IPEIN

المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل

Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul

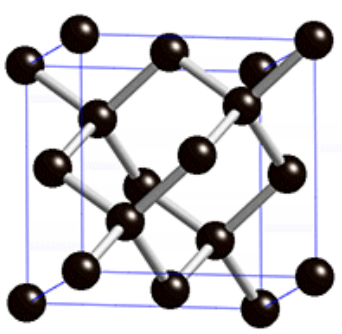
Cours Chimie inorganique (2ème année : MP & ST)

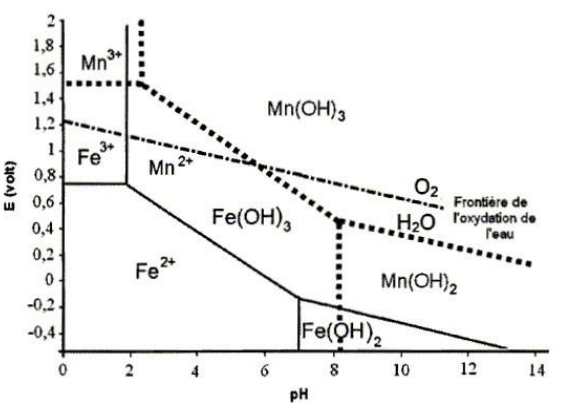
Proposé par : Mourad BEN SIK ALI





Thème	Chapitre
Cristallographie	**1.** Introduction et notions de base de la cristallographie
	2. Cristaux métalliques
	3. Cristaux ioniques
	4. Cristaux covalents
Équilibres de phases (Approche thermodynamique)	**5.** Diagramme de phases d'un corps pur
	6. Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-vapeur
	6. Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-vapeur
	7. Diagrammes binaires d'équilibre isobare de phases solide-liquide
Électrochimie	**8. D**iagramme de Pourbaix (E-pH)
	9. Courbes intensité-potentiel





A.U: 2020-2021

IPEIN

المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل

Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul

Cours de chimie
Inorganique
(2ème année-ST/SM)

Thème 1 :
Cristallographie

Proposé par : Mourad BEN SIK ALI

A.U. 2020 - 2021

Cours de chimie Inorganique
(2ème année-ST/SM)

A.U. 2020 - 2021

IPEIN
المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل
Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul

Thème 1 : Cristallographie

Mourad BEN SIK ALI

Thème 1 : Cristallographie

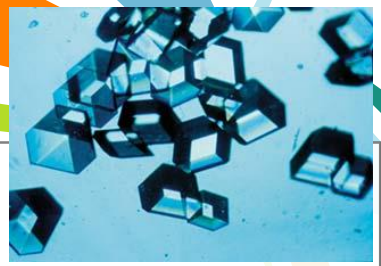
Partie I :
Introduction et notions de base de la cristallographie

Cours de chimie Inorganique
(2ème année-ST/SM)

Mourad BEN SIK ALI

(2020-2021)

Introduction



La cristallographie est la science des cristaux.
***Elle concerne la forme extérieure,* la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux.**

À l'origine, la cristallographie, était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Ultérieurement, on a constaté que l'état cristallin n'était pas le fait des seuls minéraux et que c'était un état de la matière très courant.

Aussi, vers le milieu du XIX^{e} siècle, la cristallographie est devenue une science à part entière. Depuis très longtemps on pense que l'aspect extérieur des cristaux est lié à un ordonnancement interne régulier de la matière.

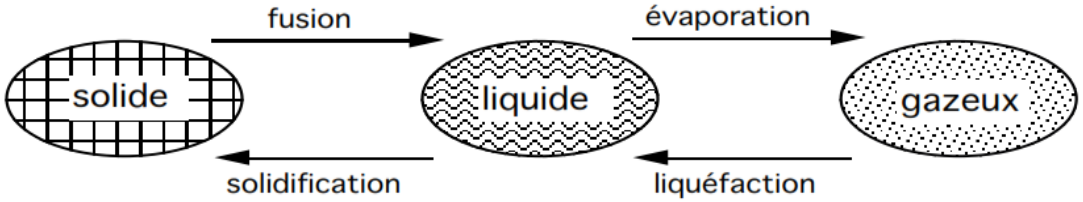
L'étude de la géométrie microscopique des solides permet de tirer des informations sur leurs propriétés macroscopiques (dureté, élasticité...) et chimiques (alliages...).

Ce cours d'introduction présente les bases de l'étude cristallographique.

Généralités

Les trois états de la matière

La matière existe à l'état solide, liquide ou gazeux. On parle aussi de phase solide, liquide ou gazeuse.

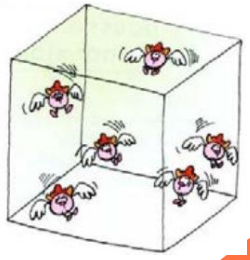


Du désordre à l'ordre :

L'état solide

L'état liquide

L'état gazeux

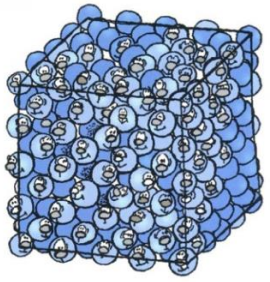


C'est l'état le plus désordonné: les molécules sont en agitation perpétuelle et les forces d'interactions restent très faibles en raison de la dispersion des molécules.

L'état liquide est un état fluide, malgré la valeur plus élevée des forces d'interactions moléculaires.



C' est un état compact et le plus souvent ordonné . Les entités (molécules, atomes ou ions) sont au contact, et rangées selon une périodicité tridimensionnelle .



L’état solide: amorphe ou cristallin ??

La matière solide se caractérise par une cohésion relativement forte :

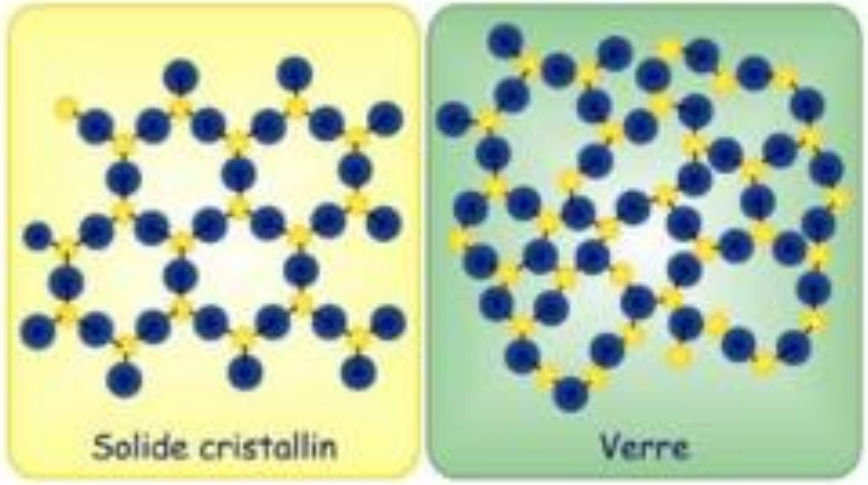
À quelques exceptions près, il s'agit de l'état de la matière la plus dense.

Cela s'explique par l'existence d'interactions entre ses composants (atomes, ions, molécules…), de nature attractive.

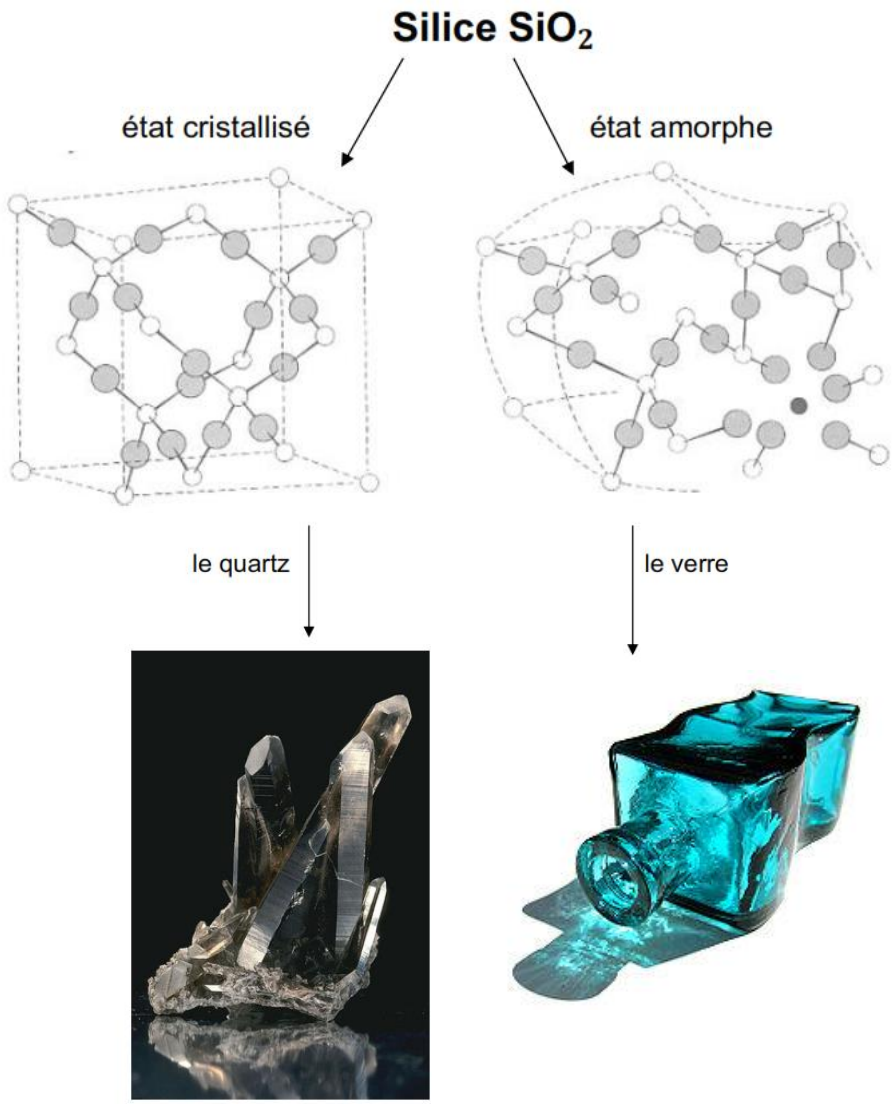
Ainsi contrainte à occuper un minimum d'espace, la matière adopte souvent deux types de configurations.

- Les composants (atomes, ions, molécules…) sont arrangés de manière régulières (uniforme) suivant les trois directions de l’espace **: ce sont les cristaux.**

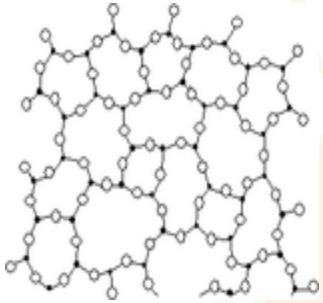
- Les entités ne sont pas ordonnées (irréguliers), et apparaissent comme des « liquides figés ». Ces matériaux solides sont, généralement, appelés « matériaux amorphes »(ex : le verre).



Solide cristallin et solide amorphe (exemple)



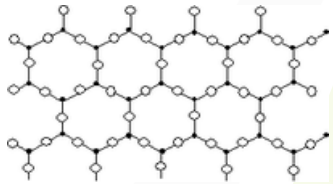
L'état solide: amorphe ou cristallin ??



— **les solides amorphes ou verres**, dans lesquels l'assemblage des entités ne présente **aucun ordre à moyenne et grande distance.**
Les caractéristiques de l'état vitreux sont globalement les mêmes que celles de l'état cristallisé, à part **l'absence de point de fusion net** : il y a ramollissement progressif du solide et le phénomène thermique qui accompagne la fusion d'un verre se prolonge sur une vaste gamme de températures.
L'état vitreux est thermodynamiquement instable, mais la transformation en solide cristallin est très lente, ce qui présente quelques avantages pratiques…



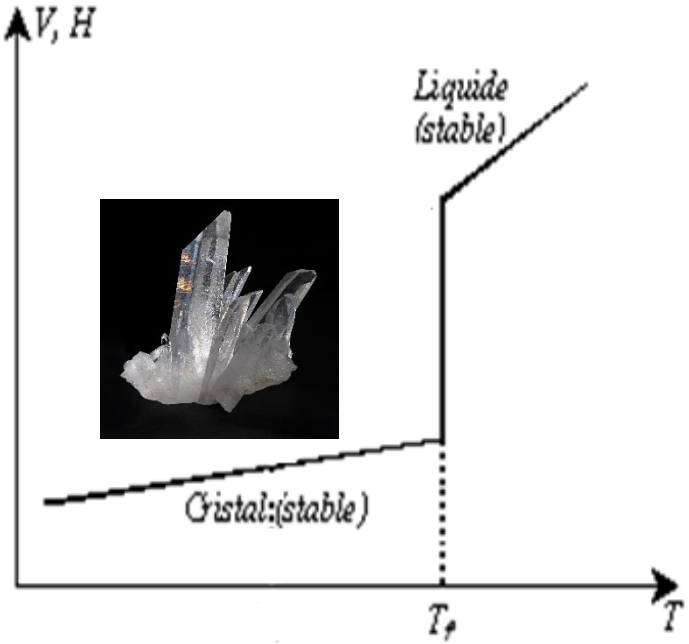
— les solides cristallins où, au contraire, l'assemblage est très régulier.
Ils se caractérisent par une température de fusion nette (palier de changement d'état sous pression fixée).
On peut aussi remarquer que l'état cristallin n'est pas un état isotrope, comme l'état liquide où les propriétés sont semblables dans toutes les directions, mais un état *anisotrope* où certaines directions sont priviligiées,

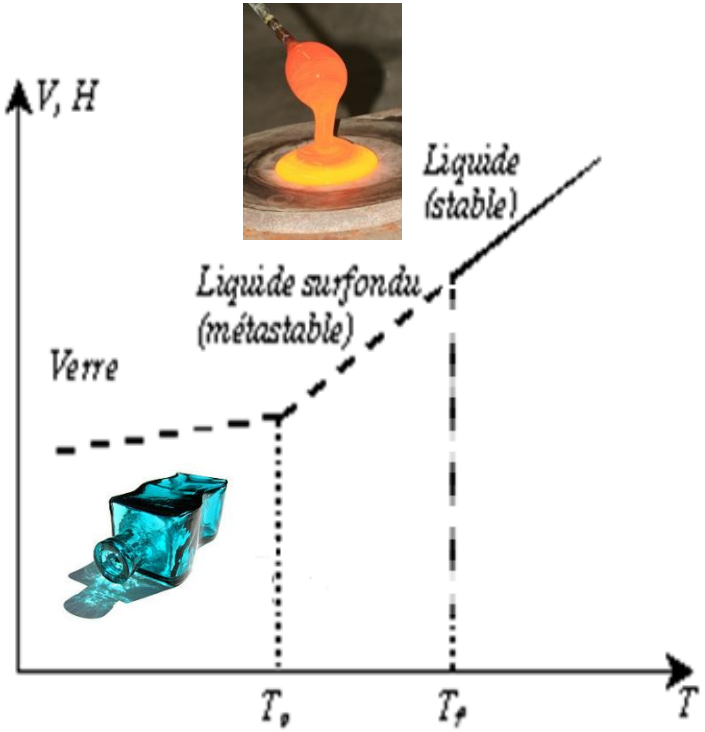




L'état solide: amorphe ou cristallin ??

Variations thermiques du volume spécifique V et de l'enthalpie H lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin).





— les solides cristallins se caractérisent par une température de fusion nette (palier de changement d'état sous pression fixée).

— **les solides amorphes ou verres**, **se caractérisent par l' absence de point de fusion net** : il y a ramollissement progressif du solide et le phénomène thermique qui accompagne la fusion d'un verre se prolonge sur une vaste gamme de températures.

les solides cristallins

Dans la suite de ce cours, on s'intéressera à l'étude des solides cristallins

classification des cristaux

On classe en général les cristaux **d'après la nature de la liaison** assurant les interactions entre ses composants (atomes, ions, molécules…). Ces forces peuvent être de nature électrique, chimique, magnétique, etc…

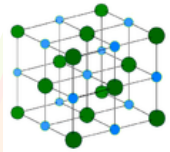
les cristaux

- **Cristaux métalliques: les entités sont des atomes métalliques et la liaison est dite liaison métallique. Exemples : Na(s), Fe(s)**



- **Cristaux ioniques: les entités sont des ions (cation et anions) et la liaison est dite liaison ionique. Exemples : NaCl(s), CsCl(s),…**





- **Cristaux covalents: les entités sont des atomes non métalliques et la liaison est de nature covalente. Exemples : C(s), Si(s)**





- **Cristaux moléculaires: les entités sont des molécules d'atomes. La cohésion est assurée par des interactions électrostatiques entre dipôles d'origines différents((liaison de Van Der Waals, liaison hydrogène,…). Exemples: I_2(s), H_2O(s),…**





Propriétés physiques:

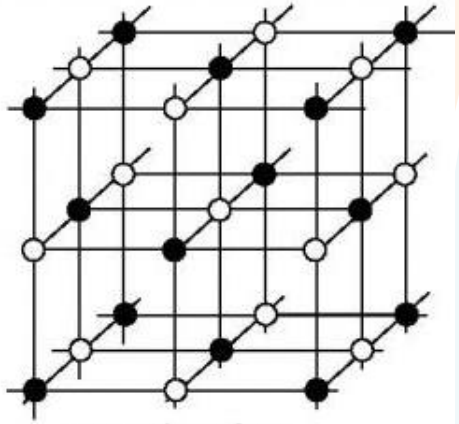
Les propriétés physiques des cristaux varient énormément d'une catégorie à une autre. Par exemple :

La température de fusion est relativement élevée pour les cristaux ioniques, métalliques et covalents (liaisons fortes). Elle est faible dans le cas des cristaux moléculaires (liaison faible).

