Chimie II — Fiches de révision (A5)

Thermodynamique appliquée : potentiel chimique, équilibres chimiques, oxydoréduction, équilibres physiques

---

Fiche 1 — G = H − TS : le critère d'évolution

$$G = H - TS \qquad \Delta G_\sigma = -T\,\Delta S_{\text{univ}}$$

Ce que ça dit. À T et P fixés, sans travail autre que les forces de pression, le signe de ΔG remplace le second principe : **ΔG < 0** → transformation spontanée (irréversible) ; **ΔG = 0** → équilibre (réversible) ; **ΔG > 0** → impossible dans ce sens. G est une « fonction potentiel » : le système glisse vers le minimum de G.

Quand l'utiliser. Décider du sens d'évolution de n'importe quel système (chimique ou physique) à T, P constantes.

Mini-exemple. Estérification $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$: le mélange évolue jusqu'au minimum de G, à ξ_éq (il reste 1/3 mol de chaque réactif, 2/3 mol de chaque produit si on part de 1 mol + 1 mol).

Pièges. Le critère ne dit rien sur la *vitesse* (H_2 + O_2 est un équilibre instable : rien ne se passe sans catalyseur). Signe de ΔG_σ opposé à celui de ΔS_univ.

Fiche 2 — Le potentiel chimique μ

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

Ce que ça dit. μ_i (en J·mol^{-1}) est la variation de G quand on ajoute 1 mole du constituant *i* à T, P et quantités des autres constantes. C'est l'« énergie chimique » d'un constituant : un constituant migre du milieu où son μ est **élevé** vers celui où il est **faible**, jusqu'à égalité.

Quand l'utiliser. Prévoir le sens d'un transfert entre phases ou d'une réaction : elle va des réactifs (μ élevé) vers les produits (μ faible) ; réaction directe si ν$_1$μ_A1 + ν$_2$μ_A2 > ν₃μ_A3 + ν₄μ_A4.

Mini-exemple. Sel dans l'eau salée vs cellules animales : μ(eau) est plus élevé dans les cellules → l'eau en sort (dessiccation de la viande) ; μ(sel) est plus élevé dans la saumure → le sel entre.

Pièges. μ dépend de T, P **et de la composition** (contrairement à $\bar{G}$ d'un corps pur). μ est relatif : seul un écart à un état de référence est mesurable.

Fiche 3 — μ = μ° + RT ln a

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

Ce que ça dit. Le potentiel chimique = potentiel de l'**état de référence** μ°(T) + un terme RT ln a_i qui mesure l'écart entre l'état réel et ce référentiel. L'**activité** a_i est sans unité (rapport de grandeurs de même unité) ; vaut 1 à l'état de référence.

Quand l'utiliser. C'est la base de tout le cours : on écrit toujours μ sous cette forme avant de l'injecter dans ΔrG, K°, Nernst, Raoult…

Mini-exemple. Gaz parfait : a_i = P_i/P° ; pour NH_3 à P = 10 bar : μ = μ° + RT ln(10) = μ° + 5,7 kJ·mol^{-1} à 298 K.

Pièges. μ° dépend de la convention choisie (voir fiche 4) **et** de T, mais pas de P ni de la composition. Bien distinguer μ (conditions réelles) et μ° (référence).

Fiche 4 — Les activités : quel état de référence ?

$a_i = \dfrac{P_i}{P^\circ}$ (gaz) $\qquad a_i = 1$ (corps pur) $\qquad a_i = x_i$ (mélange idéal) $\qquad a_i = \dfrac{C}{C}$

Ce que ça dit. Quatre cas, quatre conventions :

Système	Référence	Activité	μ
Gaz parfait	gaz pur à P° = 1 bar	P_i/P°	μ° + RT ln(P_i/P°)
Liquide/solide **pur**	corps pur	1	μ = μ°(T)
Mélange liquide **idéal**	liquide pur (x_i = 1)	x_i	μ° + RT ln x_i
Solvant (solution diluée)	solvant pur	1	μ = μ°(T)
Soluté dilué	C° = 1 mol·L^{-1}	C_i/C°	μ° + RT ln(C_i/C°)

Quand l'utiliser. À chaque fois qu'on écrit Q ou K° : remplacer chaque a_i par la bonne expression selon l'état physique (solide pur et solvant disparaissent des expressions !).

Mini-exemple. $CaO(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$: K° = 1/(P_C02/P°) — les solides ont a = 1.

Pièges. Oublier la division par P° ou C° (les logarithmes exigent des rapports sans unité). Un solide/liquide pur ajouté en excès ne déplace **pas** l'équilibre (a = 1 avant et après).

