Formulaire — Chimie II (INSA Lyon, 2e année)

Applications de la thermodynamique aux systèmes chimiques et physiques

> **Conventions du cours.** Les gaz sont parfaits. Les phases condensées ont un volume molaire indépendant de la pression (effet de P négligé sur les liquides et solides). Les activités sont adimensionnelles. Sauf mention contraire : $T = 25\,^\circ\text{C} = 298$ K, $P = 1$ bar pour les grandeurs standards, et les concentrations s'expriment en mol $\cdot$ L^{-1} = M. Toutes les espèces chimiques sont notées avec `\ce{}` (H_3O^+, OH^-, SO_4^{2-}...).

---

0. Constantes, conversions et grandeurs de référence

0.1 Constantes à connaître

Grandeur	Symbole	Valeur
Constante d'Avogadro	N_A	$6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Constante des gaz parfaits	R	$8{,}314$ J $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1}
Constante de Faraday	F	$96\,500$ C $\cdot$ mol^{-1} ($F = N_A \times \lvert e \rvert$)
Produit ionique de l'eau à 25 °C	K_e	10^{-14}
Facteur $RT \ln 10/F$ à 298 K	—	$0{,}05912$ V

0.2 Conversions de pression

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr} = 101\,325 \text{ Pa} = 1{,}013\,25 \text{ bar}$$

- Pression standard : $P^\circ = 1$ bar $= 100\,000$ Pa ; température standard : $25\,^\circ$C.
- Conditions normales : 1 atm, $0\,^\circ$C.
- Température : T (K) $= \theta$ ($^\circ$C) $+ 273$ (le cours retient 273).
- Concentration standard : $C^\circ = 1$ mol $\cdot$ L^{-1} = 1 M.

0.3 Quelques valeurs utiles

- $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C $\Rightarrow$ pH + pOH = 14 à 25 °C.
- Seuil de « réaction totale » : $K_T^\circ > 10^4$.
- Solubilité : soluble si $s > 10$ g $\cdot$ L^{-1} ; peu soluble si $1 < s < 10$ g $\cdot$ L^{-1} ; insoluble si $s < 1$ g $\cdot$ L^{-1}.

Chapitre 1 — Le potentiel chimique

1.1 L'enthalpie libre G, fonction potentiel

1.1.1 Définition de l'enthalpie libre

$$G = U + PV - TS = H - TS \tag{1.1}$$

- U : énergie interne (J) ; H : enthalpie (J) ; S : entropie (J·K^{-1}) ;
- P : pression (Pa) ; V : volume (m³) ; T : température absolue (K).
- **Note :** G est une fonction d'état extensive (une énergie), définie pour tout système.

1.1.2 Travail maximum autre que les forces de pression (transformation réversible, T et P fixées)

$$W_{\sigma,\text{autre}} = \Delta G_\sigma + T\,\Delta S_U \tag{1.2}$$

- $W_{\sigma,\text{autre}}$: travail autre que celui des forces de pression échangé par le système fermé σ ;
- ΔS_U : variation d'entropie de l'univers.
- **Note :** pour une transformation réversible, $\Delta S_U = 0$ et $-\Delta G_\sigma$ est le travail électrique (ou autre) maximum récupérable.

1.1.3 Critère d'évolution spontanée (sans travail autre que les forces de pression)

$$\Delta G_\sigma = -T\,\Delta S_U \tag{1.3}$$

- $\Delta G_\sigma < 0$: transformation irréversible (spontanée) ;
- $\Delta G_\sigma = 0$: transformation réversible (système à l'équilibre) ;
- $\Delta G_\sigma > 0$: transformation impossible dans le sens considéré.
- **Note :** G joue le rôle de « potentiel » : le signe de ΔG donne le sens d'évolution à T et P fixées.

1.1.4 Forme différentielle de G (système fermé)

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P \tag{1.4}$$

- **Note :** $G = G(T, P)$: l'enthalpie libre d'un système fermé ne dépend que de T et P.

1.2 Définition du potentiel chimique

1.2.1 Système ouvert à un seul corps pur

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \bar{G}\,\mathrm{d}n = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}n \tag{1.5}$$

$$\mu = \bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \tag{1.6}$$

- $\bar{G}$: enthalpie libre molaire du corps pur (J·mol^{-1}) ; n : nombre de moles (mol).
- **Note :** μ est l'augmentation de G lorsqu'on ajoute 1 mole de corps pur à T et P constantes. Unité : J·mol^{-1}. C'est la grandeur qui rend compte du changement de quantité de matière — d'où le nom de **potentiel chimique**.

1.2.2 Variation du potentiel chimique d'un corps pur

$$\mathrm{d}\mu = -\bar{S}\,\mathrm{d}T + \bar{V}\,\mathrm{d}P \tag{1.7}$$

- $\bar{S}$: entropie molaire (J·mol^{-1}·K^{-1}) ; $\bar{V}$: volume molaire (m³·mol^{-1}).
- **Note :** $\mu = \mu(T, P)$ pour un corps pur.

1.2.3 Système à N constituants de composition variable

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \mathrm{d}n_i = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{N}\mu_i\,\mathrm{d}n_i \tag{1.8}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j\ (j\neq i)} \tag{1.9}$$

- μ_i : potentiel chimique (ou **enthalpie libre molaire partielle**) du constituant i dans le mélange.
- **Note :** μ_i représente l'augmentation de G lorsqu'on ajoute 1 mole de i à T, P et aux autres n_j constants. Contrairement au cas du corps pur, μ_i dépend de la **température**, de la **pression** et de la **composition** (n_j).

1.2.4 Propriété 1 — relation d'Euler (enthalpie libre totale)

$$G(T,P,n_i) = \sum_i \mu_i\,n_i \tag{1.10}$$

- **Note :** G est positivement homogène d'ordre 1 : l'enthalpie libre totale est la somme des contributions $\mu_i n_i$ de chaque constituant.

1.2.5 Propriété 2 — variation du potentiel chimique dans un mélange

$$\mathrm{d}\mu_i = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)\mathrm{d}P = -\bar{S}_i\,\mathrm{d}T + \bar{V}_i\,\mathrm{d}P \tag{1.11}$$

- $\bar{S}_i$: entropie molaire partielle de i ; $\bar{V}_i$: volume molaire partiel de i.

1.3 Interprétation du potentiel chimique

1.3.1 Équilibre d'une espèce entre deux phases α et β

$$\mathrm{d}G = \left(\mu_{i,\alpha} - \mu_{i,\beta}\right)\mathrm{d}n_{i,\beta} \tag{1.12}$$

Critère de transfert (conséquence de $\mathrm{d}G < 0$ à T, P fixées) :

$$\mu_{i,\alpha} < \mu_{i,\beta} \Rightarrow i \text{ passe de } \beta \text{ vers } \alpha \quad ; \quad \mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} \Rightarrow \text{équilibre de phases} \tag{1.13}$$

- **Note (loi qualitative) :** un constituant migre toujours de la phase où son potentiel chimique est **élevé** vers celle où il est **faible**, jusqu'à **l'égalité des potentiels chimiques**. Analogie : chaleur (température), charge (potentiel électrique), pesanteur (énergie potentielle).

1.3.2 Sens d'une réaction chimique

Pour la réaction $\nu_1\mathrm{A}_1 + \nu_2\mathrm{A}_2 \rightleftharpoons \nu_3\mathrm{A}_3 + \nu_4\mathrm{A}_4$:

$$\nu_1\mu_{\mathrm{A}_1} + \nu_2\mu_{\mathrm{A}_2} > \nu_3\mu_{\mathrm{A}_3} + \nu_4\mu_{\mathrm{A}_4} \Rightarrow \text{réaction dans le sens direct} \tag{1.14}$$

- **Note :** la réaction a lieu du côté des potentiels chimiques les plus élevés (« les réactifs » dans le sens écrit) ; à l'équilibre, la somme pondérée des potentiels est égale des deux côtés.

1.3.3 Signification du potentiel chimique

Le potentiel chimique quantifie l'« énergie chimique » d'un constituant : il est un **indicateur d'instabilité**. Le système évolue spontanément de manière à faire diminuer les potentiels chimiques jusqu'à leur égalisation (équilibre thermodynamique).

1.4 Expression du potentiel chimique : activité et état de référence

1.4.1 Relation fondamentale : potentiel chimique et activité

$$\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_N) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \tag{1.15}$$

- $\mu_i^\circ(T)$: potentiel chimique **standard** de i, c'est-à-dire le potentiel de i dans l'**état de référence** à la température T ;
- a_i : **activité chimique** de i (sans unité) : mesure l'écart entre l'état réel du constituant et son état de référence ;
- $R = 8{,}314\,\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- **Note :** dans l'état de référence, $a_i = 1$ et $\mu_i = \mu_i^\circ$. L'activité dépend de la composition et des interactions ; elle se simplifie pour les systèmes parfaits/idéaux (hypothèse du cours).

1.4.2 Constituant à l'état gazeux (mélange de gaz parfaits)

État de référence : gaz i pur à $P^\circ = 1$ bar.

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} \qquad \Rightarrow \qquad \mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{x_i P}{P^\circ}\right) \tag{1.16}$$

- P_i : pression partielle du constituant i (Pa ou bar) ; x_i : fraction molaire de i dans la phase gazeuse ; P : pression totale.
- **Note (démonstration du cours) :** à T fixé, $\mathrm{d}\mu_i = \bar{V}_i \,\mathrm{d}P_i = (RT/P_i)\,\mathrm{d}P_i$ pour un gaz parfait, puis intégration entre P° et P_i.