Les cristaux métalliques sont conducteurs de courant électriques contrairement aux cristaux moléculaires et ioniques.

Choix du modèle: Le cristal parfait

Comme le gaz parfait est le modèle idéal de la matière à l'état gazeux, le cristal parfait constitué la base de l'étude de la matière à l'état solide cristallisé.



cristal parfait

Le cristal parfait

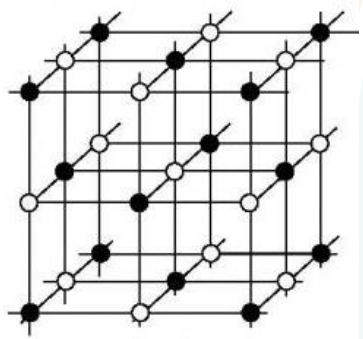
Le **« cristal parfait »** est un modèle utilisé pour représenter la structure de la matière cristalline.

Ce modèle considère qu'un cristal est un empilement ordonné et infini d'atomes, d'ions ou de molécules.

Un cristal peut être décrit à l'aide d'une entité mathématique, **le *réseau***, et d'un contenu matériel, **le *motif***. « L'assemblage » constitue le cristal.

Ce réseau possède des propriétés de symétrie (des axes de rotation directs et inverses, des miroirs, des plans et des centres de symétrie°.

Le cristal parfait n'existe pas, mais peut constituer un modèle valable sur des échelles telles que les dimensions du cristal sont très petites devant la zone observée.

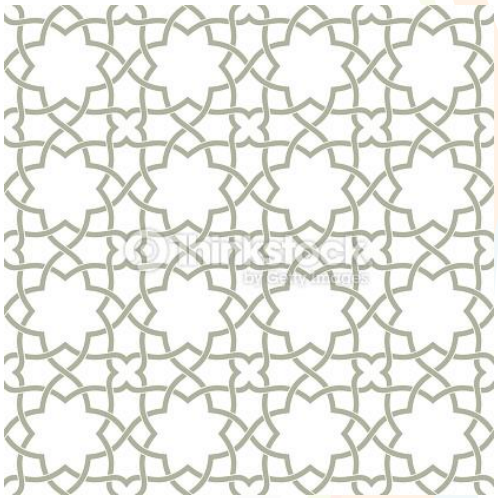


cristal parfait

Le réseau cristallin

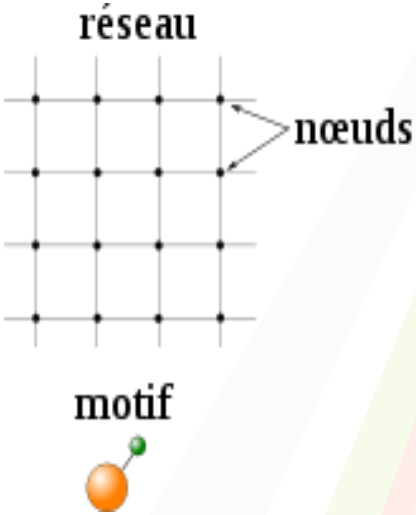
Un solide cristallin est constitué par **la répétition périodique** dans les **3 dimensions** de l'espace d'un motif atomique ou moléculaire; de la même façon qu'un papier peint,

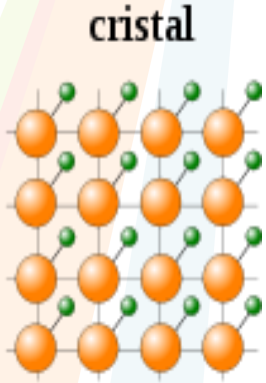
La périodicité de la structure d'un cristal est donc représentée **par un ensemble de points régulièrement disposés**.



papier peint

Cet ensemble est appelé réseau cristallin et les points le constituant sont appelés nœuds du réseau.





Le réseau cristallin

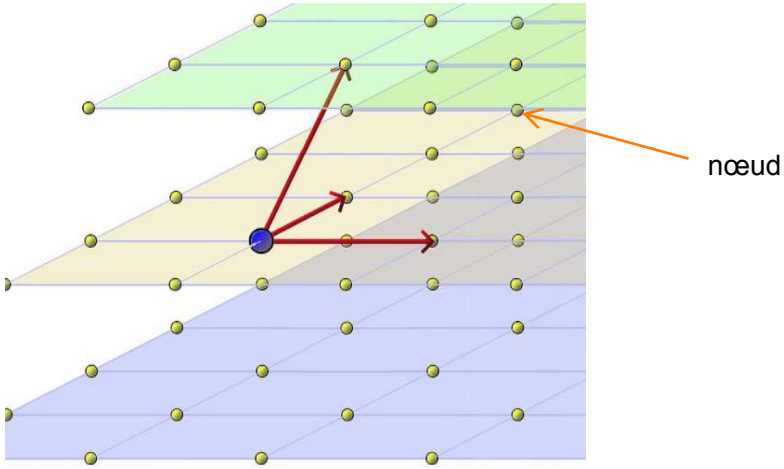
En cristallographie, un réseau est une distribution régulière de points – appelés nœuds – dans l'espace qui représente la périodicité de la distribution atomique d'un cristal.

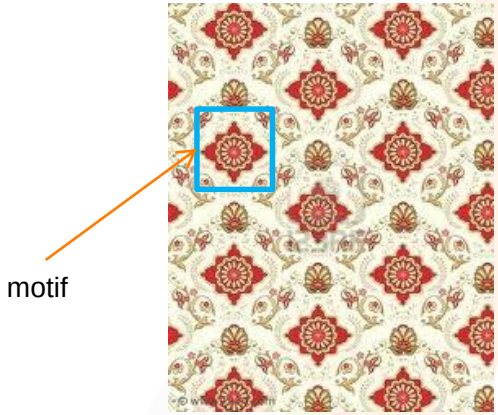
À cause de la périodicité du réseau, toute paire de nœuds (O, M) définit un vecteur :

$$\overrightarrow{OM} = a.\vec{a} + \mathrm{b}.\vec{b} + \mathrm{c}.\vec{c}$$

***a*, *b*, *c* étant des entiers relatifs.**

Les trois vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont linéairement indépendants et constituent une base du réseau cristallin.
Pour chaque réseau, il existe une infinité de bases.





Le nœud peut être occupé par un objet (fleur d'un papier peint, brique d'un mur, carreau d'un carrelage, …) qui est répété périodiquement qu'on appelle **motif.**

Le motif est un atome (ou un groupe d'atomes, un ion ou des ions) qui permet de retrouver le cristal par pavage régulier dans l'espace.

Notion de symétrie

DÉFINITION DES OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE

Le postulat fondamental de la cristallographie géométrique est que le réseau cristallin reste invariant, (transformation du réseau en lui-même et sans déformations) lors de certains « déplacements » de l'espace.

Ces déplacements sont appelées **opérations de recouvrement ou opérations de symétrie.**

D'une manière générale, on dit qu'un objet ou phénomène possède de la symétrie, s'il existe une ou plusieurs opérations (de symétrie) qui le laisse(nt) invariant.

Les déplacements qui ramènent le réseau en coïncidence avec lui-même, si on se limite aux symétries d'orientation, comportent :

– *les translations,*
– *l'inversion,*
– *les rotations,*
– *le produit des rotations par l'inversion.*

Les points invariants lors d'une opération de symétrie sont les points constitutifs de l'élément de symétrie par rapport auquel cette opération est effectuée : le plan de symétrie, l'axe de rotation et le centre de symétrie.

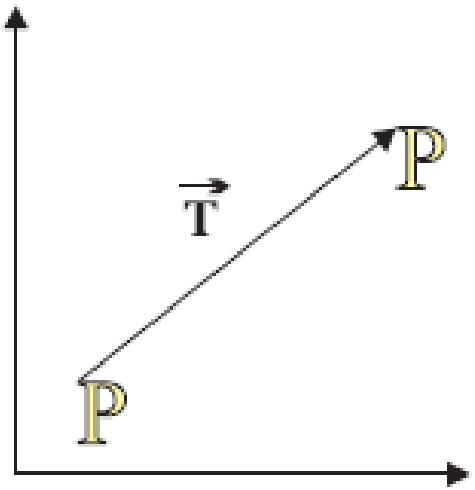
Operations de symétrie

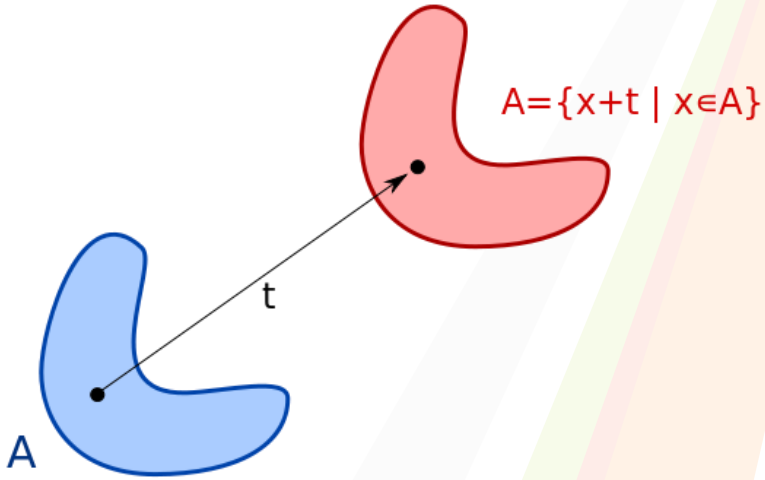
Les translations

Dans cette opération de symétrie il n'y a aucun point fixe (sauf pour la translation nulle). Donc dans un réseau cristallin les translations ne sont des opérations de symétrie que si le réseau est infini.

Le vecteur **T de la translation doit être un vecteur semblable** à une combinaison linéaire des vecteurs de base de ce réseau, afin de laisser celui-ci invariant dans l'opération.

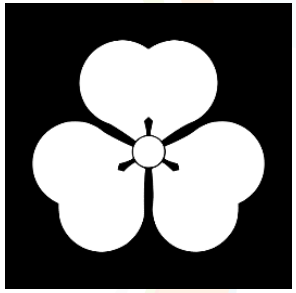
On peut remarquer que, dans cette opération de symétrie, l'objet initial et l'objet final sont rigoureusement superposables.





Operations de symétrie

Les rotations



Les rotations laissent un ensemble de points invariants (l'axe de rotation) dans l'opération de symétrie.

Les rotations sont caractérisées par l'axe de rotation **u et par φ, valeur de l'angle de rotation.**

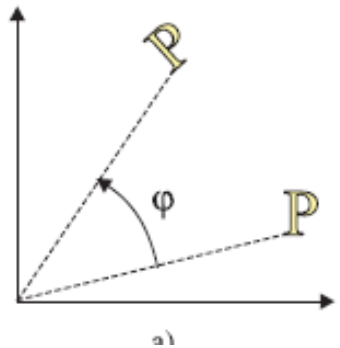
On note habituellement les rotations : R(u, φ).

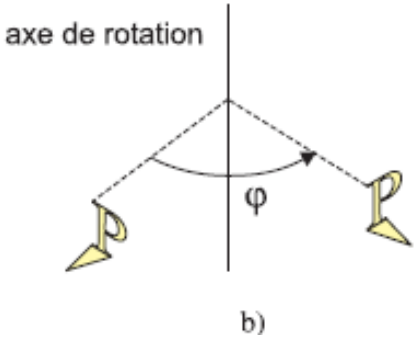
Si $\varphi = 2\pi/n$ ***(avec n entier), on dit que l'axe de rotation est d'ordre n et on le note*** C_n.

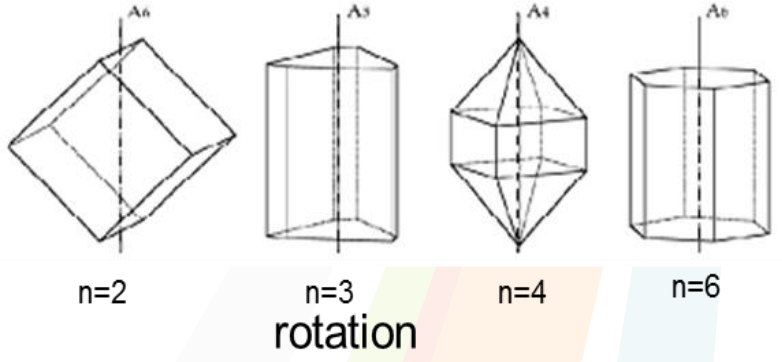
Après n opérations on retrouve la situation initiale.

On a un axe *binaire pour n = 2 (notation C2), ternaire pour n = 3...*

Dans une rotation, l'objet initial et l'objet final sont rigoureusement superposables après une succession de rotations infinitésimales.



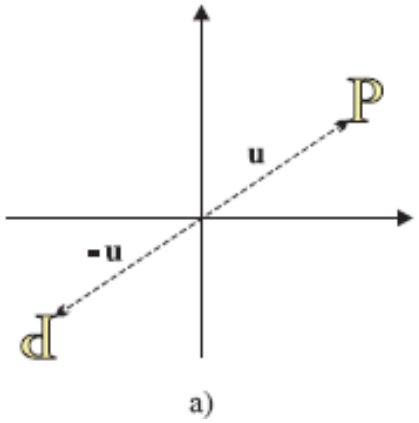




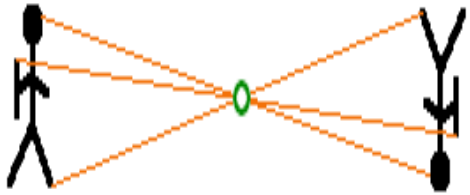
Operations de symétrie

L'inversion

L'inversion I ou « symétrie-point » est une opération de symétrie qui transforme un vecteur en son opposé et ne laisse qu'un point de l'espace invariant (ce point est le centre de symétrie). I(**u) = I** $\cdot$ ***u* = −*u***



a)



Il faut remarquer qu'à la suite d'une inversion, L'objet initial et l'objet final *ne sont pas superposables.*
L'objet final est l'image dans un miroir de l'objet initial (comme une main droite et une main gauche).