Fiche 5 — Équilibre entre deux phases : $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} \qquad \text{et } dG = (\mu_{i,\alpha} - \mu_{i,\beta})\, dn_{i,\beta}$$

Ce que ça dit. Un constituant passe de α vers β tant que μ_{i,α} > μ_{i,β} ; à l'équilibre, son potentiel chimique est le **même dans chaque phase** (comme un niveau d'eau qui s'égalise). Analogie : chaleur $T_2 \to T_1$, charge $+V \to -V$.

Quand l'utiliser. Évaporation, dissolution, partage entre deux solvants, ébullition d'un mélange (conditions d'équilibre L-V).

Mini-exemple. Séchage du linge : μ(H_2O vapeur) = μ° + RT ln(P_eau/P°) < μ(H_2O liquide) = μ°_L si l'air est sec (P_eau < P*_eau) → l'eau s'évapore. À l'équilibre : P_eau = P*_eau.

Pièges. L'égalité porte sur **chaque** constituant séparément (2 équations pour un binaire, pas une seule).

Fiche 6 — Avancement ξ et enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_j \nu_{B_j}\mu_{B_j} - \sum_i \nu_{A_i}\mu_{A_i}$$

Ce que ça dit. dξ = −dn_réactif/ν_réactif = +dn_produit/ν_produit normalise l'avancement (en mol de réaction). ΔrG (J·mol^{-1} de réaction) est la pente de la courbe G(ξ) : **ΔrG < 0** → sens direct (dξ > 0), **ΔrG > 0** → sens indirect, **ΔrG = 0** → sommet de G, équilibre.

Quand l'utiliser. Pour trouver le sens d'évolution et la composition d'équilibre (tableau d'avancement). Liens utiles : rendement r = n_j(éq)/n_j(totale), taux d'avancement τ = ξ_éq/ξ_max, tous ∈ [0, 1].

Mini-exemple. Estérification partant de 1 mol + 1 mol : ξ_max = 1 mol, ξ_éq = 2/3 mol → τ = r = 2/3.

Pièges. ΔrG dépend de ξ (des activités du mélange) — ce n'est **pas** ΔrG°. Le mol^{-1} = « par mole d'avancement ».

Fiche 7 — Le quotient de réaction Q

$$Q = \frac{\prod_j a_{B_j}^{\nu_{B_j}}}{\prod_i a_{A_i}^{\nu_{A_i}}}$$ (produits au numérateur, réactifs au dénominateur)

Ce que ça dit. Q est la « photo instantanée » du système : les activités actuelles élevées à leurs coefficients stœchiométriques. Il varie au cours de la réaction ; K° est sa valeur unique à l'équilibre.

Quand l'utiliser. Calculer l'état du système à un instant donné pour juger de l'évolution (fiche 8), ou à l'équilibre (où Q = K°) pour remonter aux concentrations.

Mini-exemple. $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$: `Q = (P_PCl3/P°)(P_Cl2/P°)/`

Pièges. Accord obligatoire entre le sens d'écriture de la réaction et celui de Q (inverser la réaction → Q devient 1/Q). Les solides purs et le solvant ne figurent pas (a = 1). Introduire les activités **avec** P° ou C°, pas des pressions nues.

Fiche 8 — ΔrG = ΔrG° + RT ln Q

$$\Delta_r G_{T,P} = \Delta_r G^\circ_T + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$$

Ce que ça dit. ΔrG = « valeur standard » + correcteur de l'état réel du mélange. Sous la forme RT ln(Q/K°), tout tient en une règle : **Q < K°** → évolution sens direct ; **Q > K°** → sens indirect ; **Q = K°** → équilibre. Le système cherche toujours à faire croître Q jusqu'à K°.

Quand l'utiliser. Question type « dans quel sens la réaction va-t-elle se produire ? », après ajout/variation de quantités, de P ou de T.

Mini-exemple. Estérification (K° = 2,25) : après ajout de 1 mol d'ester, Q = 6 > 2,25 → l'équilibre se déplace en sens indirect (jusqu'à Q = 2,25 à nouveau).

Pièges. Ne jamais confondre ΔrG° (constant à T donné, référence) et ΔrG (dépend de Q). ΔrG° > 0 n'interdit pas la réaction dans certaines conditions (si Q < K°, or K° < 1).

Fiche 9 — La constante d'équilibre K°

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K^\circ_T \qquad K^\circ_T = e^{-\Delta_r G^\circ_T/RT} = \prod_j (a_{B_j})_{\text{éq}}^{\nu_{B_j}} \Big/ \prod_i (a_{A_i})_{\text{éq}}^{\nu_{A_i}}$$

Ce que ça dit. K° est la valeur de Q **à l'équilibre** (loi d'action des masse, Guldberg & Waage). Il ne dépend **que de T** et de la façon d'écrire la réaction (doubler les coefficients → K° devient (K°)²). Sans unité. K° ≫ 1 : réaction quasi totale ; K° > 10^4 : considérée comme totale.

