive, 86
demi-pile, 232
densité de courant, 286
descripteur stéréochimique, 334
diagramme
$E-pL$, 266
$E-$pH
de l'eau, 245
du cuivre, 260
du fer, 248
du zinc, 255
(T, p), 62
(V_m, p), 64
d'ELLINGHAM, 207
d'ELLINGHAM, 187, 197
de situation, 248, 257, 261, 267
potentiel-pH, 244
diastéréoisomérie, 342
diffusion, 289
diffusion-convection, 290
dismutation, 191
domaine de stabilité de l'eau, 247

ébullition, 62
échelle
des concentrations, 97, 98
des fractions molaires, 98
des molalités, 97, 99
élaboration du zinc, 205
électrode, 228, 232
auxiliaire, 287
de première espèce, 228
de référence, 287
de travail, 287
électrolyse, 307
énantiomère, 332
énergie
cinétique de rotation, 31
de GIBBS, 10
de HELMHOLTZ, 10
de liaison, 134
de liaison moyenne, 135
de vibration, 31
interne, 10
libre, 10, 12
enthalpie, 10, 12
de changement de phase, 59
de mélange, 90
de réaction, 110
libre, 10, 13, 161
libre de réaction électrochimique, 231
libre standard d'oxydoréduction, 238
libre standard de réaction, 118
standard de réaction, 120, 132, 133
entropie
d'échange, 7
de mélange, 91
de réaction, 110
molaire, 22
molaire absolue, 26, 36
standard de réaction, 122, 130
équation
de NERNST, 233
équilibre
de phase, 54, 80
incomplet, 113
monovariant, 58
étape
d'amorçage, 374
d'initiation, 370
de propagation, 370, 375
de terminaison, 370, 376
état
d'équilibre, 6
de référence, 97

évolution
d'un système, 54
de systèmes, 11
excès énantiomérique, 341

flottation, 270, 305
fluide supercritique, 65
fonction
d'état, 3
homogène, 71
force
électromotrice, 10, 232, 233
généralisée, 6
formule
développée, 321
semi-développée, 321, 322
formule d'EYRING, 328
fugacité, 40, 84, 116

gaz
parfait, 38
réel, 39
grandeur
conjuguée, 5
de réaction, 110, 128
extensive, 3
intensive, 3
molaire, 16
molaire partielle, 71, 73
standard de formation, 133
standard de réaction, 121, 184

haut-fourneau, 205
hydratation des alcènes, 364
hydrohalogénation, 355
hydrométallurgie, 270
hyperconjugaison, 363

influence
de la dilution, 165
de la pression, 165
de la température, 163
interaction butane gauche, 329
introduction d'un constituant
actif, 167
inerte, 166

ion bromonium, 368
irréversibilité, 113
isothermes d'ANDREWS, 64

jonctions
électriques, 231
électrochimiques, 231

liaison hydrogène, 93
lixiviation, 306
loi
de HENRY, 170
de FICK, 290
de HENRY, 87, 96
de HESS, 133, 238
de RAOULT, 86, 88, 93, 95
de modération de LE CHÂTELIER, 164

médiamutation, 191
mélange
de gaz réels, 84
gazeux parfait, 82
idéal, 85
réel, 89
mélange racémique, 341
migration, 290
molalité, 97
monomère, 372
montage à trois électrodes, 286

nombres stœchiométriques
algébriques, 108
arithmétiques, 107
nomenclature, 352
nucléophile, 358, 374

opérateur de LEWIS, 110, 118
or (obtention), 269
ordre
d'orientation, 52
de position, 52
osmométrie, 101

paroi athermane, 7
partenaire de choc, 372
passivation, 298, 309

phase, 51
pile, 232
    DANIELL, 235
    sans jonction, 233
platine platiné, 296
point
    critique, 65
    triple, 58
polymérisation
    anionique, 374, 376
polymère
    atactique, 373
    irrégulier, 373
    isotactique, 373
    régulier, 372
    syndiotactique, 374
polymères, 372
pont salin, 233
postulat de HAMMOND, 359
potentiel
    électrochimique, 228, 230
    chimique, 18, 38, 56, 77, 88, 115, 158, 234
    chimique d'un constituant d'un mélange, 76, 85
    chimique d'un gaz, 82
    d'oxydoréduction, 232
    de GALVANI, 228
    de NERNST, 228
    de diffusion, 229
    de jonction, 229
    de jonction liquide, 234
    mixte, 299
potentiostat, 287
pouvoir rotatoire, 339
pouvoir rotatoire spécifique, 340
premier principe, 4
pression, 2
    cinétique, 3
    critique, 65
    de corrosion, 186
principe
    de NERNST, 26
    zéro, 3
procédé
    MOND, 179
    WACKER, 144
projection de NEWMAN, 323
propagation, 371
protection
    anodique, 299
    cathodique, 298
    contre la corrosion, 297
    d'un métal, 297
    par anode sacrificielle, 299