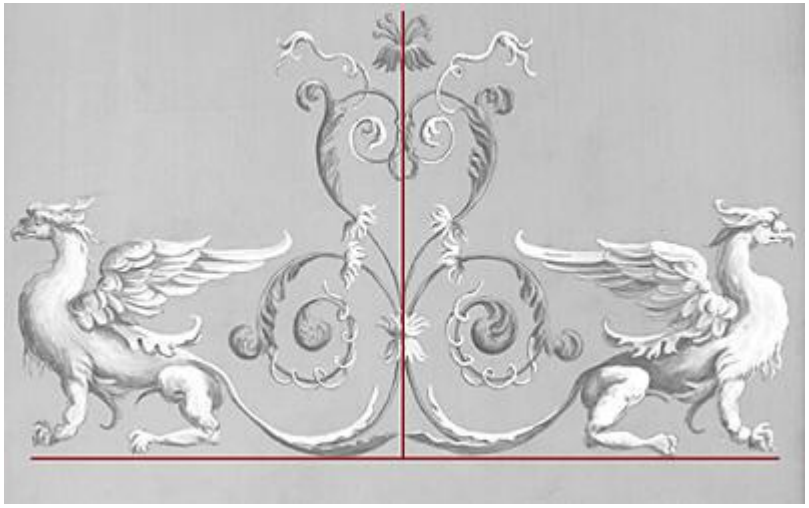
Operations de symétrie

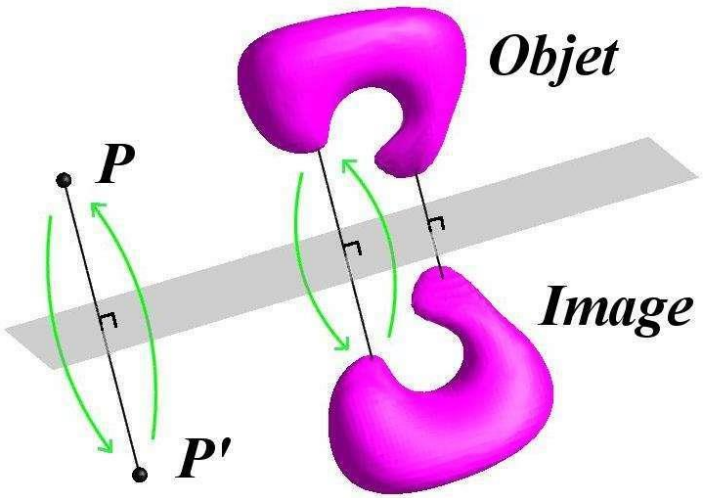
les réflexions

les réflexions, qui sont notées par la lettre *m* (comme miroir) ; un miroir ou plan de symétrie divise le cristal en deux parties égales. C'est le *produit d'un axe binaire par l'inversion*









Les outils de la cristallographie

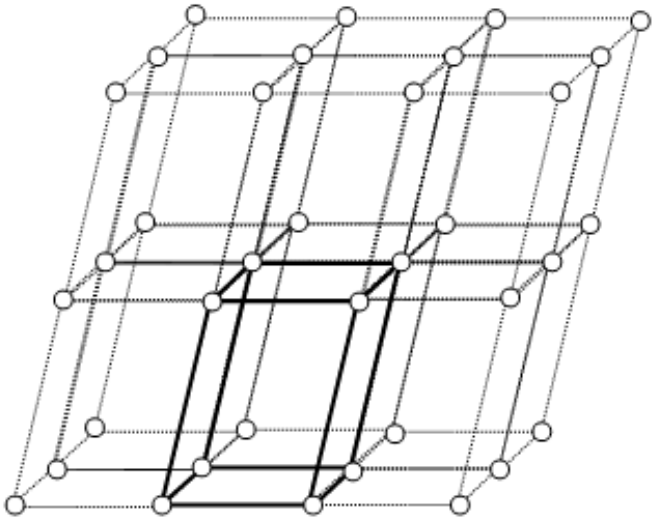
La maille
Multiplicité (m),
Coordinence,
Compacité,
masse volumique.
Rangée réticulaire [u v w],
plan réticulaire et indices de Miller (h k l).
Les systèmes cristallins
Les sous-systèmes cristallins

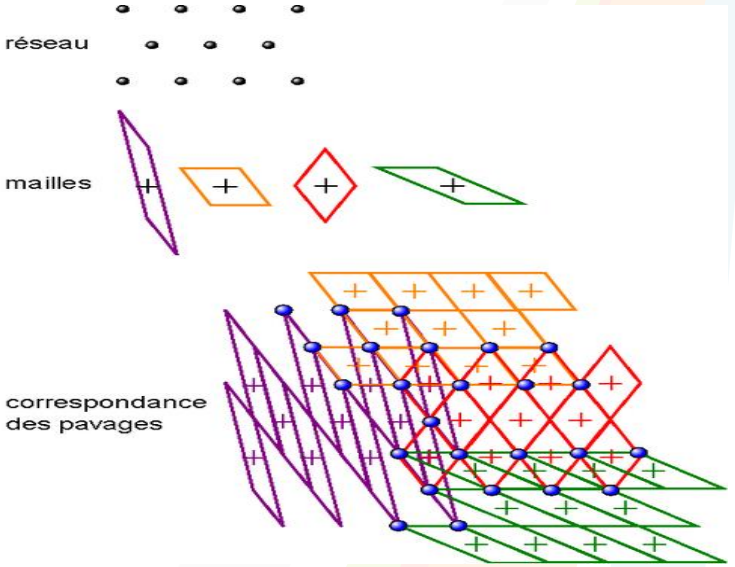
La Maille …

Une maille est l'unité de base parallépipédique qui permet, par des translations, d'engendrer la totalité du cristal.
On retiendra ceci : simplement, on peut la définir comme « une petite partie d'un tout permettant de reconstituer ce tout ».

Elle est définie par ses vecteurs de base, qui sont choisis de façon à former un trièdre direct.

Le problème est que pour un cristal donné, on peut définir plusieurs mailles correspondant à plusieurs translations possibles. Ceci pose un problème, puisque deux cristallographes pourraient décrire un même cristal de deux manières différentes, sans s'apercevoir qu'il s'agit du même.

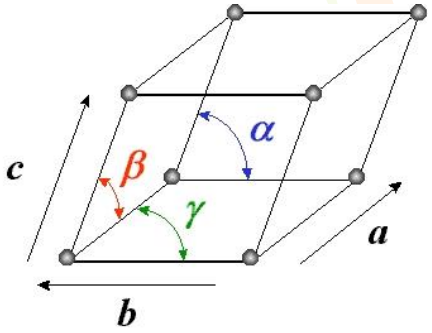


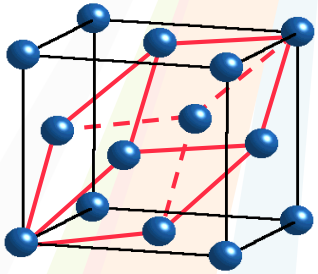


L'image illustre le fait qu'il y a plusieurs manières de paver une surface en obtenant au final exactement les mêmes nœuds ; la définition d'une maille n'est pas unique.

Maille élémentaire et maille conventionnelle

La maille élémentaire ou primitive est la plus petite unité de répétition par translation du cristal : elle est répétée par translation, identique à elle-même, dans tout le solide.
Elle est caractérisée par la donnée de trois vecteurs : a, b, c et trois angles interaxiaux, α (entre b et c), β (entre a et c) et γ (entre a et b). Ces normes et ces angles forment ce qu'on appelle les paramètres de maille.
Une maille primitive contient un nœud du réseau à chaque sommet, mais aucun nœud à l'intérieur de son volume ou de l'une de ses faces.





Souvent, pour des raisons de commodité ou pour faire mieux ressortir la symétrie, on utilise pour décrire le cristal une maille multiple, contenant plusieurs nœuds et qui n'est donc pas élémentaire : c'est la maille conventionnelle.
La multiplicité de la maille est alors définie par le nombre de nœuds qu'elle contient.

Le **volume de la maille** peut être alternativement défini comme le produit scalaire d'un vecteur de base par le produit vectoriel des deux autres vecteurs :

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}).$$

Le volume d'une maille étant positif, les vecteurs de base doivent former un trièdre direct.

Nombre de nœuds (ou de motifs) par maille : multiplicité d'une maille

La multiplicité m d'une maille correspond au nombre de nœuds du réseau appartenant en propre à la maille.

Exemple de Décompte de la multiplicité (cas d'une Maille cubique)

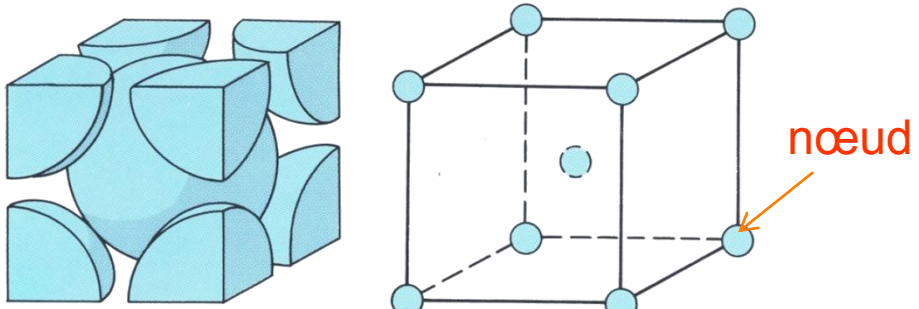
$m = n_i + n_s/8 + n_a/4 + n_f/2$

avec n_i : nombre de nœuds situés à l'intérieur de la maille.

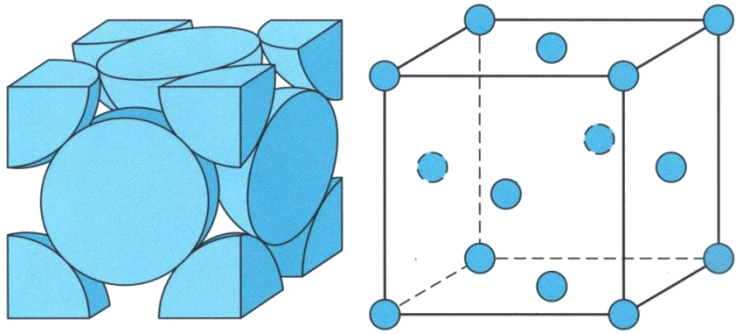
n_s : nombre de nœuds situés aux sommets de la maille.

n_a : nombre de nœuds situés sur les arêtes de la maille.

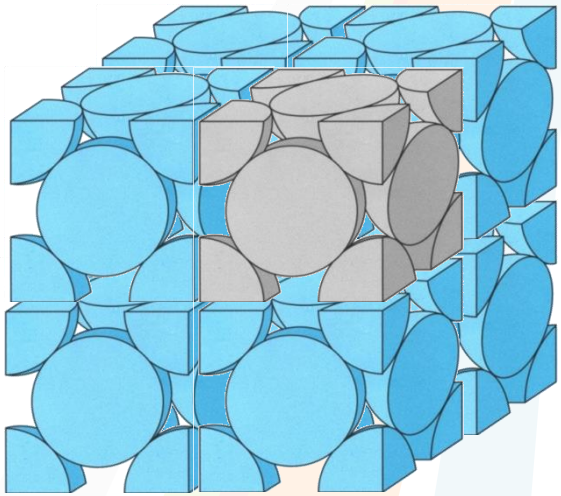
n_f : nombre de nœuds situés aux centres des faces de la maille.



m =……..



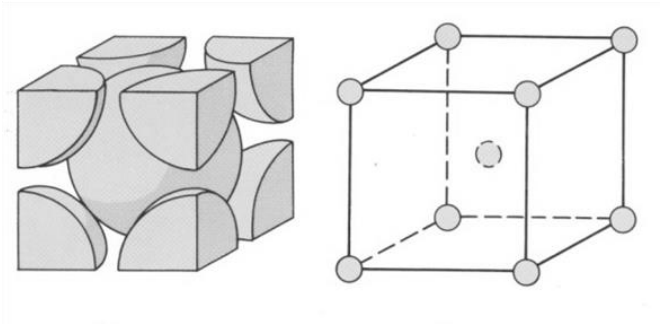
m =……..



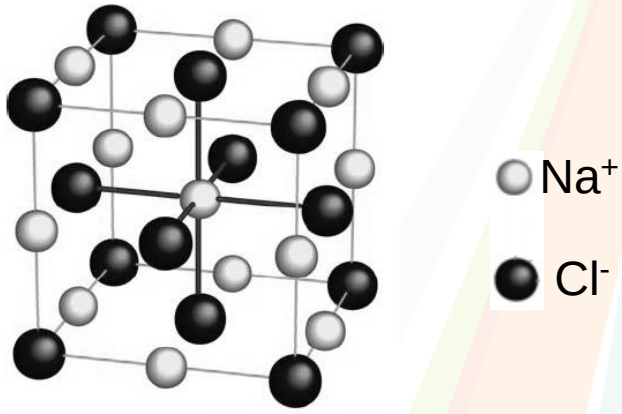
Coordinence :

La **coordinence** (ou **nombre de coordination** ou **indice de coordination)** d'un atome (ou d'un ion) est le nombre d'atomes (ou ions de signes opposés) voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace.

Exemples:



La coordinence de l'atome situé au centre de la maille est égale à 8



Maille cubique de NaCl

La coordinence de Na^+ est égale à 6
La coordinence de Cl^- est égale à 6

Compacité

La **compacité** (ou taux de remplissage) d'un édifice cristallin est le rapport du volume total des entités d'une maille à celui de la maille qui les contient.

C'est le taux d'occupation réel de l'espace.

$$Compacité = \frac{volume\ occupé}{volume\ de\ la\ maille}$$

Les rangées

Toute droite passant par deux nœuds est une rangée, elle contient une infinité de nœuds.

Elle fait partie d'un ensemble de rangée parallèles, équidistantes qui passent par tous les nœuds du réseau, aucune rangée de cet ensemble n'est vide.

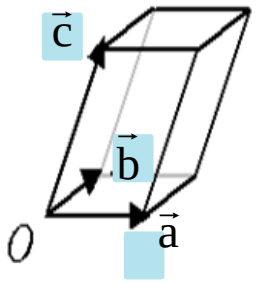
A toute rangée correspond une rangée particulière qui passe par l'origine et par un nœud extrémité du vecteur R=ua+vb+wc avec u, v et w premiers entre eux qui est l'un des deux premiers nœuds de la rangée à partir de l'origine. On notera la famille de rangée correspondante [u v w] .

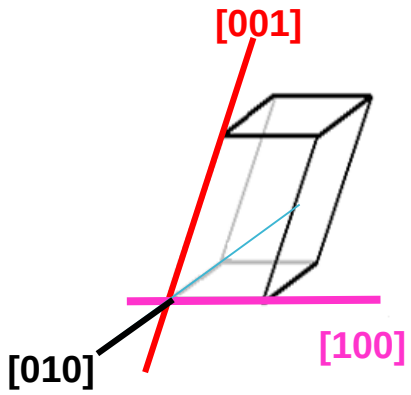
Remarques:

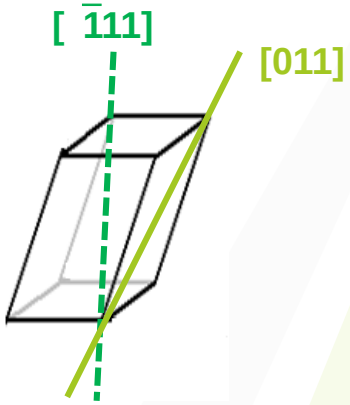
Deux directions parallèles sont équivalentes et ont les mêmes indices

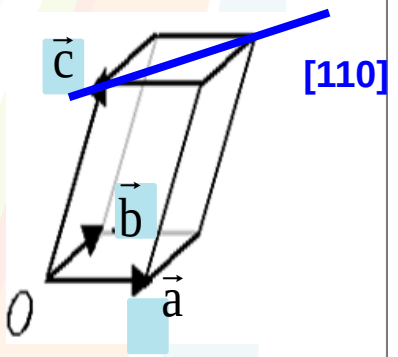
Les directions [uvw] et [$\bar{u}$ $\bar{v}$ $\bar{w}$] sont équivalents par centrosymétrie

Exemples:



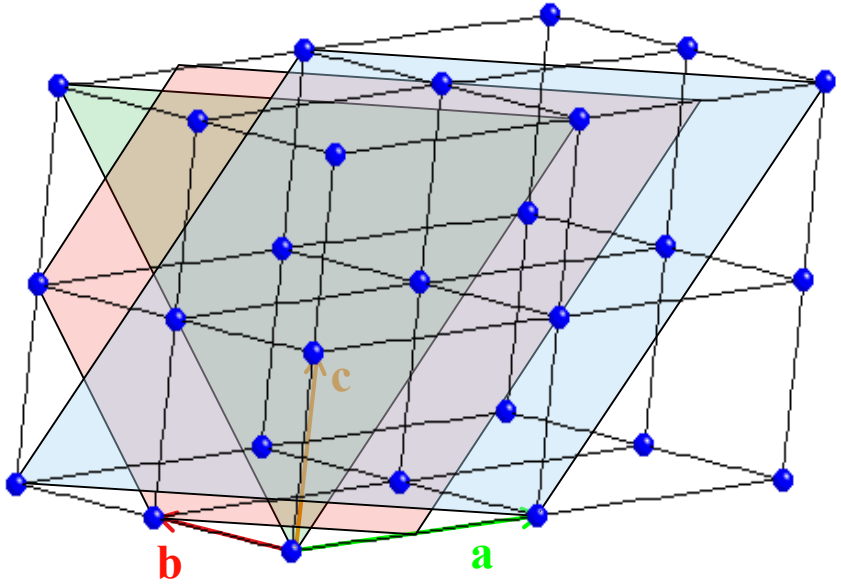






Le plan réticulaire

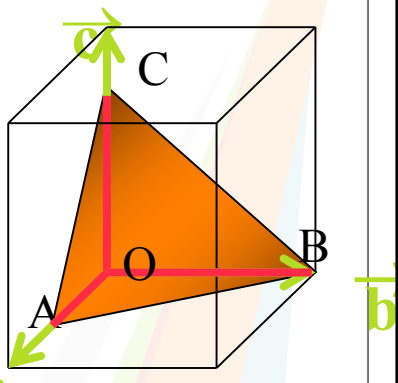
Tout plan passant par trois points non colinéaires est un plan réticulaire.
Il contient une infinité de nœuds qui forment un réseau 2D. Il fait partie d'un ensemble de plans parallèles, équidistants qui passent par tous les nœuds du réseau, aucun plan n'étant vide.



Ces plans, appelés plans réticulaires, sont dénotés par les indices de MILLER (hkl).