Quand l'utiliser. Relier données thermodynamiques (ΔrG°, puis ΔrH°/ΔrS°) et composition d'équilibre ; comparer à Q.

Mini-exemple. Pile Daniell Cu^{2+} + Zn ⇌ Cu + Zn^{2+} : ΔrG° = −212,3 kJ·mol^{-1} → K° = exp(212300/(8,314×298)) = 1,63 × 10^{37} ≫ 1 : réaction totale.

Pièges. K° est calculé avec les activités **à l'équilibre** (Q, lui, à n'importe quel instant). ΔrG° = −RT ln K° ≠ 0 même si ΔrG(éq) = 0.

Fiche 10 — ΔrG° = ΔrH° − TΔrS° et K°(T) (hypothèse d'Ellingham)

$$\ln K^\circ(T) = \frac{-\Delta_r G^\circ_T}{RT} = \frac{-\Delta_r H^\circ_{298}}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ_{298}}{R}$$

Ce que ça dit. ΔrG° = ΔrH° − TΔrS° se calcule avec les tables (loi de Hess : ΔrH° = ΣνΔfH°(produits) − ΣνΔfH°(réactifs), idem pour S°). L'**hypothèse d'Ellingham** (ΔrH° et ΔrS° indépendants de T) donne directement ln K° en fonction de 1/T : une droite.

Quand l'utiliser. Calculer K° à une température quelconque à partir des données à 298 K ; trouver la T qui inverse le sens d'une réaction (quand ΔrG° change de signe).

Mini-exemple. Synthèse de NH_3 : ΔrH° < 0, ΔrS° < 0 → K° diminue quand T augmente ; au-dessus de T ≈ 685 K, ΔrG° > 0 et la réaction s'inverse.

Pièges. T en **kelvin**. Ne pas oublier Σν… produits − Σν… réactifs (ν positifs de part et d'autre). ΔrH° et ΔrS° se lisent à 298 K : l'hypothèse d'Ellingham est une approximation.

Fiche 11 — Loi de van’t Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \qquad \text{(même signe que } \Delta_r H^\circ\text{)}$$

Ce que ça dit. La pente de ln K° en fonction de 1/T vaut −ΔrH°/R. Si la réaction est **endothermique** (ΔrH° > 0), K° croît avec T ; si elle est **exothermique**, K° décroît avec T. C’est la version quantitative de « chauffer déplace l’équilibre vers le sens endothermique ».

Quand l’utiliser. Décrire l’évolution de K° avec T, comparer K° à deux températures, justifier un choix de T industriel.

Mini-exemple. Décomposition du méthane $CH_4(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + C(s)$ (ΔrH° > 0) : chauffer déplace l’équilibre vers la droite.

Pièges. van’t Hoff = influence de T sur **K°** ; l’influence de T sur le système suit Le Chatelier. ΔrH° > 0 ⇒ d ln K°/dT > 0, sans exception.

Fiche 12 — Principe de Le Chatelier

Perturber un équilibre $\Rightarrow$ il se déplace pour s'y **opposer partiellement**

Ce que ça dit. Un seul facteur intensif modifié (T, P, activité) provoque le déplacement qui, s'il avait lieu seul, contrecarrerait ce facteur : - **T ↑** → sens endothermique (T ↓) ; **T ↓** → sens exothermique ; - **P ↑** (diminution de volume) → sens qui **diminue n_gaz** ; P ↓ → sens qui augmente n_gaz ; - **activité ↑** d'un constituant → l'équilibre le consomme.

Quand l'utiliser. Toute question « que se passe-t-il si… » sans calcul. En pratique : on rend $Q \neq K°$ et le système rétablit $Q = K°$.

Mini-exemple. $CH_4(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + C(s)$: T ↑ → direct ; P ↑ par compression → indirect (1 mol gaz → 2 mol gaz) ; ajout de CH_4 à V constant → direct ; ajout de C(s) → rien (a = 1) ; gaz inerte à P constante → direct (dilution) ; à V constant → rien.

Pièges. « Pression » = somme des P_partielles **des réactifs et produits** (pas les gaz inertes). Ajouter un solide/liquide pur ne déplace pas l'équilibre.

Fiche 13 — Équilibres multiples : la méthode en 3 étapes

① réactions ② relations (masse, électroneutralité, constantes) ③ résolutio

Ce que ça dit. Pour définir l'état d'équilibre il faut T, P et toutes les activités. Méthode : 1. **Inventaire des réactions** : toutes les réactions, **y compris l'autoprotolyse de l'eau** (tout milieu aqueux est un équilibre multiple) ; compter les inconnues. 2. **Inventaire des relations** : conservation de la matière (tableaux d'avancement), électroneutralité (Σ charges+ = Σ charges− en activités), chaque constante K° à T. 3. **Résolution** : simplifier (négliger une espèce mineure), résoudre, vérifier.