1.4.3 Constituant pur en phase condensée (liquide ou solide pur)

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) \qquad (a_i = 1) \tag{1.17}$$

- **Note :** l'effet de la pression sur μ d'un liquide ou d'un solide est négligé ($\mathrm{d}\mu = 0$). État de référence : le liquide (ou solide) i pur à la température T.

1.4.4 Mélange liquide idéal (convention « mélange »)

Un mélange est **idéal** si les interactions A_i–A_j sont identiques aux interactions A_i–A_i et A_j–A_j.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i \tag{1.18}$$

- x_i : fraction molaire de i en phase liquide ; état de référence : liquide i pur ($x_i = 1$).
- **Note :** les mélanges non idéaux (activités dépendant des interactions) ne sont pas au programme. Idéal $\Rightarrow$ chaleur de dissolution nulle et pas de variation de volume au mélange.

1.4.5 Solution diluée idéale (convention « solution » : solvant / soluté)

Solvant (en très large excès, $x_{\text{solvant}} \simeq 1$) :

$$\mu_{\text{solvant}}(T) = \mu_{\text{solvant}}^\circ(T) \qquad (a_{\text{solvant}} = 1) \tag{1.19}$$

Soluté i (état de référence : concentration $C^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$a_i = \frac{C_i}{C^\circ} \qquad \Rightarrow \qquad \mu_{\text{soluté},i}(T, C_i) = \mu^\circ_{\text{soluté},i}(T, C^\circ) + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^\circ}\right) \tag{1.20}$$

- C_i : concentration du soluté i (mol·L^{-1} ou mol·m^{-3} — veiller à l'unité de C°).
- **Note :** c'est l'expression utilisée pour toutes les espèces dissoutes des équilibres en milieu aqueux.

1.4.6 Tableau récapitulatif des activités (Tableau 1 du polycopié)

État physique	Convention	État de référence	Activité a_i	Potentiel chimique
Gaz	Gaz parfait	Gaz pur à $P^\circ = 1$ bar	P_i/P°	$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln(P_i/P^\circ)$
Liquide ou solide pur	Corps pur	Corps pur ($x_i = 1$)	1	$\mu_i = \mu_i^\circ(T)$
Mélange liquide idéal	Mélange idéal	Liquide pur ($x_i = 1$)	x_i	$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln x_i$
Solution diluée — solvant	Solvant	Solvant pur	1	$\mu_{\text{solvant}} = \mu^\circ_{\text{solvant}}(T)$
Solution diluée — soluté	Soluté	$C^\circ = 1$ mol · L^{-1}	C_i/C°	$\mu_i = \mu_i^\circ(T, C^\circ) + RT\ln(C_i/C^\circ)$

1.5 Exemples d'application (séchage, déshydratation)

Séchage du linge : à l'équilibre, $P_{H_2O} = P^*_{H_2O}$ et $\mu^{L}_{H_2O}(T) = \mu^\circ_{H_2O}(T) = \mu^{\circ\,V}_{H_2O}(T) + RT\ln(P^*_{H_2O}/P^\circ)$. Si l'air est sec ($P_{H_2O} < P^*_{H_2O}$), alors $\mu^{V}_{H_2O} < \mu^{L}_{H_2O}$: l'eau passe du linge (potentiel élevé) vers l'atmosphère (potentiel faible).

Déshydratation dans l'eau salée : les potentiels de Na^+, Cl^- (forte concentration) et d'eau migrent depuis les compartiments où ils sont élevés vers ceux où ils sont faibles, jusqu'à égalisation.

Chapitre 2 — Équilibres chimiques

2.1 Définitions et lois qualitatives

2.1.1 État d'équilibre chimique (définition)

> Un système chimique est à l'**équilibre thermodynamique** si **aucun** de ses paramètres d'état — **pression** P, **température** T et **activités** a_i de tous les composés dans toutes les phases — n'évolue. Ce sont tous des grandeurs **intensives**. Microscopiquement, deux réactions opposées se compensent exactement (vitesse directe = vitesse indirecte).

Facteurs de l'équilibre : tout paramètre intensif dont la variation déplace l'équilibre : T, P (somme des pressions partielles des réactifs et produits, **sans** gaz inertes), activités des constituants.

2.1.2 Rendement à l'équilibre

$$r_j = \frac{n_j \text{ obtenues à l'équilibre}}{n_j \text{ si la réaction était totale}} \tag{2.1}$$

- r_j : rendement en le produit j (sans unité, $0 \leq r_j \leq 1$) ; si les réactifs ne sont pas stœchiométriques, on raisonne par rapport au **réactif limitant**.

2.1.3 Degré de dissociation (ou degré d'ionisation)

$$\alpha = \frac{n_i \text{ dissociées à l'équilibre}}{n_i \text{ initial}} \tag{2.2}$$

- α : degré de dissociation du réactif i (sans unité, $0 \leq \alpha \leq 1$).

2.1.4 Taux d'avancement à l'équilibre

$$\tau = \frac{\xi_{\text{éq}}}{\xi_{\text{max}}} \tag{2.3}$$

- $\xi_{\text{éq}}$: avancement à l'équilibre (mol) ; ξ_{max} : avancement si la réaction était totale (réactif limitant).
- **Note :** r, α et τ sont tous compris entre 0 et 1.

2.1.5 Principe de Le Chatelier (loi de modération)

> « Si on tend à modifier les conditions d'un système en équilibre, il réagit de façon à s'opposer **partiellement** au changement imposé, jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre. » Toute modification d'**un seul** facteur intensif provoque une évolution qui, si elle se produisait seule, modifierait le facteur en sens contraire.

Cas de la température (loi qualitative de van't Hoff) : une élévation de T déplace l'équilibre dans le sens **endothermique** ; un abaissement de T, dans le sens **exothermique**. Un équilibre athermique ($\Delta_r H^\circ = 0$) est insensible à T (la température n'est alors qu'un paramètre).

Cas de la pression (P = somme des pressions partielles des réactifs et produits, hors gaz inertes) : une augmentation de P déplace l'équilibre vers le sens qui **diminue le nombre de moles gazeuses** n_{gaz} ; une diminution de P, vers le sens qui l'augmente. Un équilibre isochore ($\Delta n_{\text{gaz}} = 0$) est insensible à P.

Cas des activités : une augmentation de l'activité d'un constituant déplace l'équilibre dans le sens qui **consomme** ce constituant (diminue son activité). Exception : l'ajout d'un **liquide pur ou d'un solide pur** ($a = 1$ avant et après) ne déplace pas l'équilibre.

2.2 Lois quantitatives des équilibres

2.2.1 Rappel : critère d'évolution à T et P constantes

$$\Delta G_\sigma < 0 : \text{spontanée} \qquad \Delta G_\sigma = 0 : \text{équilibre} \qquad \Delta G_\sigma > 0 : \text{impossible} \tag{2.4}$$

2.2.2 Avancement de la réaction (variation infinitésimale)

Pour $\nu_{A_1} \mathrm{A}_1 + \nu_{A_2} \mathrm{A}_2 + \cdots \rightleftharpoons \nu_{B_1} \mathrm{B}_1 + \nu_{B_2} \mathrm{B}_2 + \cdots$:

$$\mathrm{d}\xi = \frac{-\mathrm{d}n_{A_i}}{\nu_{A_i}} = \frac{\mathrm{d}n_{B_j}}{\nu_{B_j}} \tag{2.5}$$

- ξ : degré d'avancement (mol) ; ν_{A_i}, ν_{B_j} : coefficients stœchiométriques (positifs) des réactifs A_i et produits B_j.
- **Note :** $\mathrm{d}\xi > 0$: sens direct (1) ; $\mathrm{d}\xi < 0$: sens indirect (2).

2.2.3 Enthalpie libre molaire de réaction

$$\Delta_r G_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \frac{\mathrm{d}G_{T,P}}{\mathrm{d}\xi} = \sum_{j=1}^{n_{\text{produit}}} \nu_{B_j}\,\mu_{B_j} - \sum_{i=1}^{n_{\text{réactif}}} \nu_{A_i}\,\mu_{A_i} \tag{2.6}$$

- $\Delta_r G_{T,P}$: enthalpie libre molaire de réaction à T et P fixées (J·mol^{-1}, « par mole d'avancement »).
- **Note :** c'est la différence entre la somme des potentiels chimiques des produits et celle des réactifs, **dans les conditions réelles du système**. Sens d'évolution :
  - sens 1 (direct) $\Leftrightarrow \mathrm{d}\xi > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G_{T,P} < 0$;
  - sens 2 (indirect) $\leftharpoons \mathrm{d}\xi < 0 \Leftrightarrow \Delta_r G_{T,P} > 0$;
  - équilibre $\Leftrightarrow \Delta_r G_{T,P} = 0$.
- Graphiquement, $G(\xi)$ (relation 1.10) passe par un **minimum** à tangente horizontale en $\xi_{\text{éq}}$, où s'annule $\Delta_r G_{T,P}(\xi)$.

2.2.4 Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G^\circ_T = \sum_{j=1}^{n_{\text{produit}}} \nu_{B_j}\,\mu^\circ_{B_j}(T) - \sum_{i=1}^{n_{\text{réactif}}} \nu_{A_i}\,\mu^\circ_{A_i}(T) \tag{2.7}$$

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\,\Delta_r S^\circ_T \tag{2.8}$$

- **Note :** $\Delta_r G^\circ$ se calcule avec les tables thermodynamiques ($\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$; lois de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum \nu\,\Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum \nu\,\Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$, idem pour S°).