Repérage d'un plan :Méthode pour indexer un plan ou une série de plan réticulaire (hkl) :

- Considérons le plan le plus proche de l'origine mais qui ne passe pas par l'origine.
- Si l'on prend l'intersection de ce plan avec les trois axes, on obtient les trois coordonnées de trois points :
(p,0,0) l'intersection du plan avec l'axe des x ;
(0,q,0) l'intersection du plan avec l'axe des y ;
(0,0,r) l'intersection du plan avec l'axe des z ;



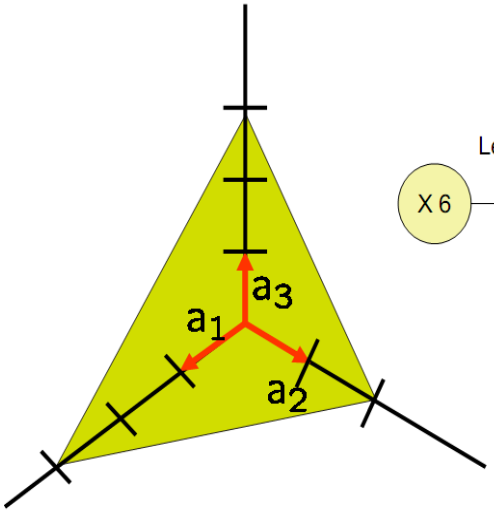
- prendre l'inverse des trois nombres p, q et r ; avec la convention 1/∞ = 0 (l'indice est 0 si l'axe est parallèle au plan).

- ramener les valeurs des inverses à des entiers les plus petits possibles (on doit multiplier par un entier n le plus petit possible). Ce qui nous donne les indices de Miller,
- Ces indices sont notés entre parenthèses (hkl) :
h = n/p ; k = n/q ; l = n/r.

Remarques

- Si ni h, ni k, ni l ne sont nuls, alors le plan passe par les points A_1 (1/h,0,0), A_2 (0,1/k,0), A_3 (0,0,1/l)
- Si un des indices est nul, alors un des vecteurs de la base de la maille est aussi un vecteur du plan, celui dont la composante non nulle est l'indice nul du plan :
- Si un indice est négatif, le signe moins sera placé au dessus de l'indice.

Repérage d'un plan (exemple)



Ce plan coupe les axes aux positions

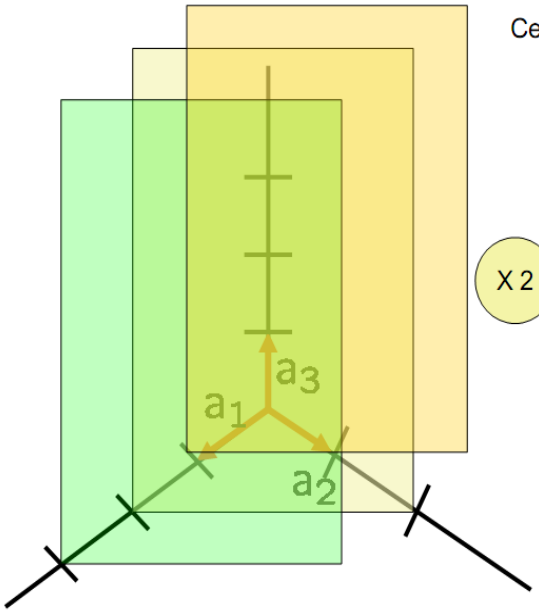
$3a_1, 2a_2, 3a_3$

Les inverses de ces chiffres sont

X 6 → $\frac{1}{3}a_1, \frac{1}{2}a_2, \frac{1}{3}a_3$

Les trois plus petits entiers de même rapport sont

(232)



Ce plan coupe les axes aux positions

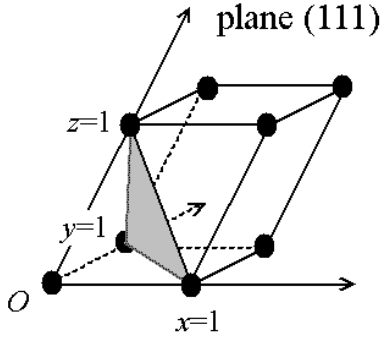
$2a_1, 2a_2, \infty a_3$

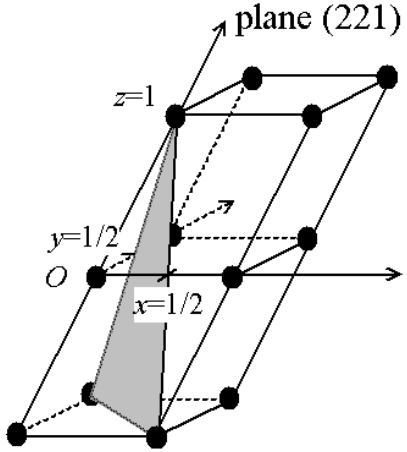
Les inverses de ces chiffres sont

X 2 → $\frac{1}{2}a_1, \frac{1}{2}a_2, 0a_3$

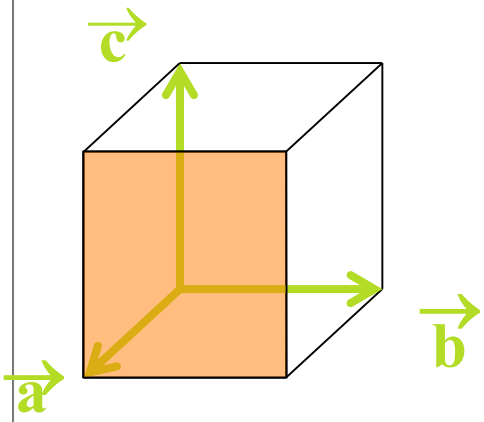
Les trois plus petits entiers de même rapport sont

(110)

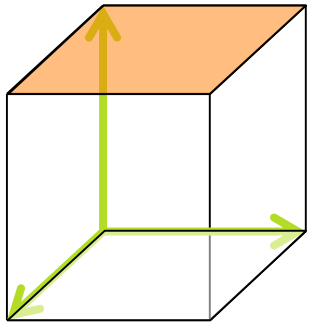




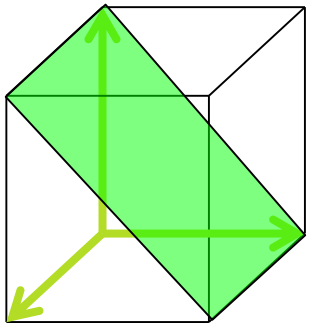
Repérage d'un plan: exemples



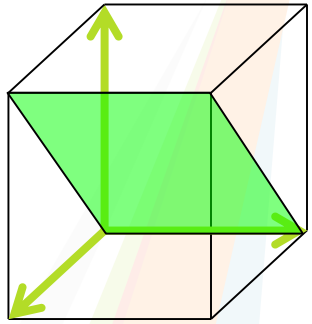
(1 0 0)



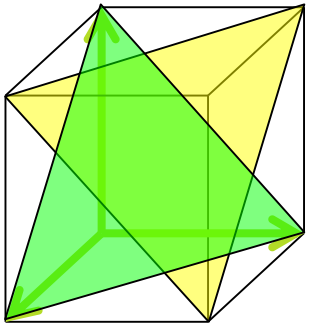
(0 0 1)



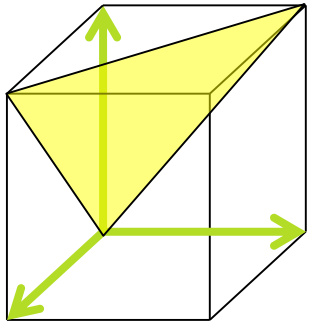
(0 1 1)



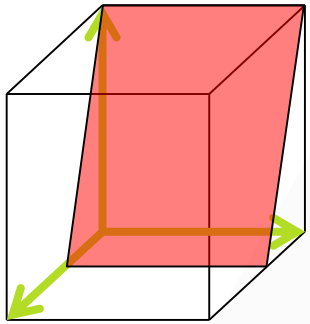
(-1 0 1)



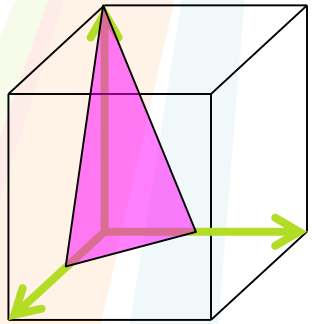
(1 1 1)



(1 1 -1)



(2 0 1)

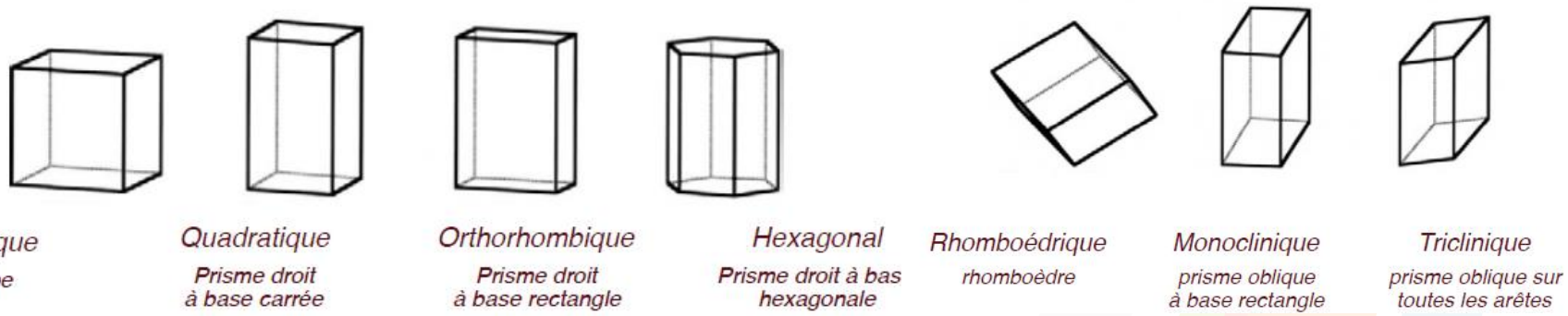


(2 2 1)

Les systèmes cristallins

Le premier type de classification que l'on peut envisager est fondé exclusivement sur des **considérations géométriques**, indépendamment de la nature des entités chimiques constituant le système.

Des études de symétrie amènent à définir, suivant la nature de la maille élémentaire, **sept systèmes cristallins**.
Chaque système cristallin correspond à la donnée des six paramètres a, b, c, α, β et γ servant à définir une maille.
On distingue :



Cubique — Cube

Quadratique — Prisme droit à base carrée

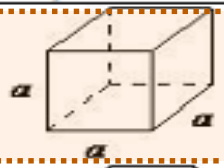
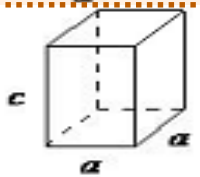
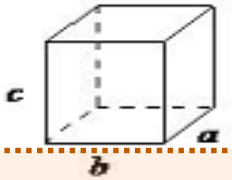
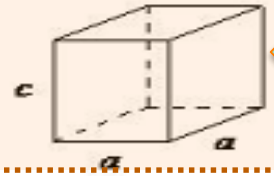
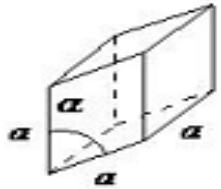
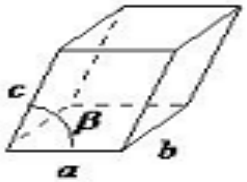
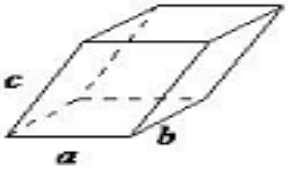
Orthorhombique — Prisme droit à base rectangle

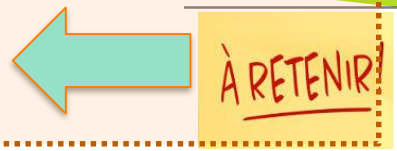
Hexagonal — Prisme droit à bas hexagonale

Rhomboédrique — rhomboèdre

Monoclinique — prisme oblique à base rectangle

Triclinique — prisme oblique sur toutes les arêtes

système cristallin	caractéristique des paramètres	représentation
cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
quadratique (ou tétragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
orthorhombique	a, b, c quelconques $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90° ; \gamma = 120°$	
rhomboédrique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ (quelconque)	
monoclinique	a, b, c quelconques $\alpha = \gamma = 90° ; \beta$ quelconque	
triclinique	aucune particularité	





On obtient donc 7 systèmes cristallins chacun avec une forme de maille spécifique.

Les sous - systèmes

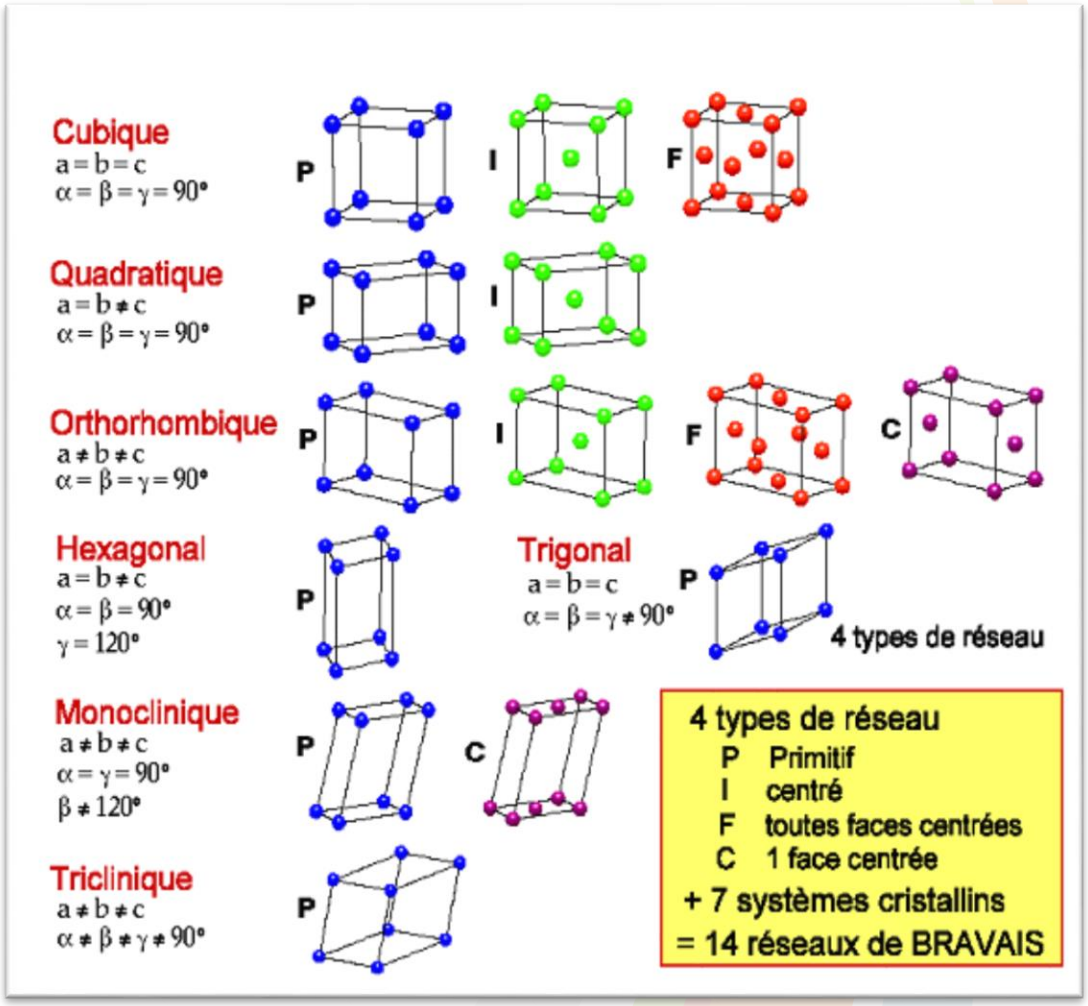
Sept réseaux dérivés complexes peuvent être aussi intégrés à cette classification :

— **les systèmes P,** comme primitive, soit simple/ une entité sur chaque sommet de la maille.

— **les systèmes I** (comme internal centered mode) : *cubique I, quadratique I et orthorhombique I, qui* comportent un motif au centre du prisme,

— **les systèmes C** (comme side-face centered mode) : *orthorhombique C et monoclinique C, qui* comportent un motif au centre de deux faces opposées,

— **les systèmes F** (comme face centered mode) : *cubique F (usuellement CFC comme cubique faces* centrées) et *orthorhombique F,*



Chaque système sert de repère à un ou plusieurs réseaux, il est possible de vérifier que tout réseau spatial correspond à l'un des 14 réseaux représentés sur la figure ci-dessus, les réseaux de Bravais.