quantité de matière, 2, 15
quotient de réaction, 118

réaction
    athermique, 120
    de BOUDOUARD, 191, 203
    de formation, 132
    endothermique, 120
    exothermique, 120
référence
    corps pur, 98
    infiniment diluée, 98
régiosélectivité, 354
règle
    de CAHN, INGOLD et PRELOG, 334
    de GIBBS, 158, 186
    de MARKOVNIKOV, 360, 364, 370
relation
    de MAYER, 30
    de CLAPEYRON, 24
    de CLAUSIUS-CLAPEYRON, 59
    de GIBBS-DUHEM, 74, 90, 94
    de GIBBS-HELMHOLTZ, 26, 80, 120, 122
    de KIRCHHOFF, 124, 137
    de MAYER, 29
    de VAN'T HOFF, 120, 164
représentation
    de CRAM, 323
    de LEWIS, 321
    topologique, 322
rouille, 298
rupture d'équilibre chimique, 162
rupture homolytique, 370

second principe, 6, 112

soluté, 93, 116
solution, 93
solvant, 93, 117
stéréochimie
    de configuration, 331
    de conformation, 324
stéréosélectivité, 372
stœchiométrie d'une réaction, 107
surtension, 292
    anodique, 292
    cathodique, 292
système, 1
    fermé, 1
    hétérogène, 161
    homogène, 160
    isolé, 1, 13
    ouvert, 2, 18

tacticité, 373
température, 2, 3
    critique, 59, 65
    d'inversion, 195
    de DEBYE, 35
théorème
    d'équipartition de l'énergie, 31
    d'EULER, 72
    de SCHWARZ, 21, 78, 79
transfert
    électrique, 2
    électromagnétique, 2
    de matière, 54, 80, 158, 292
    mécanique, 1, 5
    thermique, 1, 5
transformée de BOUDOUARD, 204
transformation
    irréversible, 9
    quasi-statique, 7
    réversible, 7
translation, 31
travail électrique, 10
troisième principe, 26

union de sous-systèmes, 4
univers, 1

variété allotropique, 53
variable
    canonique, 17
    conjuguée, 18
    d'état, 2, 16
    de DE DONDER, 108
    de GIBBS, 72, 109
    naturelle, 17
variance, 157, 186
volume
    de mélange, 91
    de mélange molaire, 74
    molaire, 22
    molaire partiel, 74

wurtzite, 205

J'INTÈGRE

j'intègre

sous la direction de Bruno Fosset
Jean-Bernard Baudin
Frédéric Lahitète
Valéry Prévost

CHIMIE TOUT-EN-UN PSI-PSI*

Cours et exercices corrigés

Cet ouvrage couvre en un seul volume la totalité des programmes de chimie de la filière PSI-PSI*. Il est conçu pour les élèves qui souhaitent avoir une vision globale du cours dans le strict respect des programmes.

Le cours construit les notions essentielles de façon progressive et rationnelle. Il est illustré par des exercices d'application résolus et des encadrés qui permettent à l'étudiant de faire le lien entre les connaissances qu'il acquiert et des phénomènes de la vie courante ou de la recherche actuelle.

De nombreux exercices et problèmes (compilation de concours récents) complètent le cours, ce qui permet aux futurs candidats de se rendre compte des attentes des examinateurs. Les corrigés détaillés des exercices et des problèmes sont rassemblés dans la seconde partie du livre.

JEAN-BERNARD BAUDIN
est sous-directeur du département de Chimie de l'École Normale Supérieure de la rue d'Ulm à Paris.

BRUNO FOSSET
est professeur en MP au lycée Henri IV à Paris.

FRÉDÉRIC LAHITÈTE
est professeur en PC au lycée Louis Barthou à Pau.

VALÉRY PRÉVOST
est professeur en BCPST au lycée Hoch à Versailles.

Série Chimie Tout-en-un

1re année	2e année
Chimie MPSI-PTSI	Chimie MP-PT
Chimie PCSI	Chimie PC-PC*
	Chimie PSI-PSI*

MATHÉMATIQUES
PHYSIQUE
CHIMIE
SCIENCES DE LA VIE
SCIENCES DE LA TERRE

ISBN 978-2-10-053789-1

www.dunod.com

DUNOD