Quand l'utiliser. Systèmes à $\geq$ 2 équilibres simultanés : acide faible + eau, sel + eau, complexation + dissolution…

Mini-exemple. $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$: inconnues x (dissociation acide) et y (eau) ; $K_a = x(x+y)/(C_{init} - x)$, $K_e = (x+y)y$. Si $y \ll x$: $K_a \approx x^2/(C_{init} - x)$.

Pièges. Oublier l'eau (Ke) en milieu aqueux ; oublier l'électroneutralité ; résoudre sans vérifier les hypothèses de simplification a posteriori.

Fiche 14 — L'autoprotolyse de l'eau : Ke et pH

$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$ $\qquad K_e = \dfrac{[H_3O^+][HO^-]}{(C^\circ)^2} = 10^{-14}\,(25\,^\circ C)$ $\qquad pH = -$

Ce que ça dit. L'eau se dissocie très peu et toujours : le produit $[H_3O^+][HO^-]$ est figé à 10^{-14} (à 25 °C). Tout apport de H_3O^+ fait chuter $[HO^-]$ et inversement. Eau pure : $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M → pH = 7 (neutre). pH < 7 : acide ; pH > 7 : basique.

Quand l'utiliser. Dans **tous** les calculs en milieu aqueux (passer de $[H_3O^+]$ à $[HO^-]$, trouver le pH d'une base, vérifier une hypothèse de simplification).

Mini-exemple. $[H_3O^+] = 10^{-3}$ M → $[HO^-] = 10^{-11}$ M, pH = 3.

Pièges. Ke = 10^{-14} est valable à 25 °C seulement (il dépend de T comme toute constante). Le pH = −log a_{H3O+} ; oublier de diviser par C° rend le log non défini (unités).

Fiche 15 — Constante d'acidité Ka et pKa

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]\,C^\circ} \qquad pK_a = -\log K_a$$

Ce que ça dit. Ka mesure la tendance d'un acide à céder son proton (eau = base). Plus Ka est grand (pKa petit), plus l'acide est **fort**. Acides forts (HCl, HNO_3) : totalement dissociés ; acides faibles : équilibre. Couples acido-basiques : (AH/A^-), l'eau est ampholyte (H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^-).

Quand l'utiliser. Calculer le pH d'un acide faible, comparer des acides, prédire la réaction acide-base la plus probable (règle du γ : la réaction va de l'acide le plus fort vers le couple au pKa le plus élevé ; K° > 10^4 ⇒ réaction totale).

Mini-exemple. HNO_2/NO_2^- : pKa = 3,3. Avec $HCOO^-$ (acide conjugué pKa = 3,8) : la réaction $HNO_2 + HCOO^- \rightleftharpoons NO_2^- + HCOOH$ a K° = 10^(3,8−3,3) = 3,16.

Pièges. pKa grand = acide faible (échelle inversée !). Ka concerne toujours un **couple**, pas une molécule seule.

Fiche 16 — Domaines de prépondérance : pKa − pH

$$\mathrm{p}K_a - \mathrm{pH} = \log \frac{[\mathrm{AH}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{A}^-]_{\text{éq}}}$$

Ce que ça dit. C'est Ka mis sous forme logarithmique. Règle simple : **pH < pKa − 1** → la forme acide AH domine (×10 au moins) ; **pH > pKa + 1** → la base conjuguée A^- domine ; pH ≈ pKa → les deux à parts égales (solution tampon). C'est la base du **diagramme de prédominance** (fractions en fonction du pH, deux domaines séparés à pH = pKa).

Quand l'utiliser. Savoir quelle espèce domine à un pH donné ; comprendre un titrage (à mi-titrage pH = pKa) ; définir un tampon (mélange AH/A^-).

Mini-exemple. Acide nitreux (pKa = 3,3) à pH = 2,1 : log([AH]/[A^-]) = 1,2 → [AH]/[A^-] ≈ 19,5 : l'acide domine nettement.

Pièges. Confondre « pH = pKa » (rapport 1) avec « tout est dissocié ». Les bornes ±1 correspondent à un facteur 10, pas à une frontière absolue.

Fiche 17 — Coefficient de dissociation d'un acide faible

$$\alpha = \frac{n_{\text{dissociées}}}{n_{\text{initiales}}} \qquad K_a = \frac{C_0\,\alpha^2}{(1-\alpha)\,C^\circ} \quad \left(\text{soit } K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} \text{ avec } x = [\mathrm{H_3O^+}]\right.$$

Ce que ça dit. $\alpha \in [0, 1]$ est la fraction d'acide dissociée à l'équilibre. Avec $x = C_0\alpha$ (négliger la dissociation de l'eau : $y \ll x$), la conservation de la matière donne $[AH] = C_0 - x$ et $K_a = x^2/(C_0 - x)$. Tendance : α **augmente quand C_0 diminue** (loi d'Ostwald).