Récapitulatif

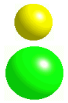
Une structure cristalline est entièrement décrite par

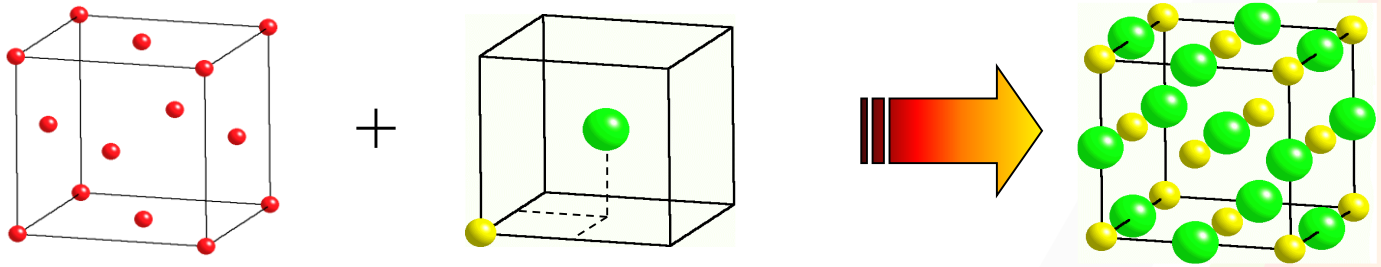
- son réseau :
  - système cristallin
  - type de réseau de Bravais
  - paramètres de la maille *(a, b, c, α, β, γ)*
- le motif décorant chaque nœud de ce réseau :
  - nature des atomes
  - ou de la molécule

DESCRIPTION D'UN CRISTAL

- Exemple : NaCl

  système cubique
  réseau de Bravais : F (toutes faces centrées)
  paramètres de la maille 0.562 nm
  motif : atome Na en 0,0,0
  atome Cl en 1/2, 1/2, 1/2





Comment peut-on déterminer une structure cristalline ??

Réponse : en utilisant la technique de « diffraction des rayons X (DRX) »

(voir chapitre suivant)

Thème 1 : Cristallographie

Partie II :
Empilement Compacts-Assemblages Métalliques

Cours de chimie Inorganique
(2ème année)

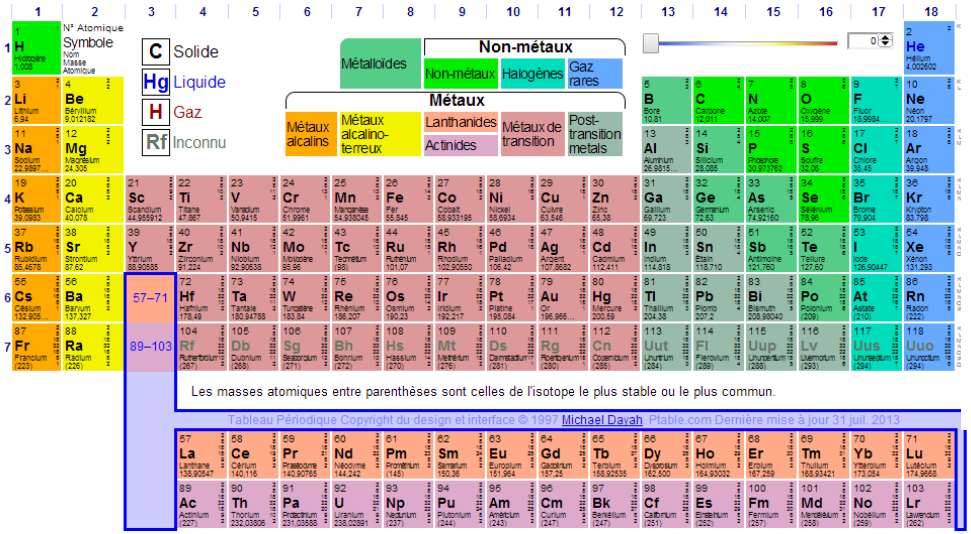
Mourad BEN SIK ALI

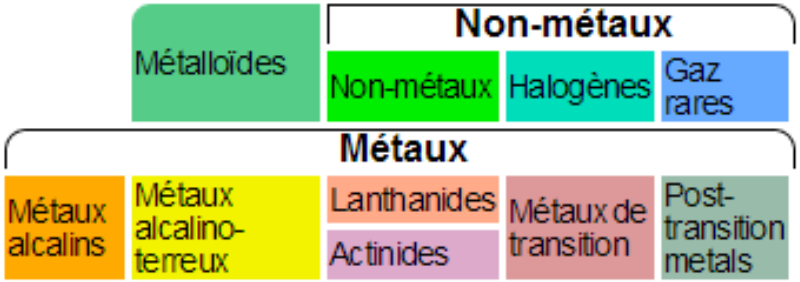
(2020-2021)

I. Introduction : Les liaisons métalliques

Les éléments chimiques mis en jeu sont **des métaux.**

Les métaux sont les éléments chimiques qui possèdent un ensemble de propriétés spécifiques : une bonne conductivité thermique, bonne conductivité électrique, de l'élasticité, un certain éclat "métallique", ...
Parmi les métaux les plus utilisés on peut citer : fer, aluminium, zinc, cuivre, magnésium, nickel, chrome, titane, ...

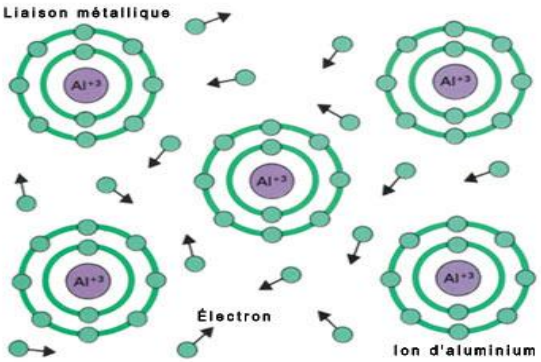




Cependant il faut noter que les métaux sont assez rarement utilisés à l'état pur, mais surtout sous forme **d'alliages**.
Un alliage est un mélange de plusieurs métaux, ou d'un métal avec certains éléments non métalliques.
Exemples : acier au carbone (Fe + C), ferro-silicium (Fe + Si), aciers inoxydables (Fe + Ni + Cr), laiton (Cu + Zn).
Les alliages sont préférés aux métaux purs, car ils permettent d'améliorer une ou plusieurs caractéristiques souhaitées (dureté, résistance à la corrosion, perméabilité magnétique, ...), ou une meilleure combinaison de propriétés.

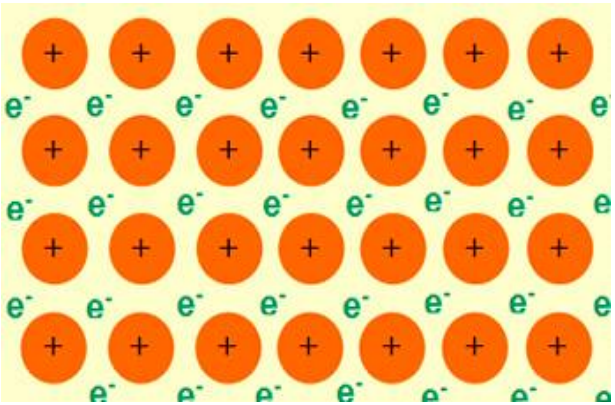
I. Introduction : Les Cristaux métalliques-Empilement

A l'état solide, les métaux sont formés de cristaux dont la cohésion est assurée par une liaison d'un type particulier, la **liaison métallique**.



Dans un tel cristal, les électrons de valence sont délocalisés dans l'ensemble de la structure.

Le réseau cristallin peut être considéré comme un réseau d'atomes positifs baignés dans un nuage d'électrons, l'ensemble étant bien entendu neutre.

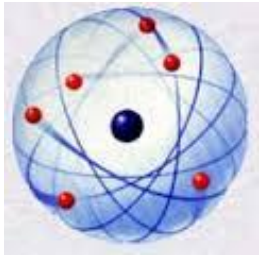


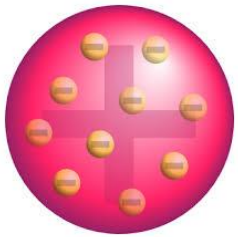
Ce type de liaison permet d'interpréter un certain nombre de propriétés caractéristiques des métaux et des alliages : propriétés mécaniques, conductivité électrique, conductivité thermique ...

L'expérience montre que **les systèmes métalliques** sont parmi **les plus compacts**.

Empilements compacts

Nous décrirons la géométrie du système en faisant **l'hypothèse** que les motifs sont équivalents à **des sphères non déformables**, **de rayon donné R**.





L'empilement des motifs étant compact, la configuration du système sera donc déterminée par des considérations purement géométriques.

La question qui se pose est : quel est le meilleur moyen d'empiler de telles sphères ?
En d'autres termes, comment les disposer de sorte à en placer un maximum, dans un espace minimum ?

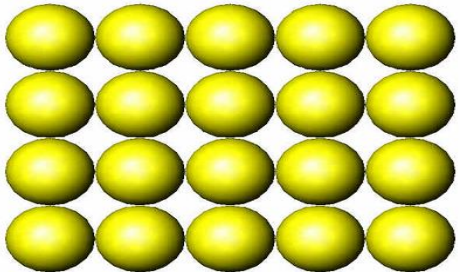


II. Empilements compacts

II.1. Présentation générale

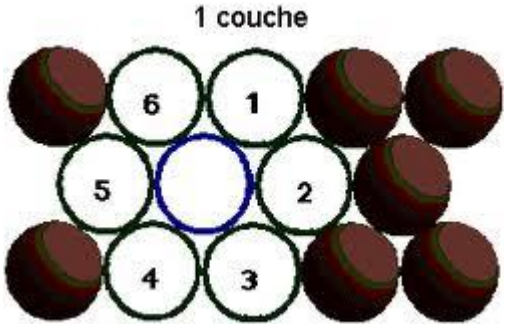
Dans un cristal, les atomes peuvent être considérés comme des sphères dures réparties dans des plans empilés les uns sur les autres. Il existe deux manières extrêmes de réunir ces sphères dans un même plan:

La première consiste à les placer tout d'abord dans un plan, suivant un quadrillage orthogonal ; dans ce cas, chaque sphère est entourée de quatre autres sphères. Un tel **empilement** est dit **non compact** et conduit à la structure dite **cubique simple (cs)**.



Empilement non compact de sphères:
Chaque sphère possède 4 proches voisines dans le plan et 6 dans l'espace.

L'autre manière consiste à considérer une rangée de sphère de référence, et à placer les sphères des rangées adjacentes dans le creux de cette rangée de référence. On s'aperçoit que l'entourage de chaque sphère est plus dense que dans le premier cas. On parle alors d'un **empilement compact**.



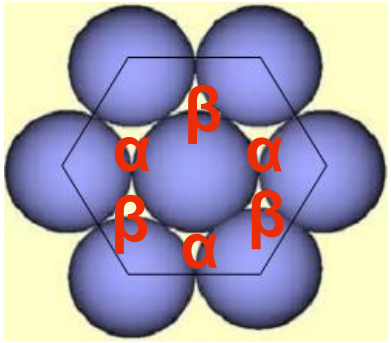
Empilement compact de sphères:
Chaque sphère possède 6 proches voisines dans le plan et 12 dans l'espace.

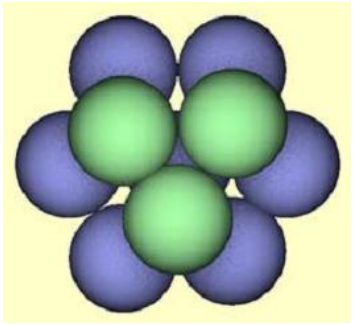
II. Empilements compacts

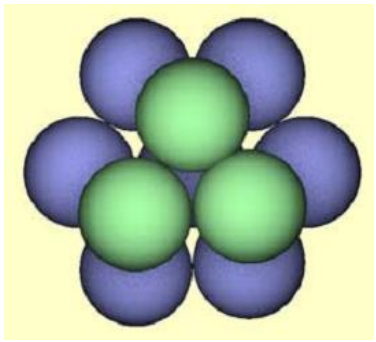
II.2. Les empilement compactes (coordinence 12)

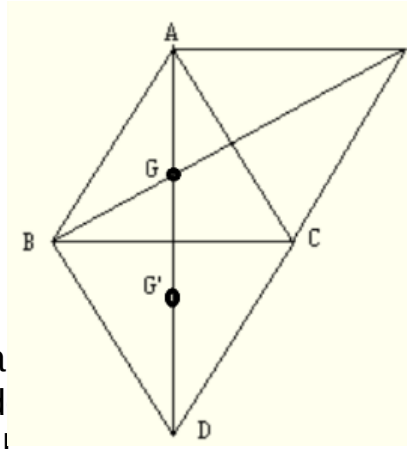
Considérons maintenant un plan de référence, noté **A**, formé de sphères présentant un assemblage compact ; on constate alors que, si l'on prend un atome quelconque comme atome de référence, il est entouré de six atomes plus proches voisins, répartis suivant un hexagone. Ces sept atomes sont tangents entre eux et laissent apparaître six creux que l'on peut classer en 3 sites (α) et 3 sites (β) alternés.

Si l'on vient disposer au dessus du plan de référence **A** un deuxième plan noté **B**, les sphères constituant ce plan vont se positionner dans les creux du plan **A, tout en étant tangentes aux sphères de ce dernier** . Le deuxième plan **B**, identique au plan A, va se placer de telle manière que ses atomes (sphères) se logent soit dans les sites (α) soit dans les sites (β).









On remarque si une sphère est placée sur un creux entre trois autres du nivea inférieur, elle forme avec celles-ci un tétraèdre régulier. Ensuite son rayon interdit d placer une nouvelle sur les creux immédiatement voisins dans le même plan horizontal.

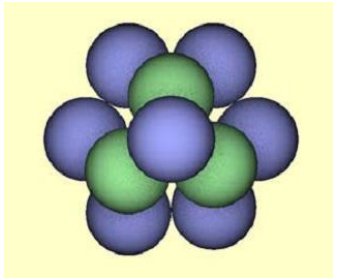
En effet , dans le plan horizontal contenant les centres, les creux G et G' sont au centre des triangles.
La distance GG' est 2/3 AD soit R ce qui est inférieur à 2R.

Comment on peut placer une troisième couche (C)de sphères ???

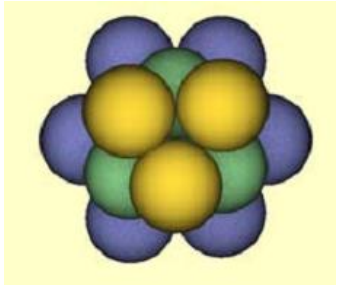
II.2. Les empilement compactes (coordinence 12)

Pour les atomes de la troisième couche, deux possibilités sont envisageables, les atomes s'insérant encore une fois dans les creux laissés par ceux de la seconde couche :

— soit en posant des sphères au dessus des sphères de *A*: on parle **d'empilement *AB* ou *ABA*** qui définit le système hexagonal compact HC.



— soit en posant des sphères décalées par rapport à celles de *A* et *B*: On parle **d'empilement *ABC*** qui définit le système cubique faces centrées CFC .



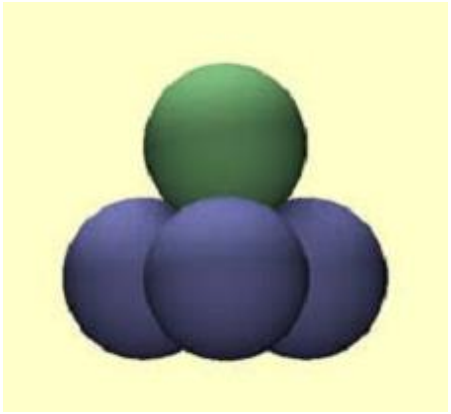
Étant donné le mode de construction, on a obtenu les systèmes les plus compacts.
On appelle ***coordinence d'un motif*** *le nombre de ses plus proches voisins.*

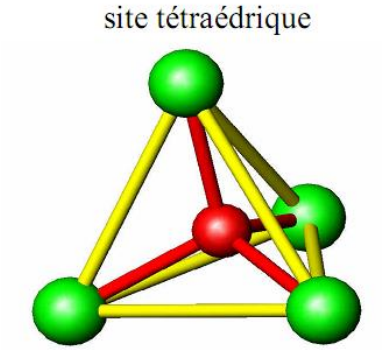
Ici, chaque motif est entouré de façon équidistante par douze premiers voisins, la coordinence est égale à douze, la plus élevée connue.