2.2.5 Quotient de la réaction

$$Q = \frac{\prod_{j=1}^{n_{\text{produit}}} a_{B_j}^{\nu_{B_j}}}{\prod_{i=1}^{n_{\text{réactif}}} a_{A_i}^{\nu_{A_i}}} \tag{2.9}$$

- Q : quotient de réaction (sans unité), construit avec les activités **dans l'état actuel** du système.
- **Attention :** il doit y avoir accord entre le sens d'écriture de la réaction, le signe de $\Delta_r G^\circ$ et l'écriture de Q (produits au numérateur, réactifs au dénominateur).

2.2.6 Expression générale de $\Delta_r G_{T,P}$

$$\boxed{\Delta_r G_{T,P} = \Delta_r G^\circ_T + RT \ln Q} \tag{2.10}$$

- **Note :** en substituant $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ dans (2.6) et en regroupant les termes en ln (relation 2.9).

2.2.7 Constante d'équilibre K°_T (loi d'action des masses — Guldberg et Waage)

À l'équilibre, $Q = Q_{\text{éq}} \equiv K^\circ_T$ et $\Delta_r G_{T,P} = 0$:

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K^\circ_T \qquad \Longleftrightarrow \qquad K^\circ_T = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ_T}{RT}\right) \tag{2.11}$$

$$K_T^\circ = \frac{\prod_{j=1}^{n_{\text{produit}}} \left(a_{B_j}\right)_{\text{éq}}^{\nu_{B_j}}}{\prod_{i=1}^{n_{\text{réactif}}} \left(a_{A_i}\right)_{\text{éq}}^{\nu_{A_i}}} \tag{2.12}$$

- K_T° : constante d'équilibre thermodynamique (sans dimension ni unité), valeur particulière de Q à l'équilibre.
- **Propriétés :** propre à chaque réaction ; dépend de la façon d'écrire la réaction (les ν_i) ; ne dépend **que de la température** ; il existe une infinité de combinaisons d'activités satisfaisant (2.12).
- **Note :** $\Delta_r G^\circ < 0 \Leftrightarrow K^\circ > 1$; $\Delta_r G^\circ > 0 \Leftrightarrow K^\circ < 1$; K° croît très vite dès que $|\Delta_r G^\circ|$ est grand. Si $K^\circ > 10^4$, la réaction est considérée comme **totale**.

2.2.8 Expression finale et sens de l'évolution

$$\Delta_r G_{T,P} = -RT \ln K_T^\circ + RT \ln Q = RT \ln \left(\frac{Q}{K_T^\circ}\right) \tag{2.13}$$

- $Q < K_T^\circ \Rightarrow \Delta_r G_{T,P} < 0$: évolution dans le **sens 1** (jusqu'à $Q = K_T^\circ$) ;
- $Q > K_T^\circ \Rightarrow \Delta_r G_{T,P} > 0$: évolution dans le **sens 2** ;
- $Q = K_T^\circ \Rightarrow \Delta_r G_{T,P} = 0$: **équilibre**.
- **Note (aspect quantitatif de Le Chatelier) :** toute perturbation rendant $Q \neq K_T^\circ$ (variation de P ou des activités) ou modifiant K_T° (variation de T) déplace l'équilibre jusqu'au rétablissement de $Q = K_T^\circ$.

2.2.9 Calcul de K_T° à partir des données thermodynamiques (hypothèse d'Ellingham)

Hypothèse : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ **ne varient pas avec la température** ($\Delta_r H_T^\circ \simeq \Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_T^\circ \simeq \Delta_r S_{298}^\circ$) :

$$\ln K^\circ(T) = \frac{-\Delta_r H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^\circ}{R} \tag{2.14}$$

- **Note :** on calcule d'abord $\Delta_r H_{298}^\circ$ et $\Delta_r S_{298}^\circ$ par les lois de Hess à partir de $\Delta_f H_{298}^\circ$ et S_{298}° des tables. Méthode expérimentale alternative : analyse du système à l'équilibre $\Rightarrow$ activités $\Rightarrow$ (2.12).

2.2.10 Loi de van't Hoff (évolution de K° avec T)

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_T^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{RT^2} \tag{2.15}$$

- **Conséquences qualitatives :** $\dfrac{\mathrm{d} \ln K_T^\circ}{\mathrm{d}T}$ a le signe de $\Delta_r H^\circ$:
  - réaction **endothermique** ($\Delta_r H^\circ > 0$) : $\ln K_T^\circ$ croît avec T (équilibre plus déplacé vers les produits à haute T) ;
  - réaction **exothermique** ($\Delta_r H^\circ < 0$) : $\ln K_T^\circ$ décroît avec T.
- **Note :** confirme quantitativement la loi qualitative de van't Hoff (cf. § 2.1.5).

2.3 Types d'équilibres chimiques

2.3.1 Équilibre unique

Réaction unique en phase gazeuse, ou en phase liquide en solvant inerte (autre que l'eau), ou de dissociation d'un solide en gaz.

Exemple — décomposition du PCl_5 (gaz) : $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$:

$$Q = \frac{a_{PCl_3}\, a_{Cl_2}}{a_{PCl_5}} = \frac{P_{PCl_3}\, P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}\, P^\circ} \tag{2.16}$$

Exemple — décomposition du carbamate d'ammonium (hétérogène, $T < 60\,^\circ$C) : $NH_2COONH_4(s) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) + CO_2(g)$:

$$Q = \frac{a_{NH_3}^2\, a_{CO_2}}{a_{NH_2COONH_4}} = \frac{a_{NH_3}^2\, a_{CO_2}}{1} = \left(\frac{P_{NH_3}}{P^\circ}\right)^2 \left(\frac{P_{CO_2}}{P^\circ}\right) \tag{2.17}$$

- **Note :** l'activité d'un **solide pur** (comme d'un liquide pur) vaut 1 : les solides et liquides purs disparaissent de l'expression de Q et K°.

2.3.2 Équilibres multiples

Deux réactions ou plus coexistent ; l'équilibre thermodynamique exige $Q_i = K^\circ_{T,i}$ **pour chaque réaction** i. On résout un **système d'équations**.

Exemple — décomposition du $MnSO_4$ à 1300 K : - Éq. 1 : $3\,MnSO_4(s) \rightleftharpoons Mn_3O_4(s) + 2\,SO_3(g) + SO_2(g)$ - Éq. 2 : $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)$

$$K^\circ_{T,1} = \frac{\left(P_{SO_3}/P^\circ\right)^2_{\text{éq}} \left(P_{SO_2}/P^\circ\right)_{\text{éq}}}{1} \qquad K^\circ_{T,2} = \frac{\left(P_{SO_2}/P^\circ\right)^2_{\text{éq}} \left(P_{O_2}/P^\circ\right)_{\text{éq}}}{\left(P_{SO_3}/P^\circ\right)^2_{\text{éq}}} \tag{2.18}$$

Relations de fermeture : $P_{SO_3} + P_{SO_2} + P_{O_2} = P_{\text{tot}}$ (bilan de pression). Comptage : 5 paramètres d'état (P_{tot}, T et activités), $a_{MnSO_4} = a_{Mn_3O_4} = 1$ connues, 2 constantes (fonctions de T seules) : il faut fixer **2 paramètres** pour que le système soit totalement défini.

> **Remarque :** toute réaction en milieu aqueux est un équilibre **multiple**, car la dissociation de l'eau $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ (constante K_e) a toujours lieu.

2.3.3 Équilibres en milieu aqueux — définitions des constantes (Tableau 2 du polycopié)

Rappels : un **acide** donne un proton, une **base** capte un proton ; l'eau est un **ampholyte** (couples H_2O/OH^- et H_3O^+/H_2O). Avec la convention soluté ($a = [i]/C^\circ$) et $a_{H_2O} = 1$:

(a) Dissociation ionique de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$$K_e = \frac{\left[H_3O^+\right]_{\text{éq}} \left[OH^-\right]_{\text{éq}}}{\left(C^\circ\right)^2} \qquad ; \qquad K_e = 10^{-14} \text{ à } 25\,^\circ\text{C} \tag{2.19}$$

(b) Couple acido-basique : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$; $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \left[H_3O^+\right]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}\, C^\circ} \qquad ; \qquad K_b = \frac{\left[BH^+\right]_{\text{éq}} \left[OH^-\right]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}\, C^\circ} \tag{2.20}$$

(c) Dissolution–précipitation : $A_xB_y(s) \rightleftharpoons xA^{n+} + yB^{m-}$ (avec $xn + ym = 0$... $xn_+ = yn_-$ en charge)

$$K_s = \frac{\left[\mathrm{A}^{n+}\right]_{\text{éq}}^{x} \left[\mathrm{B}^{m-}\right]_{\text{éq}}^{y}}{\left(C^\circ\right)^{x+y}} \tag{2.21}$$

- K_s : **constante de dissolution** ou **produit de solubilité** ; s : **solubilité** ($\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$ ou $\mathrm{g{\cdot}L^{-1}}$).

(d) Complexation : $\mathrm{M} + n\mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{ML}_n$

$$K_{fg} = \frac{\left[\mathrm{ML}_n\right]_{\text{éq}} \left(C^\circ\right)^n}{\left[\mathrm{M}\right]_{\text{éq}} \left[\mathrm{L}\right]_{\text{éq}}^{n}} \tag{2.22}$$

- K_{fg} : **constante de complexation** (constante de formation globale) ; M : atome/ion métallique ; L : ligand (complexant).
- **Note :** toutes ces constantes ne dépendent que de la température et se calculent avec les données thermodynamiques (2.11)–(2.14).