Quand l'utiliser. Calculer le pH et le taux de dissociation d'un acide faible (ou d'une base faible, transposition avec Kb).

Mini-exemple. Acide monochloroacétique ($K_a = 1{,}4 \times 10^{-3}$), $C_0 = 10^{-2}$ M : $x^2 + 1{,}4\times10^{-3}x - 1{,}4\times10^{-5} = 0 \rightarrow x = 3{,}1\times10^{-3}$ M, soit **α = 31,1 %** et **pH = 2,51**. À $C_0 = 1$ M : $\alpha = 3{,}67$ %, pH = 1,44 ; à $C_0 = 10^{-4}$ M : $\alpha = 93{,}7$ %, pH = 4,03.

Pièges. Négliger $(C_0 - x) \approx C_0$ est interdit si $\alpha > 5$ % — résoudre le second degré. Comparer toujours avec l'hypothèse $y \ll x$ a posteriori.

Fiche 18 — Produit de solubilité Ks, solubilité et précipitation

$$A_xB_y(s) \rightleftharpoons x\,A^{y+} + y\,B^{x-} \qquad K_s = \frac{[A^{y+}]_{éq}^{x}\,[B^{x-}]_{éq}^{y}}{(C^\circ)^{x+y}}$$

Ce que ça dit. Ks quantifie la dissolution d'un sel peu soluble (le solide a a = 1). Si s = solubilité (mol·L^{-1}) : [A] = xs, [B] = ys, donc Ks = x^x y^y s^(x+y) — ex. $Fe(OH)_2$: **Ks = 4s³** ; $Fe(OH)_3$: **Ks = 27s⁴**. Soluble si s > 10 g·L^{-1} ; insoluble si s < 1 g·L^{-1}.

Quand l'utiliser. Calculer s à partir de Ks (et inversement) ; **pH de début de précipitation** : on écrit Ks avec [B^{x-}] lié à [H_3O^+] par Ke, puis on trouve le pH au-delà duquel Q > Ks ; **effet des ions communs** : un ion déjà présent (ex. Cl^- dans HCl) fait précipiter plus tôt / dissoudre moins (Le Chatelier).

Mini-exemple. $Cu(OH)_2$ (s = 9,75 × 10^{-6} g·L^{-1}, soit ≈ 10^{-7} M) : Ks = 4s³ ≈ 5,8 × 10^{-21}. Dans $CuSO_4$ 10^{-3} M additionné de soude, la précipitation débute à pH ≈ 5,4.

Pièges. Confondre s (mol·L^{-1}) et Ks (sans unité). Les exposants sont les coefficients stœchiométriques, d'où les facteurs 4 et 27. Un ion commun peut aussi *dissoudre* un précipité par complexation (ex. AgCl + NH_3 → $Ag(NH_3)_2^+$, K_fg = 10⁷).

Fiche 19 — Relation de Nernst

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a^{\nu}_{\text{(côté oxydé)}}}{\prod a^{\nu'}_{\text{(côté réduit)}}} \xrightarrow{25\,^{\circ}\text{C}} E = E^{\circ} + \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[\text{Ox}}{[\text{Red}}$$

Ce que ça dit. Le potentiel d'un couple (mesuré vs ESH, E°(H^+/H_2) = 0 V) décale de (RT/nF) ln Q_demi-réaction : plus la forme oxydée est concentrée (ou le milieu acide), plus E est élevé. Nernst ne s'applique qu'à une pile **qui ne débite pas** (circuit ouvert, voltmètre à forte impédance).

Quand l'utiliser. Potentiel dans les conditions réelles, effets du pH, pile de concentration, prévision du sens de réaction (calculer E_1 et E_2 réels).

Mini-exemple. $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$: `E = E° − (0,0591/6)×14×pH + (0,0591/6) log([Cr2O7²$^{-}$]/[Cr³⁺]²)` — le pH fait chuter fortement E (−0,138 V par unité de pH).

Pièges. Les activités du **côté oxydé** au numérateur (les H^+ y comptent !). Ne pas mettre H_2O (solvant, a = 1). Ln → log : facteur 0,0591 V à 25 °C.

Fiche 20 — ΔrG = −nF·fem

$$\Delta_r G_{T,P} = -nF \times fem = -nF\,(E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}) = -nF(E_2 - E_1) \qquad W$$

Ce que ça dit. Le travail électrique échangé est « l'enthalpie libre de la réaction rédox » : n = moles d'électrons par mole d'avancement, F = 96 500 C·mol^{-1}. **fem > 0** (E_cathode > E_anode) → ΔrG < 0 : pile, réaction spontanée qui fournit du travail. **fem < 0** → il faut forcer (électrolyse). Le travail utile réel est toujours < |ΔrG| (irréversibilités).