II.3. Les interstices dans les empilement compactes

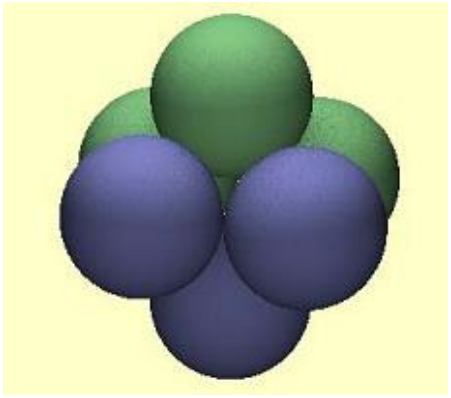
Les vides localisés entre les sphères peuvent accueillir des atomes plus petits.
Ce sont les sites interstitiels du réseau cristallin. Ils sont de deux types suivant le nombre d'atomes du réseau qui les entourent :

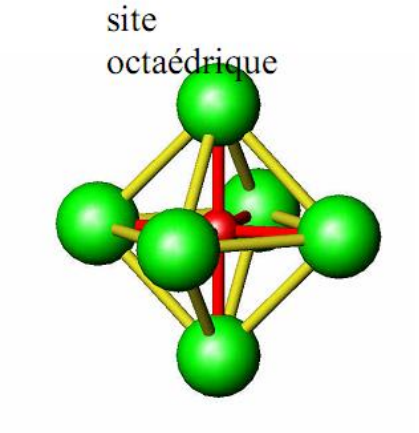
- Chaque site, entouré de quatre atomes du réseau répartis selon un tétraèdre, forme un **site tétraédrique (Tétra).**

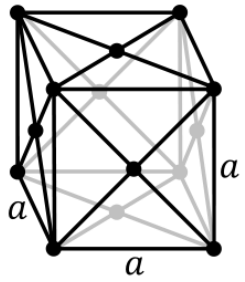




- Chaque site, entouré de six atomes, constitue un **site octaédrique (Octa).**

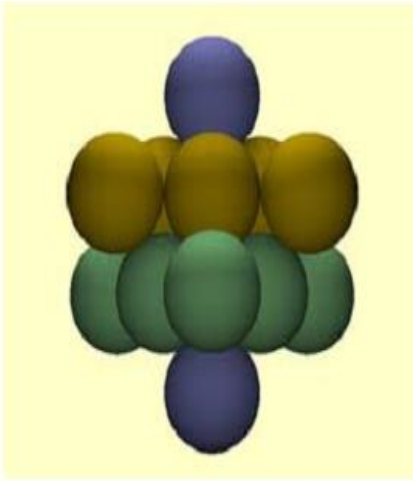


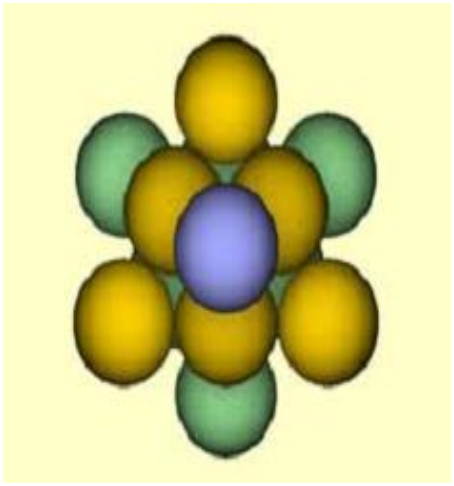


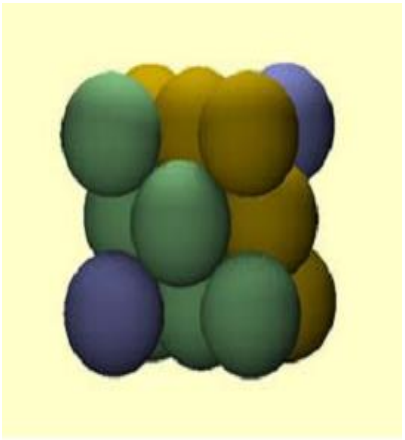


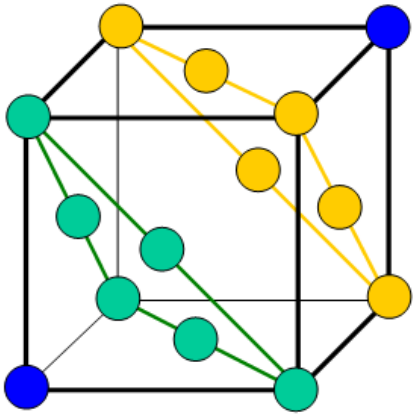
Empilement compact type ABCABC

L'empilement cubique à faces centrées (*CFC*)







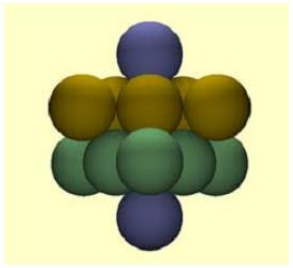


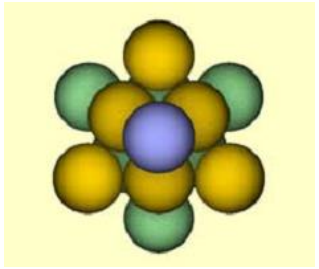
II. Empilements compacts

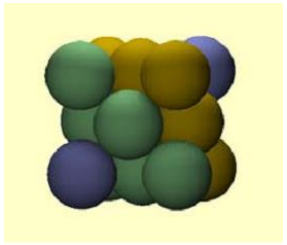
II.4. Structure cubique faces centrées

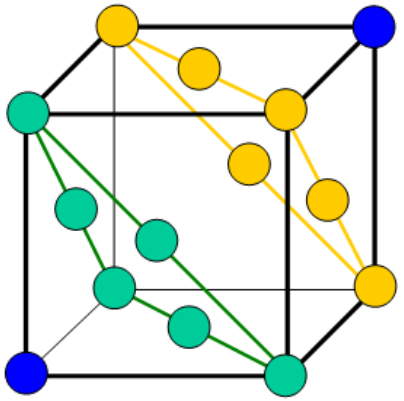
a. Description

Le cuivre, l'argent, l'or, le plomb, l'aluminium, le fer (γ) cristallisent dans ce système.







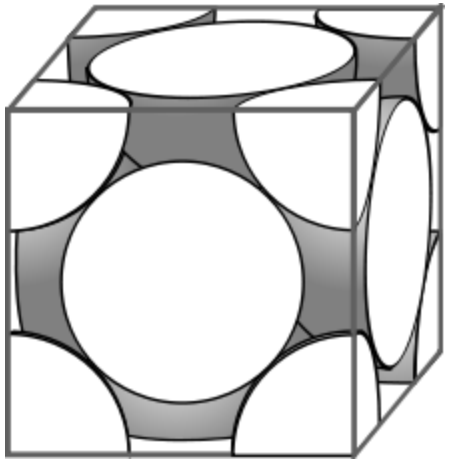


L'empilement cubique à faces centrées (*cfc*) est un empilement compact type ABCABC. Il est caractérisé par les nœuds de son réseau qui sont situés :
- aux 8 sommets d'un cube de côté *a qui est le paramètre de maille.*;
- au centre des faces de ce cube.

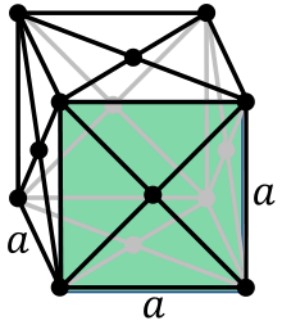
La maille possède 14 nœuds, mais certains de ces nœuds sont partagés avec les mailles voisines : les huit sommets sont partagés chacun avec huit mailles, les 6 nœuds au centre des faces sont partagés entre deux mailles. Le nombre de nœuds **propres à la maille** est donc :

$$n = 8.\left(\frac{1}{8}\right) + 6.\left(\frac{1}{2}\right) = 4$$

Plus concrètement, cela veut dire que **4 atomes** appartiennent **en propre à la maille** (si on ne considère que ce qu'il y a à l'intérieur du cube formé par la maille, nous avons 4 atomes).



II.4. Structure cubique faces centrées



b. Paramètres de la maille

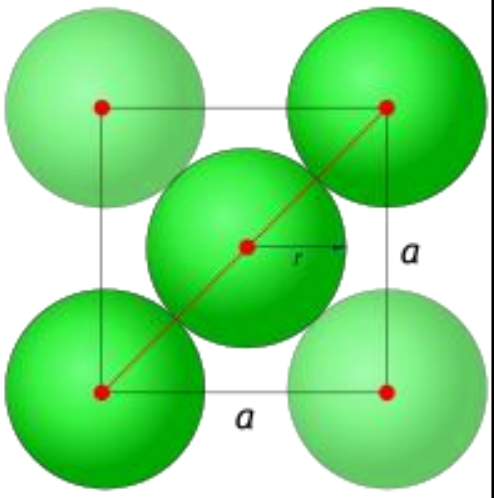
Notons ***r* le rayon des atomes** constituants le cristal étudié. On peut alors chercher **la paramètre de maille *a***, c'est-à-dire le côté du cube. En effet, puisque les sphères ne s'interpénètrent pas, sur une face, trois atomes sont mitoyens : sur une diagonale, on a :

- la moitié de l'atome du sommet ;
- l'atome au centre ;
- la moitié de l'atome à l'autre sommet.

Ainsi, la diagonale de la face est de longueur : $r + 2r + r = 4r$.

D'un autre côté, elle est de longueur $a\sqrt{2}$ comme diagonale d'un carré de côté *a*.

Par conséquent, la maille est de côté : $4\mathrm{r} = a\sqrt{2}$

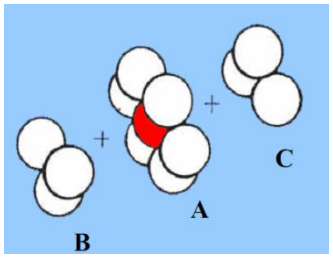


$$a = 2.\sqrt{2}\, r$$

c. Coordinence

c'est le nombre de plus proche voisins.

Dans la structure c.f.c. la coordinence d'un atome est égale à 12 puisque l'atome possède 6 atomes voisins aux sommets de l'hexagone dont il occupe le centre et 3 dans les plans supérieurs et inférieurs)



$$Coordinence = 12$$

II.4. Structure cubique faces centrées

d. Compacité

La compacité est le rapport du volume du motif (c'est-à-dire le volume de l'ensemble des atomes) inclus dans la maille au volume de celle-ci.

Le volume de la maille est égal à a^3.

le motif est constitué de n (4) sphères de rayon r. donc son volume est égale à $n.\frac{4}{3}.\pi.r^3$

(n : nombre de motif propre à la maille)

Nous en déduisons :

$$C = \frac{V_{motif}}{V_{maille}} = \frac{n.\frac{4}{3}.\pi.r^3}{a^3} = \frac{4.\frac{4}{3}.\pi.r^3}{a^3}$$

or $a = 2.\sqrt{2}\,r$

D'où $C = {}^{\pi}/_{3.\sqrt{2}} \approx 0{,}74$

e. La masse volumique

Notons ***M* la masse molaire moléculaire des atomes** constituant le cristal. On note ***N*$_A$ la constante d'Avogadro** ($N_A = 6{,}022\ 10^{23}\ mol^{-1}$)

Alors la masse d'une maille est : $m_{maille} = n.\left(\frac{M}{N_A}\right) = 4.\left(\frac{M}{N_A}\right)$

Le volume de la maille est égal à a^3.

La masse volumique du cristal est alors :

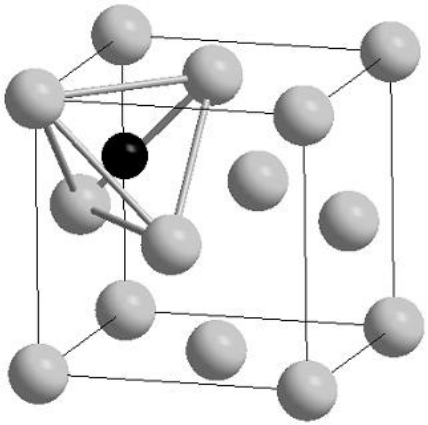
$$\rho_{CFC} = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{n.\left(\frac{M}{N_A}\right)}{a^3} = \frac{4.\left(\frac{M}{N_A}\right)}{a^3}$$

le paramètre de maille a peut être estimé à partir de la masse volumique du cristal

II.4. Structure cubique faces centrées

f. **Sites interstitiels**

Dans la mesure **où *C < 1***, *il reste des interstices « vides » dans la structure.* En théorie comme en pratique, on peut y placer des atomes (ions, molécules…) plus petits. *On en repère deux types majeurs : les* ***cavités tétraédriques et les cavités octaédriques.***



Les **Sites tétraédriques**

Les cavités tétraédriques sont **aux centres des tétraèdres** formés par l'atome d'un sommet et les trois atomes des centres des faces formant ce sommet. Ces positions correspondent **aux centres des 8 petits cubes de paramètre *a/2*** *formant le cube de la maille ; il y a donc 8 sites tétraédriques.*

Habitabilité des sites tétraédriques :

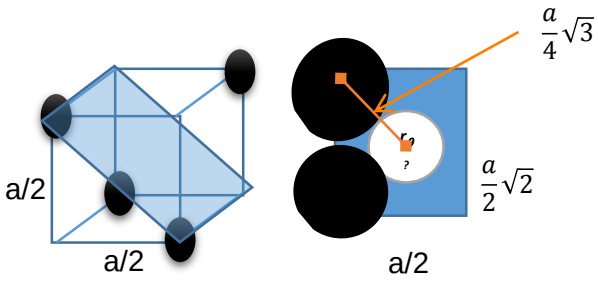
c'est le rayon maximal de la sphère qu'on peut introduire dans le site sans modifier l'arrangement compact. On le note r_θ.

Selon la demie grande diagonale d'un petit cube de paramètre *a/2*

$$r + r_\theta \leq \frac{a}{4}\sqrt{3}$$

et $a = 2.\sqrt{2}\, r$

$$r_\theta \leq r\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) \approx 0,225.r$$

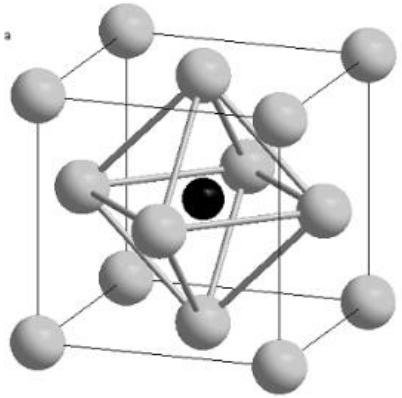


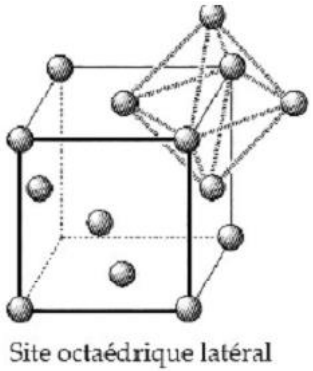
Exemple : dans le cas du fer, vaut r_θ 0,28 pm.

II.4. Structure cubique faces centrées

f. **Sites interstitiels**

Les **Sites octaédriques**





Les cavités octaédriques sont **aux centres des octaèdres** formés par les atomes du réseau. Elles sont situées **au centre du cube** et **aux milieux des arêtes** (l'octaèdre est alors complété par les atomes des mailles voisines).
Le site octaédrique du centre appartient en propre à la maille et ceux des arêtes (12 au total) sont partagés avec les quatre mailles voisines ; ce dénombrement correspond donc bien à 12 *(1/4) +1 =4 sites octaédriques par maille.

Habitabilité des sites octaédriques :

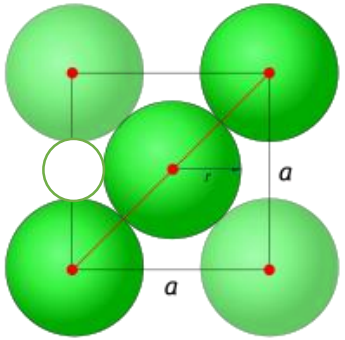
Selon l'arête du cube :

$$r + r_\theta \leq \frac{a}{2}$$

et

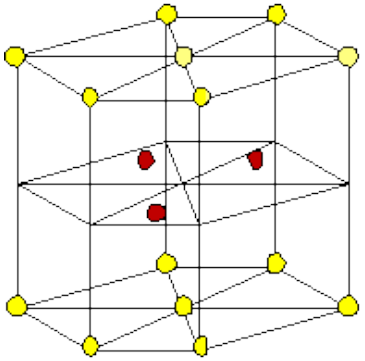
$$a = 2.\sqrt{2}\, r$$

$$r_\theta \leq r\left(\sqrt{2} - 1\right) \approx 0,414.r$$



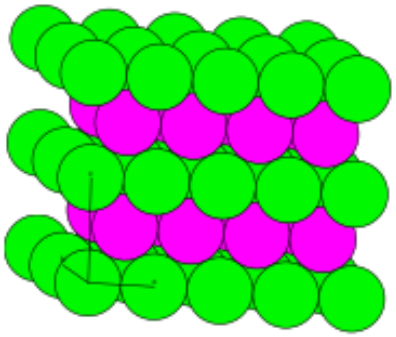
Exemple :pour le fer, avec r= 124 pm, un rayon r_θ =51, 4 pm . *Des atomes d'hydrogène (rayon 37 pm) peuvent s'insérer dans le réseau, sans pratiquement le déformer. En revanche, l'insertion d'atomes* d'azote (rayon 70 pm) ou de carbone (rayon 77 pm) entraîne une déformation importante du réseau. On obtient alors du fer nitruré ou carburé (fonte), plus fragile que le fer pur.

Remarque : les sites tétraédriques présentent pour les structures compactes une habitabilité plus faible que les sites octaédriques. D'autre part, pour toutes les structures : ***n sites T= 2n sitesO***

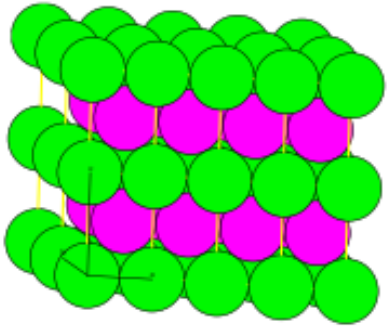


Empilement compact type ABABAB…

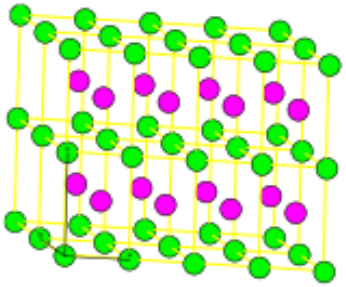
L'empilement hexagonale compacte (h.c.)