2.3.4 Grandeurs acido-basiques usuelles

pH et pOH (définitions) :

$$\mathrm{pH} = -\log\left[\mathrm{H_3O^+}\right] \quad ; \quad \mathrm{pOH} = -\log\left[\mathrm{OH^-}\right] \quad ; \quad \mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_e = 14\ (25\,^\circ\mathrm{C}) \tag{2.23}$$

pK_a (définition) :

$$\mathrm{p}K_a = -\log K_a \tag{2.24}$$

- **Note :** la force des acides se classe sur une échelle de pK_a de 0 à 14 (Figure 4 du polycopié). La dissociation de l'eau est **incluse** dans la définition de K_a et pK_a. Les **acides et bases forts** (HCl, $\mathrm{HNO_3}$, KOH, NaOH...) sont **totalement dissociés**.

Relation de prépondérance (dite de Henderson) :

$$\mathrm{p}K_a - \mathrm{pH} = \log \frac{\left[\mathrm{AH}\right]_{\text{éq}}}{\left[\mathrm{A^-}\right]_{\text{éq}}} \tag{2.25}$$

- **Note :** obtenue en appliquant $-\log$ à K_a (avec $\left[\mathrm{H_3O^+}\right] = 10^{-\mathrm{pH}}$).
  - Acide AH prépondérant : $\left[\mathrm{AH}\right]_{\text{éq}} > 10\left[\mathrm{A^-}\right]_{\text{éq}} \Leftrightarrow \mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a - 1$;
  - Base conjuguée $\mathrm{A^-}$ prépondérante : $\left[\mathrm{A^-}\right]_{\text{éq}} > 10\left[\mathrm{AH}\right]_{\text{éq}} \Leftrightarrow \mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a + 1$;
  - $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$: $\left[\mathrm{AH}\right]_{\text{éq}} = \left[\mathrm{A^-}\right]_{\text{éq}}$ (point d'un **diagramme de prédominance** ; milieu **tampon**).
- **Cas du titrage (solution tampon) :** $\mathrm{pH} \simeq \mathrm{p}K_a + \log\left(\left[\mathrm{A^-}\right] / \left[\mathrm{AH}\right]\right)$ — une solution tampon résiste aux variations de pH lors d'ajouts d'acide ou de base faibles.

2.3.5 Lien entre solubilité s et produit de solubilité K_s

Exemple — $\mathrm{Fe(OH)_2}$ ($\mathrm{Fe(OH)_2(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{2+}} + 2\,\mathrm{OH^-}$) : à l'équilibre $\left[\mathrm{Fe^{2+}}\right] = s$, $\left[\mathrm{OH^-}\right] = 2s$:

$$K_s\left(\mathrm{Fe(OH)_2}\right) = \frac{\left[\mathrm{Fe^{2+}}\right]\left[\mathrm{OH^-}\right]^2}{\left(C^\circ\right)^3} = \frac{4s^3}{\left(C^\circ\right)^3} \tag{2.26}$$

Exemple — $\mathrm{Fe(OH)_3}$ ($\mathrm{Fe(OH)_3(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{3+}} + 3\,\mathrm{OH^-}$) : $\left[\mathrm{Fe^{3+}}\right] = s'$, $\left[\mathrm{OH^-}\right] = 3s'$:

$$K_s\,(\mathrm{Fe(OH)_3}) = \frac{27\,s'^4}{(C^\circ)^4} \tag{2.27}$$

Forme générale ($\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y(\mathrm{s}) \rightleftharpoons x\,\mathrm{A}^{n+} + y\,\mathrm{B}^{m-}$, solubilité s) :

$$K_s = \frac{x^x\,y^y\,s^{\,x+y}}{(C^\circ)^{x+y}} \tag{2.28}$$

- **Note :** travailler en concentrations numériques en M revient à prendre $C^\circ = 1$ M.

2.3.6 Règle du gamma (acido-basique et rédox)

Sur l'échelle des pK_a (ou des potentiels E°), la réaction spontanée va de l'espèce la plus « instable » (acide fort en haut, ou oxydant fort en haut de l'échelle de potentiels) vers l'espèce la plus stable. Dès que $K_T^\circ > 10^4$, la réaction est **totale**.

2.4 Méthodologie de résolution des équilibres (3 étapes)

Étape 1 — inventaire des réactions : écrire **toutes** les réactions (y compris les totales et **la dissociation de l'eau**) ; compter les inconnues : P, T, activités. **Étape 2 — inventaire des relations :** conservation de la matière (tableaux d'avancement), **électroneutralité** de la solution, constantes d'équilibre à T. **Étape 3 — résolution :** résoudre le système ; vérifier les simplifications possibles (ex. négliger la dissociation de l'eau si $y \ll x$).

2.4.1 Relations de fermeture types

Conservation de la matière (ex. acide méthanoïque HCOOH à C_{init}) :

$$[\mathrm{HCOOH}] + [\mathrm{HCOO^-}] = C_{\text{init}} \tag{2.29}$$

Électroneutralité ($\sum_i z_i\,a_i = 0$; ex.) :

$$a_{\mathrm{OH^-}} + a_{\mathrm{HCOO^-}} = a_{\mathrm{H_3O^+}} \tag{2.30}$$

2.4.2 Dissociation d'un acide faible (loi de dilution d'Ostwald)

Avec α le degré de dissociation (2.2) et C_0 la concentration initiale, $K_a = x^2/(C_0 - x)$ devient :

$$K_a = \frac{C_0\,\alpha^2}{(1-\alpha)\,C^\circ} \tag{2.31}$$

- **Note (hypothèse de simplification) :** si la dissociation de l'eau est négligeable ($y \ll x$), $K_a \simeq x^2/(C_0 - x)$ avec $x = [\mathrm{H_3O^+}]$: équation du second degré en x ; on obtient ensuite y (dissociation de l'eau) via $K_e = (x+y)\,y$. L'**acide est d'autant plus dissocié que C_0 est faible** (α croît quand C_0 décroît).

2.4.3 Dissolution d'un sel et effet des ions communs

- Dans l'eau pure ($\mathrm{NaCl(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Na^+ + Cl^-}$) : $K_s = s^2$. La dissolution d'un sel neutre ne modifie pas le pH (électroneutralité : autant de charges $+$ que $-$ arrivent, la dissociation de l'eau n'est pas déplacée).

- Dans une solution de HCl à C_{init} : $K_s = x\,(C_{\text{init}} + x)$ avec $x < s$: **effet des ions communs** — les ions déjà présents gênent la dissolution (cohérent avec Le Chatelier). K_s est inchangé (il ne dépend que de T).

Chapitre 3 — Électrochimie : équilibres d'oxydoréduction

Une réaction rédox est la combinaison d'une **demi-réaction d'oxydation** (perte d'électrons) et d'une **demi-réaction de réduction** (gain d'électrons) : le nombre d'électrons libérés est strictement égal au nombre d'électrons consommés. Notation : H^+ désigne H_3O^+ en milieu aqueux.

3.1 Définitions et conventions

3.1.1 Électrode (demi-pile)

Système à deux phases en contact, siège d'un transfert de charge : une phase solide conductrice (métal, graphite, platine) et une phase électrolytique (solution, sel fondu...), séparées par une **interface** notée $|$. Les porteurs de charge sont les électrons (solide) et les ions (électrolyte).

Conventions d'écriture : - couple redox : forme oxydée / forme réduite, ex. Zn^{2+}/Zn ; - électrode seule : métal|électrolyte, ex. $Zn|Zn^{2+}$; - **pile** : chaîne électrochimique écrite avec le **pôle (−) à gauche** (anode) et le **pôle (+) à droite** (cathode) ; interface métal/électrolyte : $|$; jonction entre électrolytes (pont salin, vase poreux) : $||$. - Exemples : pile Daniell $(-)\,Zn|Zn^{2+}\,||\,Cu^{2+}|Cu\,(^+)$; pile Volta $(-)\,Zn|Zn^{2+}\,||\,H^+|H_2\,(^+)$.

Types d'électrodes (Tableau 3) : - **1er type** — métal plongeant dans une solution de l'un de ses sels : $M^{n+}_{\text{dissous}} + n\,e^- \rightleftharpoons M_{\text{solide}}$ (ex. $Ag|Ag^+$). - **2e type** — métal liquide / sel peu soluble / sel très soluble à anion commun (ex. calomel : $Pt|Hg|Hg_2Cl_2$, KCl) : ${Hg_2}^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Hg_{\text{liquide}}$. - **3e type** — métal inerte (Pt) dans une solution contenant les deux formes du couple (ex. $Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}$) : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$.

3.1.2 Potentiel absolu, potentiel relatif, ESH

Tension absolue de l'électrode (non mesurable) :

$$E_{\text{abs.élect}} = E_{\text{métal}} - E_{\text{électrolyte}} \tag{3.1}$$

Grandeur mesurable (différence des potentiels absolus de deux électrodes ; d.d.p. de jonction négligée) :

$$\Delta E = E_{\text{abs.élect}_1} - E_{\text{abs.élect}_2} = E_{\text{électr}} - E_{\text{réf}} \tag{3.2}$$

- **Note :** on mesure avec un millivoltmètre de très haute impédance (aucun courant ne circule).