Quand l'utiliser. Convertir potentiels en énergies (et inversement), calculer K° : `ΔrG° = −nFE°` et `K° = exp(nFE°/RT)`, soit à 25 °C `log K° = nE°/0,0591`.

Mini-exemple. Pile Daniell (n = 2) : fem = 0,342 − (−0,762) = 1,104 V → ΔrG° = −2 × 96 500 × 1,104 = **−212,3 kJ·mol^{-1}** → K° = 1,63 × 10^{37}.

Pièges. n est celui de la réaction **globale** équilibrée. L'ordre E_cathode − E_anode (et non l'inverse) détermine le signe. fem = tension à vide uniquement.

Fiche 21 — La règle du γ : pile ou électrolyse ?

$$E_1 > E_2 \Rightarrow \text{réaction spontanée : } \mathrm{Ox_1} + \mathrm{Red_2} \longrightarrow \mathrm{Red_1} + \mathrm{Ox_2}$$

Ce que ça dit. Sur une échelle de potentiels (haut = grand E°), on trace un « γ » entre les deux couples : la réaction spontanée va de **l'oxydant du couple au plus grand E°** (en haut du γ) vers le **réducteur du couple au plus petit E°** (en bas). Autrement dit : un oxydant fort « vole » les électrons d'un réducteur fort. Plus les E° sont éloignés, plus K° est grand (réaction totale).

Quand l'utiliser. Prévoir le sens d'une réaction redox sans calcul ; choisir les couples d'une pile ; décider si un procédé est une pile (fournit de l'énergie) ou une électrolyse (à alimenter).

Mini-exemple. Zn (E° = −0,76 V) + Cu^{2+} (E° = +0,34 V) : le γ descend de Cu^{2+} vers Zn → Cu^{2+} + Zn $\longrightarrow$ Cu + Zn^{2+} spontanée. L'inverse exige une tension ≥ fem = 1,10 V.

Pièges. Anode = toujours oxydation, cathode = toujours réduction ; mais les pôles s'échangent : pile → anode (−), cathode (+) ; électrolyseur → anode (+), cathode (−). En conditions non standard, recalculer les E par Nernst.

Fiche 22 — Équation de Clapeyron (intégrée)

$$\ln \frac{P_2^*}{P_1^*} = -\frac{\Delta_{tr} H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Ce que ça dit. La pression de vapeur saturante P*(T) d'un corps pur croît avec T. Dérivée exacte : `dP*/dT = Δ_tr H / (T·ΔV_m)`. Les **3 hypothèses simplificatrices** : ① Δ_tr H° constant entre T_1 et T_2, ② la vapeur est un gaz parfait, ③ V_m(vapeur) ≫ V_m(liquide) (donc ΔV_m ≈ RT/P). On obtient la forme intégrée ci-dessus.

Quand l'utiliser. Calculer P* à une T connue à partir d'une donnée (T_1, P_1*) et de ΔvapH° (ou ΔsubH°) ; estimer une température d'ébullition sous pression réduite ; prévoir l'effet de T sur les diagrammes binaires.

Mini-exemple. Zn : ΔvapH° = 115,5 kJ·mol^{-1} ; la P* du zinc croît vite avec T — à partir de la T d'ébullition à 1 bar (911 °C), on en déduit P* à 1265 K (utile en métallurgie du zinc).

Pièges. T en kelvin dans 1/T. Le signe : $T_2 > T_1 \Longleftrightarrow P_2^* > P_1^*$ (vérifier la cohérence). Ne pas appliquer à un mélange (P* est un concept de corps pur).

Fiche 23 — Loi de Raoult

$$P_A = x_A\,P_A^*(T) \qquad P_B = x_B\,P_B^*(T) \qquad P = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^*$$

Ce que ça dit. Dans une **solution idéale** (interactions A–B = A–A = B–B, ΔH_mélange = 0) en équilibre avec sa vapeur, la pression partielle de chaque constituant = sa pression de vapeur saturante × sa fraction molaire liquide. Démontrée en écrivant μ_liq = μ_vap de chaque constituant. Conséquence : P totale = droite reliant P_A* et P_B* en fonction de x_B (courbe d'ébullition d'un isotherme).

Quand l'utiliser. Construire un diagramme isotherme de solution idéale ; trouver x à partir de P (ou l'inverse) ; référence pour juger les écarts (fiche 27).

Mini-exemple. Mélange idéal à x_B = 0,4 avec P_A* = 60 kPa, P_B* = 30 kPa : P_A = 0,6 × 60 = 36 kPa, P_B = 0,4 × 30 = 12 kPa, P = 48 kPa.