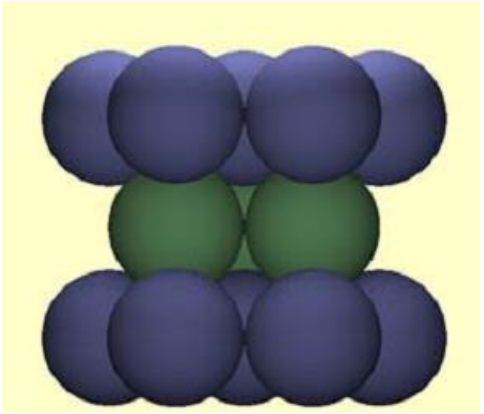
Cristal



Ensemble de mailles prismatiques

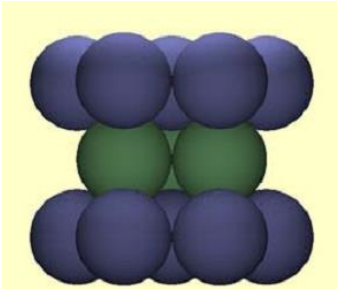


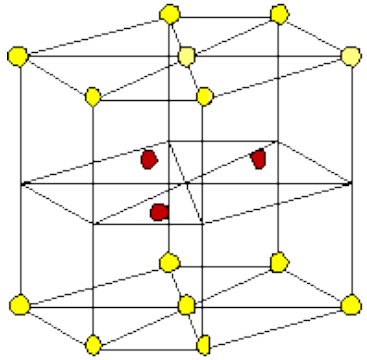
Vue éclatée



II.5. Structure hexagonale compacte (h.c.)

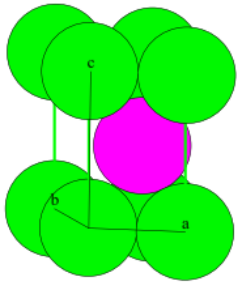
a. Description



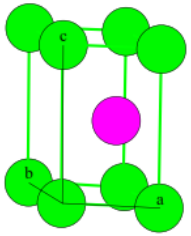


La structure hexagonale compacte résulte d'un empilement indéfini de plans A et B. C'est l'exemple du magnésium Mg.

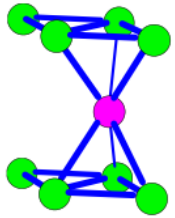
La maille de la structure hexagonale compacte est un prisme droit à base losange (angles de 60° et 120° et formé de deux triangles équilatéraux).
Cependant pour décrire usuellement la structure hexagonale compacte, cette maille est le plus souvent remplacée par un prisme droit à base hexagonale (auquel le terme de maille n'est appliqué que par extension puisqu'il ne s'agit pas d'un parallélépipède). Ce prisme droit correspond à une maille multiple d'ordre 3.



Vue compacte

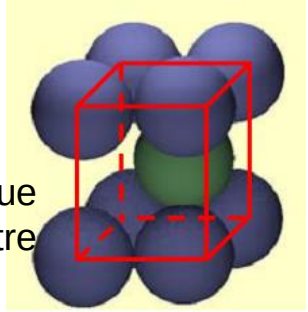


Vue éclatée


Vue des tétraèdres

La maille de structure comporte un nombre d'atomes égal au tiers de celui de la maille hexagonale (soit 2).

b. Coordinence

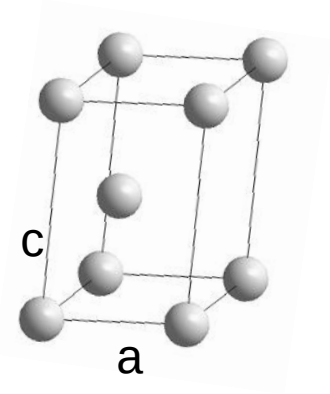


Dans la structure H.C. la coordinence d'un atome est égale à 12 puisque l'atome possède 6 voisins aux sommets de l'hexagone dont il occupe le centre et 3 dans les plans supérieurs et inférieurs

$$Coordinence = 12$$

II.5. Structure hexagonale compacte (h.c.)

b. Paramètres de la maille

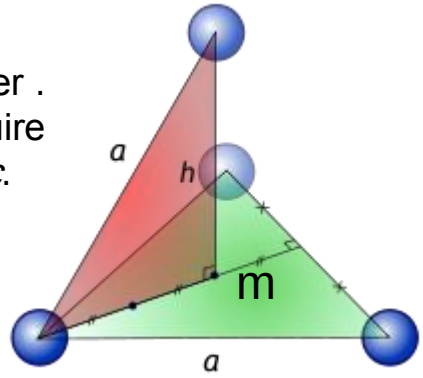


Notons ***r* le rayon des atomes** constituants le cristal étudié. On peut alors chercher **les paramètres de maille *a et c***.

puisque les sphères ne s'interpénètrent pas, sur une arête de la base hexagonale, 2 atomes sont accolés alors :

$$a = 2.r$$

L'atome central forme avec le triangle équilatéral sous-jacent un tétraèdre régulier . Nous allons utiliser les relations de géométrie relativement simple pour en déduire un lien entre le côté de la base losange, noté *a*, et la hauteur de la maille, notée *c*.



Le centre de gravité du triangle équilatéral est situé aux 2/3 de l'une de ses médianes : $2m/3$;
On connait un coté du tétraèdre : il est de longueur *a*.
Reste à déterminer la longueur d'une médiane :

Par le théorème de Pythagore, $a^2 = m^2 + a^2/4$ d'où $m^2 = a^2(1 - 1/4)$. On a donc :

$$m = a.\sqrt{3/4}$$

Utilisons maintenant **le théorème de Pythagore** dans le tétraèdre pour obtenir **sa hauteur** :

$$a^2 = h^2 + (\frac{2}{3}m)^2 \Rightarrow h^2 = a^2 - (\frac{2}{3}m)^2 = a^2 - (\frac{2}{3}a.\sqrt{3/4})^2 = \frac{2}{3}a^2 \Rightarrow h = a.\sqrt{2/3}$$

Or c=2h

$$\boldsymbol{c = 2h = 2\,a.\sqrt{2/3} \approx 1,632.a}$$

II.5. Structure hexagonale compacte (h.c.)

d. Compacité

Le volume de la maille est égale à l'aire de la base multipliée par la hauteur de la maille :.

$$V_{maille} = \boldsymbol{cma} = \mathbf{2}\,\boldsymbol{a}.\sqrt{\mathbf{2}/\mathbf{3}}.a.\sqrt{3/4}.\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a^3\sqrt{2}}$$

le motif est constitué de n (2) sphères de rayon r. donc son volume est égale à $n.\frac{4}{3}.\pi.r^3$

(n : nombre de motif propre à la maille)

$$C = \frac{V_{motif}}{V_{maille}} = \frac{n.\frac{4}{3}.\pi.r^3}{\boldsymbol{a^3\sqrt{2}}} = \frac{2.\frac{4}{3}.\pi.r^3}{\boldsymbol{a^3\sqrt{2}}}$$

or $a = 2.r$

D'où $C = \pi/3.\sqrt{2} \approx 0{,}74$

e. La masse volumique

Notons ***M* la masse molaire moléculaire des atomes** constituant le cristal. On note ***N*$_A$ la constante d'Avogadro** ($N_A = 6{,}022\ 10^{23}\ mol^{-1}$)

Alors la masse d'une maille est : $m_{maille} = n.\left(\frac{M}{N_A}\right) = 4.\left(\frac{M}{N_A}\right)$

Le volume de la maille est égal à $\boldsymbol{a^3\sqrt{2}}$.

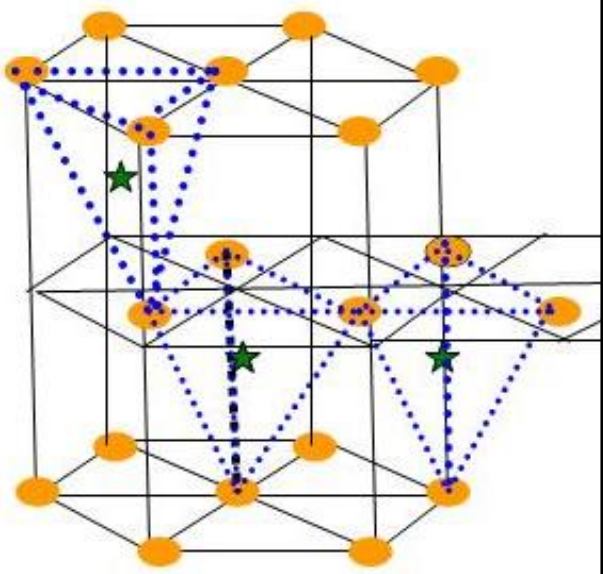
La masse volumique du cristal est alors :

$$\rho_{CFC} = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{n.\left(\frac{M}{N_A}\right)}{\boldsymbol{a^3\sqrt{2}}} = \frac{2.\left(\frac{M}{N_A}\right)}{\boldsymbol{a^3\sqrt{2}}}$$

le paramètre de maille a peut être estimé à partir de la masse volumique du cristal

II.5. Structure hexagonale compacte (h.c.)

f. **Sites interstitiels**

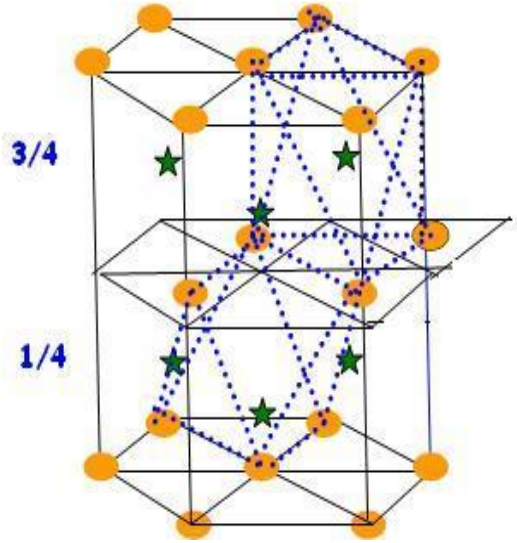


Les sites tétraédriques

- 2 sites T ayant pour base les atomes de la couche B. Ils appartiennent entièrement à la maille.
- 6 sites T ayant pour sommet l'un des trois atomes de la couche B. appartiennent entièrement à la maille
-12 sites T ayant un sommet des faces A. Ces sites sont partagés entre trois mailles. Au total, il y a 2×1+6×1+12×1/3 = 12 sites tétraédriques par maille triple (ou 4 sites T par maille élémentaire)

Les sites octaédriques se trouvent sur les plans 1/4 et 3/4 de la maille hexagonale.

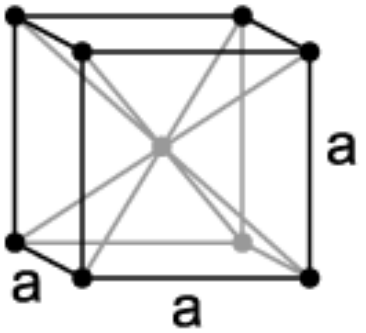
6 sites octaédriques par maille (soit 2 par maille conventionnelle).



D'où un total de 6 sites [6]
3 sur le plan 1/4
et
3 sur le plan 3/4

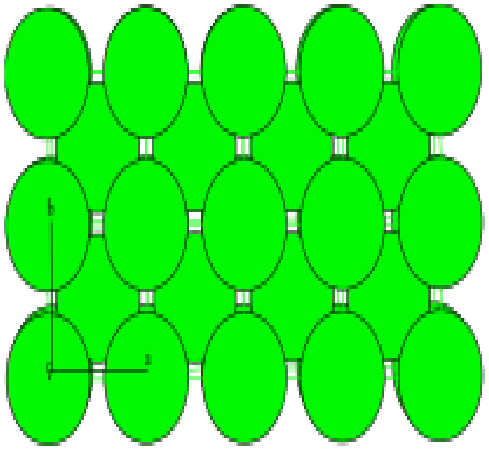
Remarque: Comme les tétraèdres sont de même nature que dans la structure cfc, on en déduit que l'habitabilité est la même :

$$r_\theta \approx 0,225.r$$

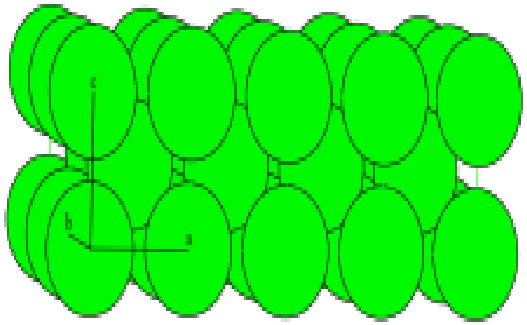


Empilement Pseudo - compact

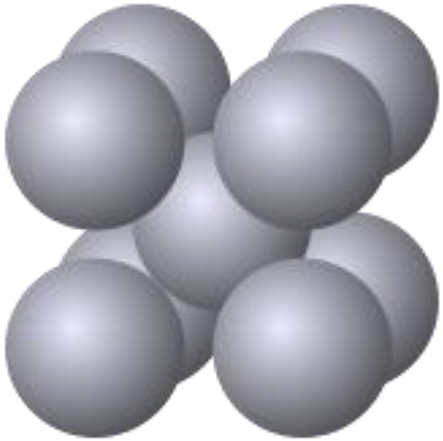
Structure cubique centrée (cc)



vue de dessus – plan (0,0,1)



vue de dessus – plan (0,1,0)



III. Empilements Pseudo-compacts

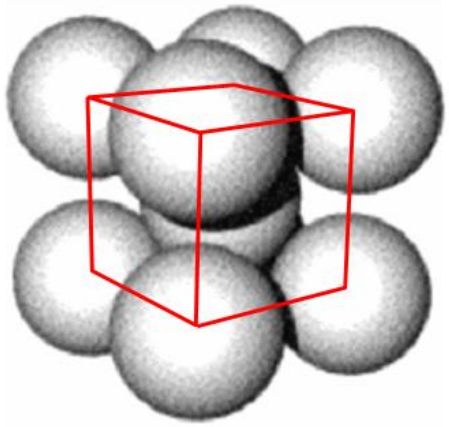
Structure cubique centrée

Il s'agit d'une structure ***moins compacte*** que les précédentes, que l'on peut aussi engendrer à l'aide de plans :

— On réalise dans un premier temps un pavage du plan A en plaçant les motifs (sphères indéformables de rayon *R) aux sommets de carrés de côté a, avec a >2R . Les sphères ne sont donc pas en contact.*

— On place alors dans les interstices laissés par les sphères du plan A, d'autres sphères (plan B) : leurs centres se projettent sur les centres des carrés du plan initial.

— Le troisième plan est obtenu en plaçant les sphères dans les creux laissés par les sphères du plan B, donc au-dessus des sphères du plan A.

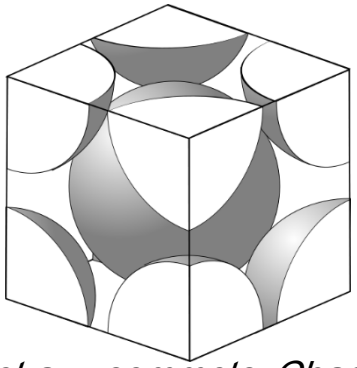


On obtient ainsi un empilement moins compact que le précédent, où les sphères sont tangentes le long de la grande diagonale du cube ayant pour arête le côté du carré de base. Chaque sphère est donc entourée par huit autres sphères en contact : **la coordinence est de 8**.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que quelques métaux de transition comme le fer a cristallisent dans ce type de système. Il est à signaler que, ces structures étant moins compactes, les métaux correspondants (comme le sodium) sont plus fragiles et plus malléables.

III. Empilements Pseudo-compacts

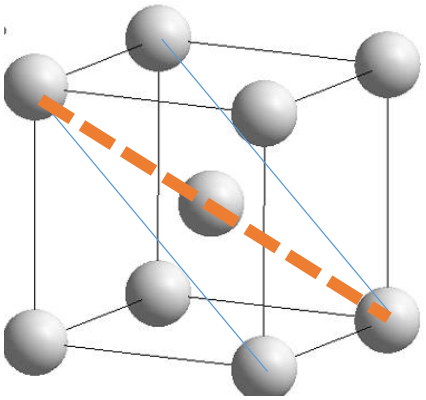
Structure cubique centrée



La maille est un cube de côté *a. Les motifs sont situés au centre du cube et aux sommets. Chaque motif sommet appartient à huit mailles, donc la maille contient deux motifs en propre, un motif-sommet et le motif-centre (**multiplicité 2**).*

Les sphères sont tangentes le long de la grande diagonale du cube. On en déduit la condition de **compacité maximale**

$$4r = a.\sqrt{3}$$



La compacité se calcule de la même façon que précédemment. Compte tenu de la condition de tangence des sphères, nous obtenons :

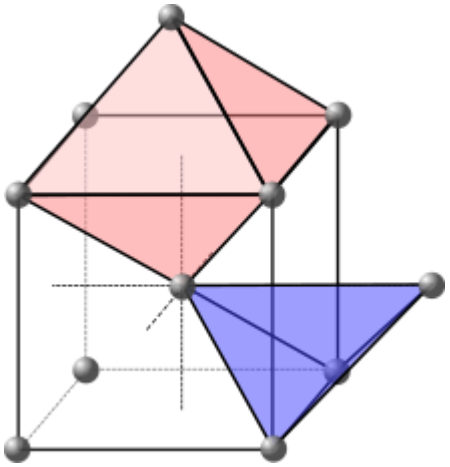
$$C = \frac{2.\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0{,}68$$

Cette valeur est inférieure à celle des systèmes compacts CFC et HC.