Électrode standard à hydrogène (ESH) — référence ($E_{\text{ESH}} = 0$ V à toute T par convention) :

$${2H_{(aq)}}^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad a_{H^+} = 1\ (\left[H^+\right] = 1\,\text{M},\ \text{pH} = 0), \quad P_{H_2} = 1\,\text{bar},\ T = 25\,^\circ\text{C} \tag{3.3}$$

$$E_{\text{électr}} - E_{\text{réf}} = E_{\text{Ox/Red}} - 0 = E_{\text{Ox/Red}} \tag{3.4}$$

- **Note :** le potentiel relatif d'une électrode **est** le potentiel d'oxydoréduction du couple qui la constitue. En pratique, on utilise des électrodes de référence secondaires (ex. Ag|AgCl, calomel).

3.1.3 Force électromotrice (fem)

Définition : la **fem** (ou tension à vide) d'une pile est la différence de potentiel mesurée à ses bornes lorsque la pile **ne débite pas** (circuit ouvert / millivoltmètre de forte impédance), c'est-à-dire à l'équilibre électrochimique.

3.2 Relation de Nernst

3.2.1 Idée de la démonstration

À T et P constantes avec travail électrique : $\mathrm{d}G_{T,P} = \delta W_{\text{élec}} - T\,\mathrm{d}S_{\text{univers}}$. En transformation réversible (pile à l'équilibre, $\mathrm{d}S_{\text{univers}} = 0$) :

$$\delta W_{\text{élec}} = -fem \times \mathrm{d}q = -E_{\text{Ox/Red}}\,\mathrm{d}q = -E_{\text{Ox/Red}}\,nF\,\mathrm{d}\xi = \mathrm{d}G_{T,P} \tag{3.5}$$

- q : charge électrique échangée (C) ; n : nombre de moles d'électrons échangées par mole d'avancement ; $F = 96\,500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$; convention du banquier : la pile fournit du travail, $\delta W_{\text{élec}} < 0$.

3.2.2 Relation de Nernst (forme simple : couple Ox/Red)

Demi-équation : $\nu\mathrm{Ox} + n\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \nu'\mathrm{Red}$:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{(a_{\text{Red}})^{\nu'}}{(a_{\text{Ox}})^{\nu}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(a_{\text{Ox}})^{\nu}}{(a_{\text{Red}})^{\nu'}} \tag{3.6}$$

- $E_{\text{Ox/Red}}$: potentiel d'électrode (V) mesuré par rapport à l'ESH, à l'équilibre ; $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$: potentiel standard du couple.
- **Note :** la relation de Nernst **ne s'applique que si la pile ne débite pas**.

3.2.3 Relation de Nernst généralisée

Demi-équation électronique générale : $\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i + n\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \sum_j \nu'_j \mathrm{B}_j$ (les A_i = réactants du côté de l'espèce oxydée ; les B_j = réactants du côté de l'espèce réduite) :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{\prod_i \left(a_{\mathrm{A}_i}\right)^{\nu_i}}{\prod_j \left(a_{\mathrm{B}_j}\right)^{\nu'_j}}\right] \tag{3.7}$$

Forme en log **à 25 °C** ($RT\ln 10/F = 0{,}05912$ V) :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{0{,}05912}{n}\log\left[\frac{\prod_i \left(a_{\mathrm{A}_i}\right)^{\nu_i}}{\prod_j \left(a_{\mathrm{B}_j}\right)^{\nu'_j}}\right] \tag{3.8}$$

- **Note :** passage ln → log : $\ln x = \ln 10 \times \log x$.

Exemple avec dépendance en pH — couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$: $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$:

$$E = E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{RT}{6F}\ln\frac{\left[Cr_2O_7^{2-}\right]\left[H^+\right]^{14}}{\left[Cr^{3+}\right]^2} = E^\circ - \frac{RT\ln 10}{6F}\times 14\times \mathrm{pH} + \frac{RT\ln 10}{6F}\log\frac{\left[Cr_2O_7^{2-}\right]}{\left[Cr^{3+}\right]^2} \tag{3.9}$$

- **Note :** dès que H^+ intervient dans la demi-équation, le potentiel dépend du **pH** (les E° des tables sont donnés à $\mathrm{pH} = 0$ sauf mention contraire).

3.3 Thermodynamique des équilibres d'oxydoréduction

3.3.1 Pile à deux couples : fem et enthalpie libre

Pile : $(-)\,Red_1|Ox_1\,||\,Ox_2|Red_2\,(^+)$ (anode = oxydation de Red_1 ; cathode = réduction de Ox_2), réaction globale $Ox_2 + Red_1 \rightleftharpoons Red_2 + Ox_1$ (transfert de n électrons) :

$$fem = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_2 - E_1 \tag{3.10}$$

$$\boxed{\Delta_r G_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -nF \times fem = -nF\,(E_2 - E_1) = W_{\text{élec}}} \tag{3.11}$$

$$\Delta_r G^\circ_T = -nF\,(E^\circ_2 - E^\circ_1) \tag{3.12}$$

- fem : force électromotrice (V) ; $W_{\text{élec}}$: travail électrique ($\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$).
- **Notes :**
  - $\Delta_r G = 0$ (équilibre) $\Leftrightarrow fem = 0 \Leftrightarrow E_2 = E_1$ (égalité des potentiels) ;
  - $E_2 > E_1 \Rightarrow fem > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0$: la pile fonctionne (spontanéité) ;
  - en fonctionnement réel (irréversible) : $|\Delta_r G| \geq |W_{\text{élec}}|$ — une pile fournit **au maximum** un travail égal (en valeur absolue) à la variation de son enthalpie libre.

3.3.2 Enthalpie libre standard associée à une demi-équation

$$Ox_2 + n e^- \rightarrow Red_2 \text{ (réduction)} : \quad \Delta_r G^\circ = -nF\,E^\circ_{Ox_2/Red_2} \tag{3.13}$$

$$Red_1 \rightarrow Ox_1 + n e^- \text{ (oxydation)} : \quad \Delta_r G^\circ = -nF\,E^\circ_{Ox_1/Red_1} \tag{3.14}$$

- **Note :** la méthode des **enthalpies libres standard de demi-réactions** est additive (loi de Hess) : $\Delta_r G^\circ_{\text{globale}} = \sum \Delta_r G^\circ_{\text{demi-réactions}}$.

3.3.3 Électrolyse (réactions forcées)

Si $E_1 > E_2$ (côté de l'oxydation de potentiel supérieur), la réaction directe n'est pas spontanée : il faut **fournir** du travail électrique — c'est l'**électrolyse**. Quel que soit le dispositif : **l'anode est le siège de l'oxydation, la cathode celui de la réduction**. - **Pile** : pôle (+) = cathode (réduction) ; pôle (−) = anode (oxydation). - **Électrolyseur** : pôle (+) = anode (oxydation) ; pôle (−) = cathode (réduction).

Loi de Faraday (quantité de matière au cours d'une électrolyse) :

$$q = I\,t \quad ; \quad n_{e^-} = \frac{I\,t}{F} \quad ; \quad m = \frac{M\,I\,t}{n\,F} \tag{3.15}$$

- I : intensité du courant (A) ; t : durée (s) ; q : charge (C) ; m : masse de produit formée (g) ; M : masse molaire (g·mol^{-1}) ; n : nombre d'électrons par formule.
- **Note :** tension minimale d'électrolyse $\gtrsim fem$ de la réaction inverse.

3.4 « Règle » du gamma (oxydoréduction)

> Plus le potentiel E° d'un couple est **grand**, plus ce couple a tendance à passer sous sa forme réduite : **sa forme oxydée est un oxydant d'autant plus puissant**. Inversement, plus E° est petit, plus la forme réduite est un bon réducteur.

Prévision du sens spontané (comparer E_1 et E_2) : si le couple 1 a un potentiel **supérieur** au couple 2, la réaction spontanée est

$$\nu_1 \mathrm{Ox}_1 + \nu_2' \mathrm{Red}_2 \longrightarrow \nu_2 \mathrm{Ox}_2 + \nu_1' \mathrm{Red}_1 \tag{3.16}$$

(« l'oxydant du couple au potentiel élevé » + « le réducteur du couple au potentiel faible » ; se reporter à la figure du « gamma ».) Plus les potentiels sont éloignés, plus K° est grand et la réaction **totale**.

Note : en conditions non standard, il faudrait recalculer les potentiels de Nernst ; sauf concentrations très déséquilibrées, $E \simeq E^\circ$ (les concentrations n'entrent que dans un log) : l'échelle des E° suffit le plus souvent.

3.5 Détermination de grandeurs standard de réaction

3.5.1 Constante d'équilibre d'une réaction redox

Méthode des enthalpies libres standard (ex. pile Daniell $\mathrm{Cu}^{2+} + \mathrm{Zn} \rightleftharpoons \mathrm{Cu} + \mathrm{Zn}^{2+}$, $n = 2$) :

$$\Delta_r G^\circ = -nF\left(E_2^\circ - E_1^\circ\right) \quad \Rightarrow \quad K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \tag{3.17}$$

Méthode de l'égalité des potentiels (à l'équilibre, $E_{\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}} = E_{\mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}}$) :

$$\log K^\circ = \frac{n\left(E_2^\circ - E_1^\circ\right)}{0{,}05912}\ (298\ \mathrm{K}) \qquad ; \qquad K^\circ = 10^{\frac{nF\left(E_2^\circ - E_1^\circ\right)}{RT\ln 10}} \tag{3.18}$$

- **Note :** vérification Daniell : $\Delta_r G^\circ = -212{,}3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$, $K^\circ = 1{,}63 \times 10^{37}$.