Pièges. Raoult vaut pour le **liquide** (x) et décrit la pression partielle ; elle ne donne pas la composition de la vapeur (→ Dalton). Idéal = mélange de molécules voisines (benzène/toluène) ; sinon c'est la loi de Henry pour le soluté dilué.

Fiche 24 — Loi de Dalton et diagrammes binaires L-V

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{x_B P_B^*}{P} \qquad \text{(vapeur : mélange de gaz parfaits)}$$

Ce que ça dit. La fraction molaire en phase vapeur y_B est le rapport pression partielle / pression totale. Comme P_B* < P (mélange), on a toujours **y_B < x_B côté le plus volatil inversement dit : la vapeur est plus riche que le liquide en constituant le plus volatil**. Diagrammes : à **T fixe** (isotherme), courbe d'ébullition (P vs x) **au-dessus** de la courbe de rosée (P vs y) ; à **P fixe** (isobare), la courbe d'ébullition (T vs x) est **en-dessous** de la courbe de rosée (T vs y). Entre les deux : équilibre L + V (le « fuseau »).

Quand l'utiliser. Lire un diagramme : point M dans le fuseau → phases de compositions x (courbe d'ébullition, point C) et y (courbe de rosée, point D) à la même ordonnée (isotherme = même P, isobare = même T). Construire un isobare à partir d'isothermes.

Mini-exemple. Méthanol/eau à 50 °C : le fuseau s'étend de P*(eau)* à *P*(méthanol) ; toluène/benzène à 100 torr : un liquide z_B = 0,36 bout à 40 °C en émettant une vapeur y_B = 0,61.

Pièges. Ne pas confondre x (liquide), y (vapeur) et z (composition globale du système). Attention au sens des courbes entre isotherme et isobare !

Fiche 25 — Loi de Henry

$$P_B = K_{H,B}\, x_B \qquad (x_B \ll 1)$$

Ce que ça dit. Pour un soluté **très dilué** (x_B → 0), la courbe P_B = f(x_B) devient une droite de pente K_H (constante de Henry, en Pa), **différente** de P_B* (la tangente à Raoult). Autrement dit : le soluté dilué suit Henry, le solvant suit Raoult (a_solvant ≈ 1). K_H est grand pour les gaz peu solubles.

Quand l'utiliser. Calculer la **solubilité d'un gaz** dans l'eau : x_gaz = P_gaz/K_H (avec P_gaz = pression partielle du gaz au-dessus du liquide).

Mini-exemple. O_2 dans l'eau à 25 °C ($K_H = 4{,}4 \times 10^9$ Pa), air : $P(O_2) = 0{,}2$ atm : $x = (0{,}2 \times 101\,325)/(4{,}4 \times 10^9) = 4{,}6 \times 10^{-6}$ → $n(O_2) \approx 2{,}55 \times 10^{-4}$ mol par litre, soit ≈ **8,2 ppm**.

Pièges. K_H ≠ P* (sauf comportement idéal sur toute la gamme). Les unités de K_H sont celles d'une pression — bien vérifier Pa/bar avant le calcul. Henry ne s'applique qu'en dilution.

Fiche 26 — Règle des moments chimiques

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LM}} = \frac{y_B - x_M}{x_M - x_B}$$ M est le barycentre de L et V

Ce que ça dit. Pour un système binaire à deux phases (compositions globale x_M, liquide x_B, vapeur y_B) : les quantités de matière se répartissent comme des bras de levier — M est le barycentre pondéré de L et V par (n_L, n_V). Variante utile : `n_L/n_tot = (y_B − x_M)/(y_B − x_B)`. Version massique identique avec m et w (à utiliser pour la miscibilité partielle et la courbe de démixtion).

Quand l'utiliser. Quantifier les phases dans le fuseau L-V (ou sous la courbe de démixtion) : « combien de moles de liquide et de vapeur à l'équilibre ? ».

Mini-exemple. x_M = 0,50, x_B = 0,30, y_B = 0,70 : n_L/n_V = (0,70 − 0,50)/(0,50 − 0,30) = 1 → moitié liquide, moitié vapeur.

Pièges. Les longueurs se mesurent **sur le diagramme, en compositions** (pas en distance graphique). En début d'ébullition M est confondu avec L (n_V ≈ 0) ; en fin, avec V. Bien choisir n (fractions molaires) ou m (fractions massiques) selon l'axe du diagramme.

Fiche 27 — Écarts à la loi de Raoult et azéotrope

$P_i > x_i P_i^*$ (écart positif) ; $P_i < x_i P_i^*$ (écart négatif) ; azéotrope : y_A

Ce que ça dit. En solution **non idéale**, les interactions A–B différentes de A–A/B–B déforment les droites de Raoult : - **Écart positif** (A–B plus faibles) : chaque constituant est **plus volatil** que prévu → maximum de pression (minimum de T d'ébullition). - **Écart négatif** (A–B plus fortes, ex. liaisons H : chloroforme/acétone) : moins volatil → minimum de pression (maximum de T d'ébullition). - Fort écart : les deux courbes du fuseau se touchent en un **azéotrope** (y = x) : le mélange bout à T constante comme un corps pur → **séparation totale impossible par distillation** (le distillat ou le résidu se bloque à la composition azéotropique).