3.5.2 Potentiel standard d'un couple construit à partir de K_s, K_e...

Exemple : détermination de $E^\circ\left(\mathrm{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}\right)$ à partir de $E^\circ\left(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}\right)$, $\mathrm{p}K_s\left(\mathrm{Fe(OH)_3}\right)$:

$$E^\circ\left(\mathrm{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}\right) = E^\circ\left(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}\right) + \frac{RT\ln 10}{F}\log\frac{K_s}{K_e^3} \tag{3.19}$$

- **Méthode :** addition des $\Delta_r G^\circ$ des réactions élémentaires ($\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{2+}} : -FE^\circ$; $\mathrm{Fe(OH)_3} \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{3+}} + 3\,\mathrm{OH^-} : -RT\ln K_s$; $3\,\mathrm{H^+} + 3\,\mathrm{OH^-} \rightleftharpoons 3\,\mathrm{H_2O} : -RT\ln(1/K_e)^3$...). On obtient le même résultat par **égalité des potentiels** des couples coexistant dans une même solution : à l'équilibre thermodynamique, **tous les couples d'une même solution sont au même potentiel**.
- Rappel : les E° publiés sont donnés à $\mathrm{pH} = 0$ (demi-équations équilibrées en milieu acide) sauf mention contraire.

3.5.3 Tableau des potentiels standards (Tableau 5 du polycopié, à $\mathrm{pH} = 0$, 25 °C)

Forme oxydée	Forme réduite	Demi-équation	E° (V)
F_2 (g)	F^-	$F_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,F^-$	+2,85
$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,SO_4^{2-}$	+2,05
H_2O_2	H_2O	$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	+1,78 (*)
Ce^{4+}	Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,70
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,48 (*)
Au^{3+}	Au (s)	$Au^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Au$	+1,42
Cl_2 (g)	Cl^-	$Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,33 (*)
O_2 (g)	H_2O	$\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O$	+1,23 (*)
Pt^{2+}	Pt (s)	$Pt^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,18
Br_2 (g)	Br^-	$Br_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Br^-$	+1,06
NO_3^-	NO (g)	$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons NO + 2\,H_2O$	+0,95 (*)
Hg^{2+}	Hg (l)	$Hg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,86
Ag^+	Ag (s)	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,80
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
O_2 (g)	H_2O_2	$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68 (*)
I_2 (s)	I^-	$I_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,I^-$	+0,54
O_2 (g)	OH^-	$\frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,OH^-$	+0,40 (*)
Cu^{2+}	Cu (s)	$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	+0,20 (*)
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,S_2O_3^{2-}$	+0,17
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
H^+	H_2 (g)	$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00 (*) (ESH)
Pb^{2+}	Pb (s)	$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb$	−0,126
Fe^{2+}	Fe (s)	$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe$	−0,44
Zn^{2+}	Zn (s)	$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn$	−0,76
Al^{3+}	Al (s)	$Al^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Al$	−1,67
Mg^{2+}	Mg (s)	$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mg$	−2,38
Na^+	Na (s)	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	−2,71

Forme oxydée	Forme réduite	Demi-équation	E° (V)
Li^+	Li (s)	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	−3,04

(*) potentiel dépendant du pH (donné à pH $= 0$, ou à pH $= 14$ pour le couple O_2/OH^-). En gris dans le polycopié : réactions limites de stabilité de l'eau.

Chapitre 4 — Équilibres physiques des mélanges binaires (liquide–vapeur)

4.1 Miscibilité (définitions)

- **Gaz :** deux gaz forment toujours un mélange homogène (1 phase).
- **Liquides**, trois comportements :
  - **miscibilité totale** : 1 seule phase liquide pour toutes proportions (solution **idéale** ou **non idéale**) ;
  - **miscibilité nulle** : 2 phases liquides, chacune constituée d'un corps pur ;
  - **miscibilité partielle** : au-delà de la saturation (« A saturé en B »), 2 phases liquides : L_1 (A riche, saturé en B) et L_2 (B riche, saturé en A) ; les **limites de solubilité** dépendent de la température.
- **Solides :** mêmes trois cas (notion de **solution solide** / cristaux mixtes).

4.2 Expression de la composition des mélanges

4.2.1 Fractions molaires et massiques (binaire A/B)

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad ; \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad ; \quad x_A + x_B = 1 \tag{4.1}$$

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad ; \quad w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad ; \quad w_A + w_B = 1 \tag{4.2}$$

- n_i : nombre de moles (mol) ; m_i : masse (kg ou g) ; x_i : fraction molaire ; w_i : fraction massique (toutes entre 0 et 1 ; les pourcentages, entre 0 et 100). Avec $m_i = n_i M_i$ (M_i : masse molaire).

4.2.2 Passage fraction molaire ↔ fraction massique

$$w_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + (1 - x_A) M_B} \tag{4.3}$$

$$x_A = \frac{w_A / M_A}{w_A / M_A + (1 - w_A) / M_B} \tag{4.4}$$

- **Note :** pour un binaire, connaître l'une des deux fractions suffit.

4.2.3 Système binaire à deux phases : compositions globales et par phase

Pour un mélange A/B partagé entre phase liquide (L) et phase vapeur (V) :

$$x_M = \frac{n_B}{n_A + n_B} \text{ (globale)} \qquad x_B = \frac{n_{B,L}}{n_{A,L} + n_{B,L}} \text{ (liquide)} \qquad y_B = \frac{n_{B,V}}{n_{A,V} + n_{B,V}} \text{ (vapeur)} \tag{4.5}$$

- x_M : fraction molaire globale en B (parfois notée z_B) ; x_B : fraction molaire en B du **liquide** ; y_B : fraction molaire en B de la **vapeur**. Notations équivalentes : $x_{B,L}$, $x_{B,V}$; ou en masse w_M, $w_{B,L}$ (noté aussi X_B), $w_{B,V}$ (noté aussi Y_B).

4.3 Règle des moments chimiques

Système binaire à deux phases : $n_{\text{tot}} = n_L + n_V$, $n_B = n_{B,L} + n_{B,V}$ (conservation de la matière en B) :

$$n_L\,(x_M - x_B) = n_V\,(y_B - x_M) \tag{4.6}$$

Formulations (Tableau 6 du polycopié) :

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LM}} = \frac{y_B - x_M}{x_M - x_B} \qquad \frac{n_L}{n_{\text{tot}}} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LV}} = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \qquad \frac{n_V}{n_{\text{tot}}} = \frac{\overline{LM}}{\overline{LV}} = \frac{x_M - x_B}{y_B - x_B} \tag{4.7}$$

Version massique (compositions en fractions massiques w) :

$$\frac{m_L}{m_V} = \frac{w_{B,V} - w_M}{w_M - w_{B,L}} \qquad \frac{m_L}{m_{\text{tot}}} = \frac{w_{B,V} - w_M}{w_{B,V} - w_{B,L}} \qquad \frac{m_V}{m_{\text{tot}}} = \frac{w_M - w_{B,L}}{w_{B,V} - w_{B,L}} \tag{4.8}$$

- **Note (interprétation) :** le point M (mélange global) est le **barycentre** des points L (liquide) et V (vapeur) pondéré par les quantités de matière (ou masses) — d'où le nom de « règle des moments chimiques ». Elle s'applique à **tout** système binaire à deux phases, quelles que soient les phases.

4.4 Équilibre liquide–vapeur : ébullition et pression de vapeur saturante

4.4.1 Ébullition d'un corps pur

Système fermé / ouvert : à l'équilibre liquide–vapeur d'un corps pur A, la pression partielle de A est égale à sa **pression de vapeur saturante** $P_A^*(T)$, qui ne dépend **que de la température** :

$$\mu_{A,\text{liq}}(T) = \mu_{A,\text{vap}}(T) \quad ; \quad P_A = P_A^* \tag{4.9}$$

- **Ébullition (système ouvert) :** l'ébullition a lieu lorsque la pression partielle du corps pur atteint la pression extérieure :

$$P_A = P_A^*(T_{\text{éb}}) = P_{\text{ext}} \tag{4.10}$$

- **Note :** plus P_A^* est faible à une T donnée (corps peu volatil), plus sa température d'ébullition est élevée. En présence d'air dans un récipient ouvert, $P_{\text{tot}} = P^*_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{air}}$: il faut éliminer l'air pour que l'ébullition se produise.

4.4.2 Équation de Clapeyron (corps pur, équilibre liquide–vapeur)

Forme différentielle exacte :

$$\frac{\mathrm{d}P^*}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ_T}{T\,(\bar{V}_g - \bar{V}_l)} \tag{4.11}$$

- $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_T$: enthalpie molaire standard de vaporisation (J·mol^{-1}) à T ; $\bar{V}_g$, $\bar{V}_l$: volumes molaires de la vapeur et du liquide (m³·mol^{-1}) ; P^* : pression de vapeur saturante.

Les 3 hypothèses simplificatrices d'intégration : 1. la vapeur est un **gaz parfait** : $\bar{V}_g = RT/P$; 2. le volume molaire du liquide est **négligeable** devant celui du gaz : $\bar{V}_g - \bar{V}_l \simeq \bar{V}_g$; 3. $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ est **indépendant de la température**.

Forme intégrée (loi de Clapeyron simplifiée) :

$$\ln P^* = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT} + \beta = -\frac{\alpha}{T} + \beta \qquad \text{avec } \alpha = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \tag{4.12}$$

- α (K) et β (sans dimension) : constantes caractéristiques du corps pur ($\ln P^*$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $-\alpha$) ; attention à l'unité de P^* dans le ln (Torr, atm, bar... : elle est absorbée dans β).

Forme à deux températures :

$$\ln \frac{P_2^*}{P_1^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{4.13}$$

- **Note :** β peut aussi se déterminer par une donnée (T_1, P_1^*) : $\beta = \ln P_1^* + \alpha/T_1$. On peut estimer $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ avec la règle de Trouton (non au programme) — ici, toujours par les données CRC ou les deux points.

4.4.3 Équilibre liquide–vapeur d'un mélange binaire (variables)

4 variables intensives : T, $P = P_A + P_B$, x_A (liquide), y_A (vapeur), liées par 2 équations d'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_{A,\text{liq}}(T, P, x_A) = \mu_{A,\text{vap}}(T, P, y_A) \qquad ; \qquad \mu_{B,\text{liq}}(T, P, x_A) = \mu_{B,\text{vap}}(T, P, y_A) \tag{4.14}$$

- **Note :** il faut fixer **2** variables (ex. T et x_A pour un isotherme ; P et x_A pour un isobare) pour déterminer les deux autres. Comme $x_A + x_B = 1$ et $y_A + y_B = 1$, une seule fraction par phase est indépendante.

4.5 Solutions idéales : loi de Raoult, diagrammes

4.5.1 Loi de Raoult (déduite de l'égalité des potentiels)

Dans un mélange liquide **idéal** en équilibre avec sa vapeur (mélange de gaz parfaits) :

$$\boxed{P_A = x_A\, P_A^* \qquad ; \qquad P_B = x_B\, P_B^*} \tag{4.15}$$

- P_i : pression partielle de i au-dessus du mélange ; P_i^* : pression de vapeur saturante du corps pur i à la T considérée ; x_i : fraction molaire de i en phase liquide.
- **Énoncé :** « la pression partielle d'un constituant est égale à sa pression de vapeur saturante pondérée par sa fraction molaire dans la phase liquide. »

4.5.2 Loi de Dalton (composition de la vapeur)

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{x_B\, P_B^*}{P} \tag{4.16}$$

- $P = P_A + P_B$: pression totale. **Conséquence :** la vapeur en équilibre est **plus riche en constituant le plus volatil** (celui dont P^* est le plus grand) que le liquide ($y_B < x_B$ si B est le moins volatil).

4.5.3 Diagramme isotherme d'une solution idéale

$$P = P_A + P_B = (1 - x_B)\, P_A^* + x_B\, P_B^* \tag{4.17}$$

- **Construction :** (4.17) est une **droite** (courbe d'ébullition) de $(0, P_A^*)$ à $(1, P_B^*)$; la courbe de rosée se calcule avec (4.16). Les pressions partielles $P_B = x_B P_B^*$ et $P_A = (1 - x_B) P_A^*$ sont des droites.
- **Lecture du diagramme** (ordonnée P, abscisse composition) : au-dessus de la courbe d'ébullition = **liquide** ; sous la courbe de rosée = **vapeur** ; entre les deux = **équilibre L–V** (les compositions x_B et y_B se lisent en projection horizontale des points C et D sur les deux courbes).
- **Note :** dans un isotherme, la courbe d'ébullition est **au-dessus** de la courbe de rosée ; les deux courbes se rejoignent en $x = 0$ ($P = P_B^* ... = P^*_{\text{corps pur}}$ de l'extrémité) et $x = 1$.

4.5.4 Diagramme isobare d'une solution idéale

$$x_B = \frac{P - P_A^*}{P_B^* - P_A^*} \tag{4.18}$$

- **Construction :** pour chaque T, calculer $P_A^*(T)$ et $P_B^*(T)$, puis x_B avec (4.18) (**courbe d'ébullition**) et y_B avec (4.16) (**courbe de rosée**).
- **Lecture :** dans un isobare (ordonnée T), la courbe d'ébullition est **en-dessous** de la courbe de rosée ; les courbes se rejoignent aux températures d'ébullition des corps purs à la pression P.
- **Interprétation à chauffage continu :** à l'ébullition, les premières vapeurs sont plus riches en volatil ($y > x$) ; le liquide s'appauvrit en volatil et le point figuratif liquide glisse sur la courbe d'ébullition, la vapeur sur la courbe de rosée (règle des moments pour les quantités).

Construction d'un isobare à partir d'isothermes : en reliant, sur chaque isotherme à T fixée, les points de composition x (courbe d'ébullition) et y (courbe de rosée) pour la pression P visée, puis en reportant (x, T) et (y, T) dans le diagramme isobare.

4.6 Solutions non idéales (miscibilité totale)

4.6.1 Écarts à la loi de Raoult

- **Écart positif :** $P_i > x_i P_i^*$ — les interactions A–B sont **plus faibles** que A–A et B–B : la volatilité de chaque constituant est augmentée (ex. éthanol–eau).
- **Écart négatif :** $P_i < x_i P_i^*$ — les interactions A–B sont **plus fortes** (attraction excessive, liaisons hydrogène ; ex. chloroforme–acétone) : chaleurs de mélange négatives ; cas **peu fréquent**.
- **Signature :** la courbe d'ébullition de l'isotherme n'est plus une droite.

4.6.2 Azéotrope (fort écart à la loi de Raoult)

Si l'écart est important, la courbe de pression totale présente un **extremum** (maximum si écart positif, minimum si écart négatif) : les deux courbes (ébullition et rosée) s'y rejoignent avec une tangente horizontale. Le point commun est l'**azéotrope** :

$$x_{\text{az}} = y_{\text{az}} \qquad ; \qquad T_{\text{éb}} = T_{\text{rosée}} = \text{constante} \tag{4.19}$$

- **Note :** un mélange azéotropique bout à composition et température constantes (« comme un corps pur »). **L'azéotrope est un obstacle à la séparation totale par distillation fractionnée** (le résidu ou le distillat tend vers la composition azéotropique). On peut jouer sur la pression : l'azéotrope eau–éthanol (95 % éthanol sous 760 Torr) disparaît sous $P < 90$ Torr.

4.6.3 Solutions très diluées : loi de Henry

Pour $x_B \to 0$ (B = soluté, A = solvant), la courbe $P_B = f(x_B)$ est tangente à une droite de pente $K_{H,B}$ (constante de Henry, dimension d'une pression) :

$$\boxed{P_B = K_{H,B}\, x_B} \tag{4.20}$$

- $K_{H,B}$: constante de Henry du soluté B (Pa) ; valable d'autant mieux que x_B est faible.
- **Rôle des deux lois :** le **solvant** (grand x_A) suit la **loi de Raoult** ; le **soluté** très dilué suit la **loi de Henry**.
- **Constantes à 25 °C (Tableau 7) :** CO_2 : $K_H = 1{,}68 \times 10^8$ Pa ; O_2 : $4{,}4 \times 10^9$ Pa ; N_2 : $8{,}6 \times 10^9$ Pa.
- **Note :** très utilisée pour la solubilité des gaz dans l'eau (ex. : solubilité de O_2 sous $P_{O_2} = 0{,}2$ atm : $x_{O_2} \approx 4{,}6 \times 10^{-6}$, soit ≈ 8 p.p.m.).

4.7 Miscibilité partielle à l'état liquide

4.7.1 Courbe de démixtion (miscibilité liquide–liquide)

Exemple eau/phénol sous $P = 1$ bar : à 10 °C, trouble à partir de $w_{\text{phénol}} = 8{,}5\,\%$ (phase L_1 riche en eau saturée en phénol) avec seconde phase L_2 à $w_{\text{phénol}} = 74{,}0\,\%$ (phénol saturé en eau). Entre les deux : 2 phases de **compositions fixes** (à T, P données) — seule leur masse respective varie.

- **Équilibre des deux phases liquides :** $\mu_{i,L_1} = \mu_{i,L_2}$ pour chaque espèce (2 équations, 2 compositions inconnues à T, P fixées).
- **Courbe de démixtion :** lieu des points L_1 et L_2 en fonction de T ; à l'intérieur de la courbe : 2 phases liquides ; à l'extérieur : 1 phase. **Limites de solubilité** : compositions w^{L_1} et w^{L_2} (fonctions de T, croissantes avec T dans le cas eau/phénol).
- **Température critique** (de miscibilité) : température (68 °C pour eau/phénol) au-dessus de laquelle la miscibilité devient totale (points L_1 et L_2 confondus). Certains systèmes présentent une température critique **minimale** (zone diphasique fermée), voire deux températures critiques (minimale et maximale).

Règle des moments chimique sous la courbe de démixtion (en masses) :

$$m_{L_1} \cdot \overline{L_1 M} = m_{L_2} \cdot \overline{M L_2} \qquad \Longleftrightarrow \qquad \frac{m_{L_1}}{m_{L_2}} = \frac{w^{L_2} - w_M}{w_M - w^{L_1}} \tag{4.21}$$

- **Note :** les compositions étant en % massique, on raisonne en **masses** de phases.