Quand l'utiliser. Reconnaître un comportement sur un diagramme (fuseau déformé, extremum), expliquer une limite de distillation, proposer une parade (changer P : l'azéotrope eau/éthanol 95 % à 760 torr disparaît sous 90 torr).

Mini-exemple. Eau/éthanol : azéotrope à 95 % d'éthanol (760 torr) → impossible d'obtenir de l'éthanol anhydre par distillation à pression atmosphérique.

Pièges. Confondre **azéotrope** (miscibilité totale, y = x) et **hétéroazéotrope** (liquides non miscibles, fiche 28). Un extremum sur la courbe d'ébullition isotherme = azéotrope.

Fiche 28 — Liquides immiscibles et hétéroazéotrope

$$P_A = P_A^*(T), \quad P_B = P_B^*(T) \qquad P = P_A^*(T) + P_B^*(T) \qquad y_H = \frac{P_B^*}{P_A^* + P_B^*}$$

Ce que ça dit. Deux liquides **non miscibles** (ex. H_2O polaire / CCl_4 apolaire) : chaque phase, restant pure, exerce sa propre pression de vapeur saturante. La T d'ébullition (où P = P_ext) est **unique**, **indépendante des proportions**, et **plus basse** que celle de chaque corps pur — d'où l'**entraînement à la vapeur d'eau** (huiles essentielles) et le « dégorgement ». La vapeur a une composition fixe : l'**hétéroazéotrope** H, d'où une température d'ébullition constante en présence des deux liquides.

Quand l'utiliser. Mélanges eau/huile, hydrodistillation, lecture d'un diagramme à palier d'ébullition (courbe d'ébullition horizontale entre les deux limites de solubilité).

Mini-exemple. H_2O/CCl_4 sous 1 atm : ébullition à **67 °C** (au lieu de 100 °C et 76,7 °C), vapeur à y_H(CCl_4) = 0,73 — constante tant que les deux liquides subsistent.

Pièges. Ici P_A = P_A* (pas de Raoult : x_A = 1 dans chaque phase !). Hétéroazéotrope ≠ azéotrope. Cas intermédiaire = miscibilité partielle (courbe de démixtion, deux liquides saturés l'un dans l'autre).

Fiche 29 — Distillation fractionnée

chaque plateau : $x_p \xrightarrow{\text{ébullition}} y_p \xrightarrow{\text{condensation}} x_{p+1} = y_p$ (y_p plus riche en vo

Ce que ça dit. La vapeur en équilibre avec un liquide est plus riche en constituant le **plus volatil** (petit T d'ébullition, grand P*). En enchaînant évaporation/condensation (colonne à plateaux : bouilleur en bas — le plus chaud —, condenseur/reflux en haut), on multiplie les équilibres : « marches d'escalier » inscrites dans le fuseau du diagramme isobare. La vapeur monte en s'enrichissant en volatil (distillat), le liquide descend en s'enrichissant en lourd (résidu).

Quand l'utiliser. Séparer deux liquides miscibles ; bilan matière après distillation ; justifier le nombre de plateaux ou la limite due à un azéotrope.

Mini-exemple. Toluène/benzène (100 torr) : liquide z_B = 0,36 bout à 40 °C → vapeur y_B = 0,61 ; condensée, elle bout à son tour en donnant y_B = 0,81, puis ≈ 0,92… chaque plateau enrichit le benzène.

Pièges. La distillation simple (un seul plateau) ne donne qu'un léger enrichissement. Avec azéotrope, le distillat (ou le résidu) se bloque à la composition azéotropique — sauf à changer la pression. Reflux total (système fermé) ≠ distillation avec soutirage : faire un bilan matière.

Bonus — Les 5 réflexes de l'examen

1. **Toujours écrire les réactions équilibrées + états physiques**, puis K° d'abord en activités, ensuite en P/P° ou C/C°.
2. **Milieu aqueux ⇒ penser à l'autoprotolyse** (Ke) avant de négliger quoi que ce soit.
3. **Distinguer ΔrG° (référence, ne dépend que de T) et ΔrG (dépend de Q)** — idem E° et E, K° et Q.
4. **Toujours comparer Q et K°** (ou E_1 et E_2) pour justifier le sens d'évolution.
5. **Diagrammes binaire** : nommer les courbes (ébullition/rosée/démixtion les points (C, D, M, H), les domaines et leurs phases avant tout calcul ; ensuite règle des moments.