4.7.2 Hétéroazéotrope (ébullition en présence de deux liquides partiellement miscibles)

Exemple eau/isobutanol : à l'ébullition d'un mélange diphasique, une vapeur de composition fixe apparaît **avant** miscibilité complète des liquides. Système binaire à **3 phases** (L_1, L_2, V) : 4 inconnues (T et les 3 compositions) et 4 équations d'égalité des potentiels ($\mu_{i,L_1} = \mu_{i,L_2} = \mu_{i,V}$ pour les deux constituants) :

$T_{\text{éb}}$ est unique et y_H est fixe : courbe d'ébullition horizontale dans la zone diphasique (4.22)

- **Note :** c'est l'**hétéroazéotrope** (à distinguer de l'azéotrope !) : vapeur en équilibre avec deux phases liquides. Que la miscibilité totale soit atteinte avant ou après l'ébullition, le fuseau L–V final est celui d'une solution non idéale (azéotrope possible, ex. eau/phénol avec azéotrope à 99 °C).

4.8 Miscibilité nulle à l'état liquide

Deux liquides totalement immiscibles (ex. H_2O/CCl_4 : molécule polaire / apolaire). À l'équilibre, chaque phase liquide pure crée au-dessus d'elle sa propre pression de vapeur saturante :

$$P_A = P_A^*(T) \qquad ; \qquad P_B = P_B^*(T) \tag{4.23}$$

$$\boxed{P = P_A^*(T) + P_B^*(T)} \tag{4.24}$$

Température d'ébullition du mélange (hétéroazéotrope) — unique, indépendante des proportions :

$$P = P_A^*(T_{\text{éb,H}}) + P_B^*(T_{\text{éb,H}}) \tag{4.25}$$

- **Conséquences :**
  - la **courbe d'ébullition est horizontale** (zone des deux liquides) ;
  - $T_{\text{éb,H}}$ est **inférieure** à la température d'ébullition de chacun des deux corps purs à la même P (ex. : eau/CCl_4 : 67 °C, contre 100 et 76,7 °C) — c'est le principe de l'**entraînement à la vapeur** (hydrodistillation) ;
  - la composition de la vapeur est **unique** (hétéroazéotrope), donnée par la loi de Dalton :

$$y_H = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B^*(T_{\text{éb,H}})}{P_A^*(T_{\text{éb,H}}) + P_B^*(T_{\text{éb,H}})} \tag{4.26}$$

Courbes de rosée de part et d'autre de l'hétéroazéotrope (exemple eau(A)/CCl_4(B), y_V = fraction molaire en B de la vapeur) :

$$y_V = \frac{P - P_A^*(T)}{P} \text{ (à gauche de H : il ne reste que le liquide A pur)} \qquad ; \qquad y_V = \frac{P_B^*(T)}{P} \text{ (à droite de H : il ne} \tag{4.27}$$

- **Note :** à gauche de H, la vapeur s'appauvrit en B quand T augmente (car P_A^* croît) ; à droite de H, elle s'enrichit en B. À l'ébullition, la phase la plus « entraînée » disparaît la première ; ensuite T augmente jusqu'à la $T_{\text{éb}}$ du corps pur restant.

4.9 Distillation fractionnée

Principe : une vapeur est toujours plus riche en constituant le plus volatil que le liquide d'où elle provient (loi de Raoult/Dalton). Par une succession d'évaporations et de condensations (« marches d'escalier » inscrites dans le fuseau du diagramme isobare, une par plateau de colonne), on obtient :

- en **tête de colonne** (le plus froid) : le **distillat**, riche en constituant le plus volatil ;
- en **pied de colonne** (bouilleur, le plus chaud) : le **résidu**, riche en constituant le moins volatil.

Colonne à plateaux : la charge (x_0) est introduite en milieu de colonne ; la vapeur monte en s'enrichissant en volatil, le liquide descend en s'enrichissant en moins volatil ; à reflux total (système fermé), $x_1 = y_0$, $x_2 = y_1$, etc.

Limites : - séparation totale possible dès que le diagramme isobare n'a qu'**un seul fuseau** (solution idéale ou non idéale sans azéotrope) ; - en présence d'un **azéotrope** : si le mélange est azéotropique, il se comporte comme un corps pur ; sinon, le résidu **ou** le distillat tend vers la composition azéotropique (Figure 34) — obstacle à la séparation totale (contournable par changement de pression) ; - avec **miscibilité nulle** : la température d'ébullition et la composition de la vapeur sont

fixes (entraînement à la vapeur : purification de molécules thermosensibles, extraction d'huiles essentielles).

Bilan matière après distillation (pour une charge de n_{tot} moles de composition x_M, en régime idéalisé) :

$$n_{\text{distillat}} + n_{\text{résidu}} = n_{\text{tot}} \quad ; \quad n_{\text{distillat}}\, x_{\text{dist}} + n_{\text{résidu}}\, x_{\text{rés}} = n_{\text{tot}}\, x_M \tag{4.28}$$

(ou les versions massiques avec w et m) — c'est la règle des moments appliquée au couple charge/produits.

Annexes

A. Lois qualitatives à connaître

1. **Principe de Le Chatelier** (loi de modération) : le système s'oppose partiellement à la perturbation imposée à un de ses facteurs intensifs (T, P, activités).
   - $T \uparrow \rightarrow$ sens **endothermique** ; $T \downarrow \rightarrow$ sens **exothermique** (loi qualitative de van't Hoff).
   - $P \uparrow \rightarrow$ sens qui **diminue** n_{gaz} ; $P \downarrow \rightarrow$ sens qui l'augmente (hors gaz inertes).
   - Activité $\uparrow$ pour un constituant $\rightarrow$ le système le **consomme** ; ajout d'un solide/liquide pur ($a = 1$) : sans effet.
2. **Égalité des potentiels chimiques** à l'équilibre : un constituant migre du potentiel élevé vers le potentiel faible ; à l'équilibre $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$ dans toutes les phases ; tous les couples redox d'une même solution sont au même potentiel.
3. **Règle du gamma** : la réaction spontanée va de l'espèce la plus instable (oxydant du couple à E° élevé / acide à $\text{p}K_a$ bas) vers la plus stable ; $K^\circ > 10^4 \Rightarrow$ réaction **totale**.
4. **Volatilité** : la vapeur en équilibre est plus riche que le liquide en constituant le plus volatil ; deux liquides immiscibles boutent à une température **inférieure** à celle de chaque corps pur (entraînement à la vapeur) ; un azéotrope ($x = y$) bloque la séparation par distillation.

B. Table des symboles et unités (lexique du polycopié)

Symbole	Grandeur	Unité (SI et dérivées)
n	quantité de substance	mol
m	masse	kg (g, mg…)
V	volume	m³ (cm³, L)
$\bar{V}$	volume molaire	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
C_i, $[i]$	concentration du constituant i	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ = M)
M	masse molaire	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
P	pression	Pa (bar, Torr, atm)
P_{tot}	pression totale	Pa
P_i	pression partielle de i	Pa
P_i^*	pression de vapeur saturante de i	Pa
ρ	masse volumique	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
s	solubilité	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Symbole	Grandeur	Unité (SI et dérivées)
x_i	fraction molaire de i en phase liquide	sans unité
y_i	fraction molaire de i en phase vapeur	sans unité
w_i, $w_{i,L}$	fraction massique de i (en phase liquide)	sans unité
Q, W	chaleur, travail	J, kJ
U	énergie interne	J, kJ
H, H°, $\Delta_r H^\circ$	enthalpie (standard, de réaction)	J ; J·mol^{-1}
G, G°, $\Delta_r G^\circ$	enthalpie libre (standard, de réaction)	J ; J·mol^{-1}
S, S°, $\Delta_r S^\circ$	entropie (standard, de réaction)	J·K^{-1} ; J·mol^{-1}·K^{-1}
T	température absolue (Kelvin)	K
θ	température (Celsius)	°C ($0\,^\circ\text{C} = 273\,\text{K}$)
μ, μ°	potentiel chimique (standard)	J·mol^{-1}
a_i	activité du constituant i	sans unité
C°	concentration standard	$1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1\ \text{M}$
P°	pression standard	$100\,000\ \text{Pa} = 1\ \text{bar}$
K° (K)	constante d'équilibre	sans unité
K_a, K_b	constante d'acidité / de basicité	sans unité
K_e	constante de dissociation de l'eau	10^{-14} (25 °C)
K_s	constante de solubilité (produit de solubilité)	sans unité
K_{fg}	constante de complexation (formation globale)	sans unité
K_H	constante de Henry	Pa
E	force électromotrice (fem) / potentiel d'électrode	V, mV
E°	potentiel standard (fem standard)	V, mV
ξ	avancement de la réaction	mol
ν_i	nombre stœchiométrique du constituant i	sans unité
α	degré de dissociation (ou $\alpha = \Delta_{\text{vap}} H^\circ / R$ en ch. 4)	sans unité (K en ch. 4)
τ	taux d'avancement à l'équilibre	sans unité
r	rendement à l'équilibre	sans unité
pH	potentiel hydrogène	sans unité

Symbole	Grandeur	Unité (SI et dérivées)
I, t, q	intensité, durée, charge électrique	A, s, C
φ	phase physique (L : liquide, V/G : vapeur/gaz, S : solide)	—

Abréviations : r : réaction ; f : formation ; diss : dissolution ; fus : fusion ; vap : vaporisation ; sub : sublimation ; éb : ébullition ; éq : équilibre ; ESH : électrode standard à hydrogène.

C. Préfixes

m (milli, 10^{-3}), µ (micro, 10^{-6}), n (nano, 10^{-9}), p (pico, 10^{-12}), f (femto, 10^{-15}), a (atto, 10^{-18}) ; k (kilo, 10^{3}), M (méga, 10^{6}), G (giga, 10^{9}), T (téra, 10^{12}), P (péta, 10^{15}), E (exa, 10^{18}).