C < 0,74 : la structure cubique centrée n'est pas une structure compacte

Structure cubique centrée

Sites interstitiels

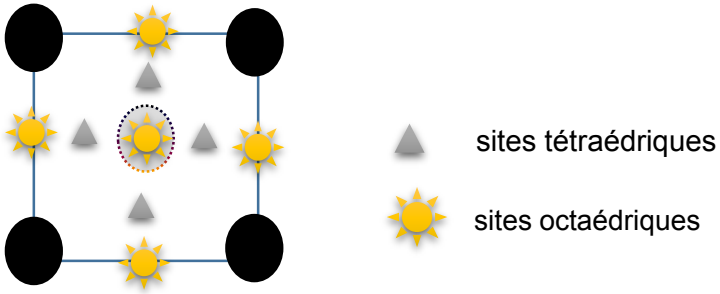


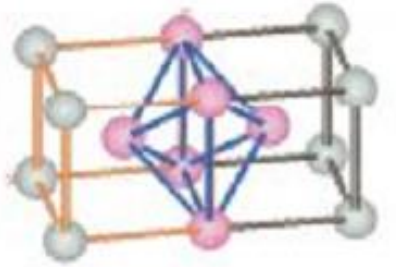
Il n'y a pas dans ce système de sites de symétrie parfaite. On distingue néanmoins des sites octaédriques et tétraédriques déformés :Dans le réseau cubique centré, les cavités sont des tétraèdres étirés et des octaèdres aplatis.

Sites octaédriques

Position : *ils sont situés au centre des faces (06) et au centre des arêtes (12)*

Nombre *de sites par maille : 6*1/2+12*1/4=6*. Il y a 6 sites octaédriques par maille.

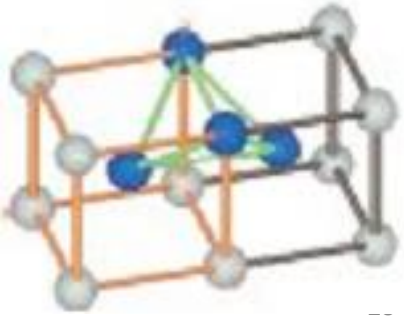




Sites tétraédriques

Position : Ils sont situés sur les faces du cube (04 par face).

Nombre *de sites par maille : 6*4**1/2=12*. Il y a 12 sites tétraédriques par maille.



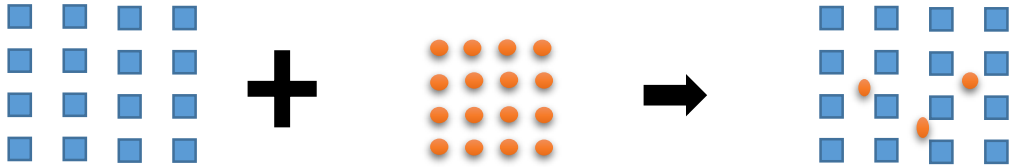
Les alliages et les solutions solides

IV. Remarques

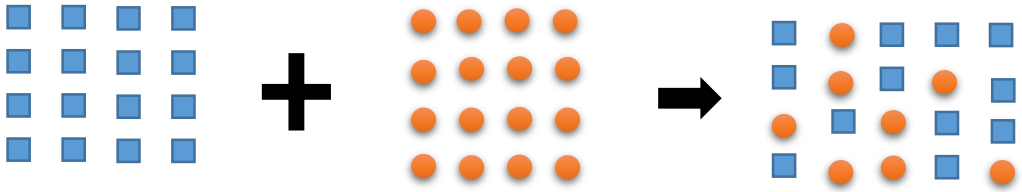
il existe des composés contenant plusieurs types d'atomes : on parle alors **d'alliages**

les solutions solides sont classées en deux catégories que sont les solutions interstitielles et les solutions par substitution.

Solution solide d'insertion :
Les atomes d'un métal B viennent s'installer dans les interstices, dans les cavités disponibles entre les atomes du métal A. Ces solutions ne sont possibles que si le diamètre des individus B est inférieur à celui des cavités disponibles dans le réseau cristallin du métal A. En général, les atomes B ont un diamètre plus petit que ceux ou celles de A.



solution solide de substitution :
Les atomes B viennent prendre la place (substituer) des atomes A dans le réseau cristallin . Cette situation ne peut pas toujours se réaliser .



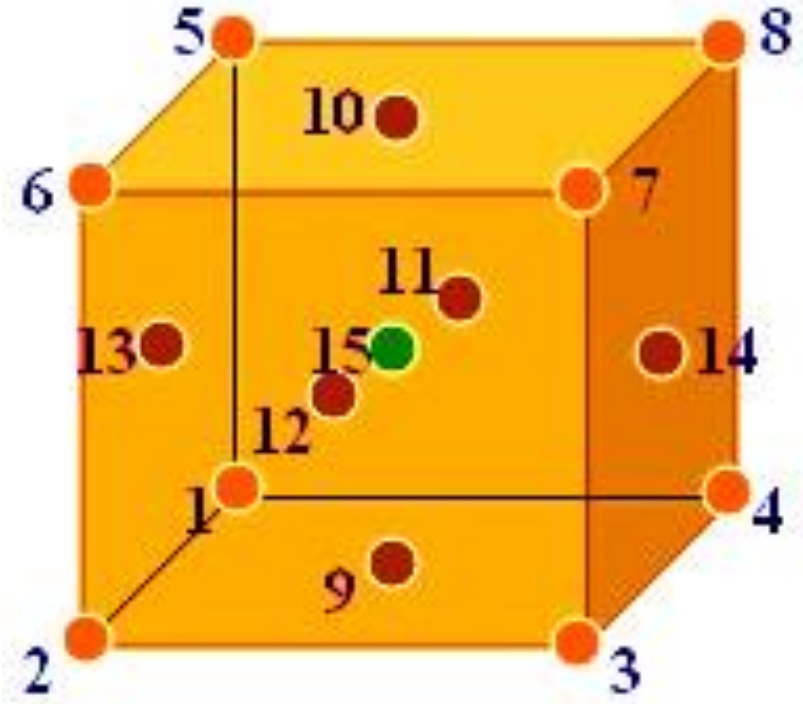
IV. Remarques

Coordonnées réduites d'un atome

La coordonnée cartésienne d'un atome en fraction de paramètre est dite coordonnée réduite. Comme le choix de l'origine est arbitraire, la coordonnée 1 est identique à 0.

L'exemple de la maille suivante permet d'illustrer cette définition :

atome	coordonnée cartésienne	Coordonnée réduite
1	(0,0,0)	(0,0,0)
2	(1,0,0)	(0,0,0)
3	(1,1,0)	(0,0,0)
4	(0,1,0)	(0,0,0)
5	(0,0,1)	(0,0,0)
6	(1,0,1)	(0,0,0)
7	(1,1,1)	(0,0,0)
8	(0,1,1)	(0,0,0)
9	(½, ½,0)	(½, ½,0)
10	(½, ½,1)	(½, ½,0)
11	(0, ½, ½)	(0, ½, ½)
12	(1, ½, ½)	(0, ½, ½)
13	(½, 0, ½)	(½, 0, ½)
14	(½,1, ½)	(½,0, ½)
15	(½, ½, ½)	(½, ½, ½)



Donc pour décrire la maille ci-dessus, nous n'avons besoin que de cinq coordonnées réduites : sommets(01), centre de la maille (01) et centre des faces (03)

Thème 1 : Cristallographie

Partie III :
Rayons X et Diffraction

Cours de chimie Inorganique
(2ème année-SM)

INTRODUCTION

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie.
Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström (1 Å = 10^{-10} m).

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...). Elle permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

I. Distance interréticulaires

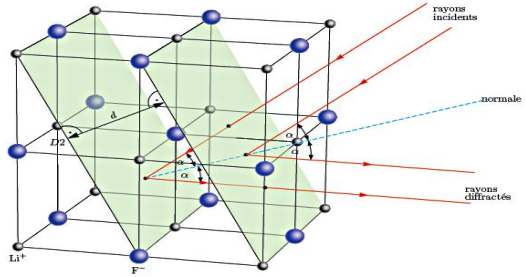
Un **cristal** contient une infinité de plans dans lesquels les atomes (ou les nœuds du réseau) sont arrangés périodiquement : ce sont les **plans réticulaires**, définis par leurs **indices de Miller** (*hkl*).
Pour *h*, *k* et *l* donnés, il existe une infinité de plans parallèles entre eux et regroupés en une famille de plans réticulaires. **La distance interréticulaire d_{hkl} est la plus courte distance entre deux plans** de la famille {*hkl*}.

La distance interréticulaire d_{hkl} est exprimée en fonction des paramètres de maille du réseau direct par :

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1 - cos^2\alpha - cos^2\beta - cos^2\gamma + 2cos\alpha.cos\beta.cos\gamma}{\frac{h^2}{a^2}sin^2\alpha + \frac{k^2}{b^2}sin^2\beta + \frac{l^2}{c^2}sin^2\gamma - \frac{2kl}{bc}(cos\alpha - cos\beta.cos\gamma) - \frac{2lh}{ca}(cos\beta - cos\gamma.cos\alpha) - \frac{2hk}{ab}(cos\gamma - cos\alpha.cos\beta)}}$$

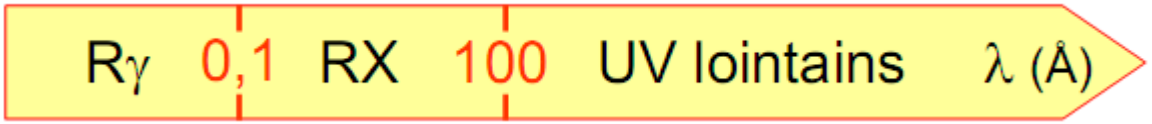
Dans le cas de la famille **cristalline cubique**, cette formule se réduit à :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



L'ensemble des distances interréticulaires d'un cristal est directement mesurable par **diffraction** (de rayons X par exemple) grâce à la **loi de Bragg** et permet d'identifier le cristal en question par comparaison avec les banques de données existantes.

II. Les rayons X

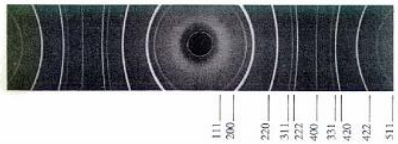


Les **rayons X** sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 5 picomètres et 10 nanomètres.
L'énergie de ces photons va de quelques eV (électron-volt), à plusieurs dizaines de MeV.
C'est un rayonnement ionisant utilisé dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale (« radiographie conventionnelle ») et la cristallographie.

Radiographie (applications médicales): 0,1 < λ < 1 Å **rayons X durs** plus pénétrants

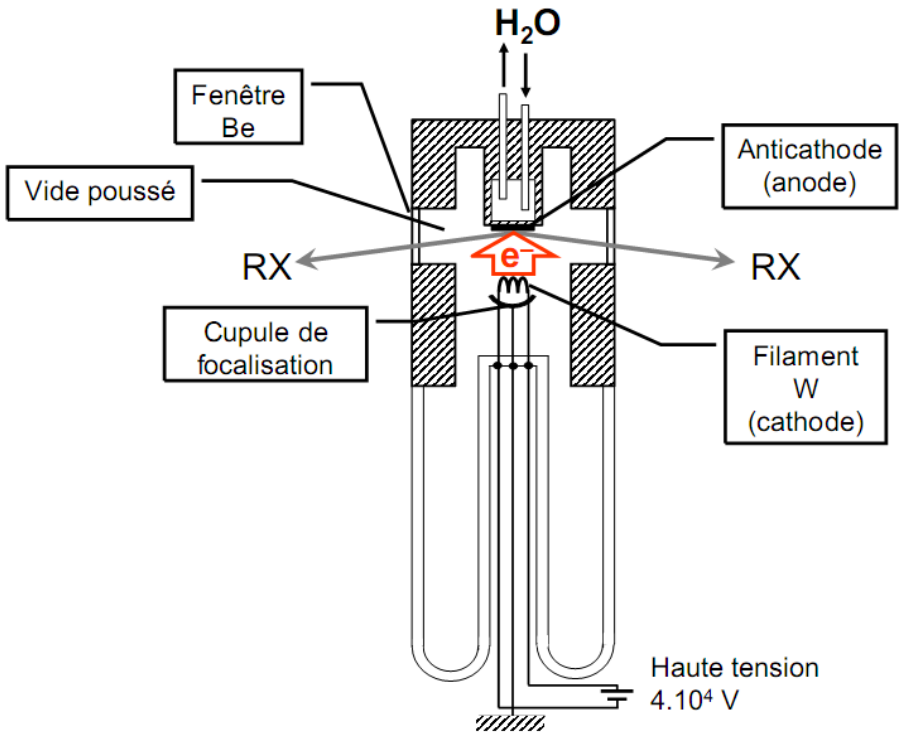


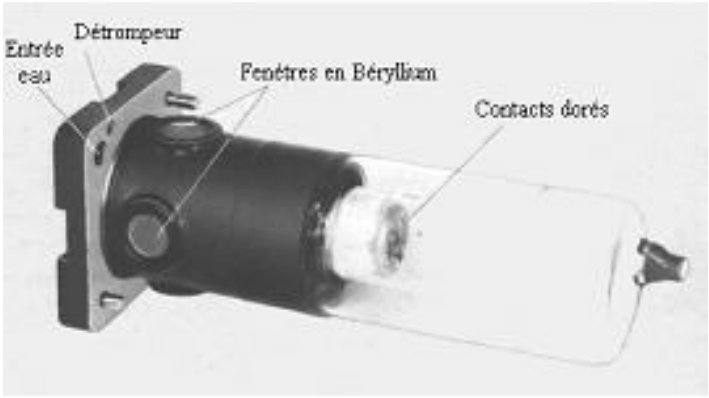
Radiocristallographie: 0,5 < λ < 2,5 Å **rayons X mous**
λ même ordre de grandeur que la dimension de l'atome



II. Les rayons X

Production des RX - Le tube RX

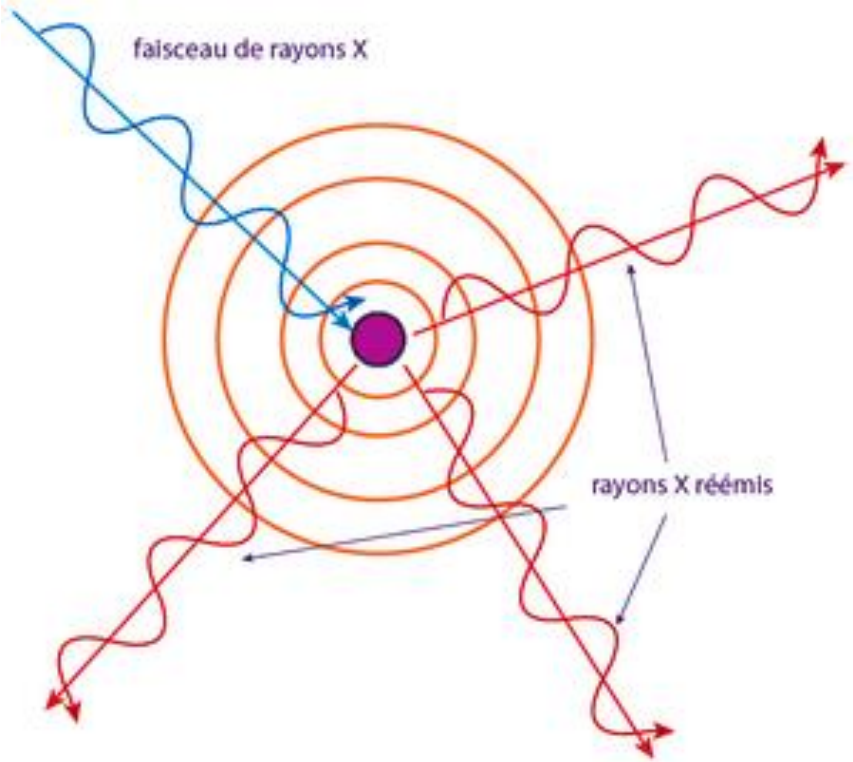




II. Les rayons X

l'interaction de la lumière avec la matière

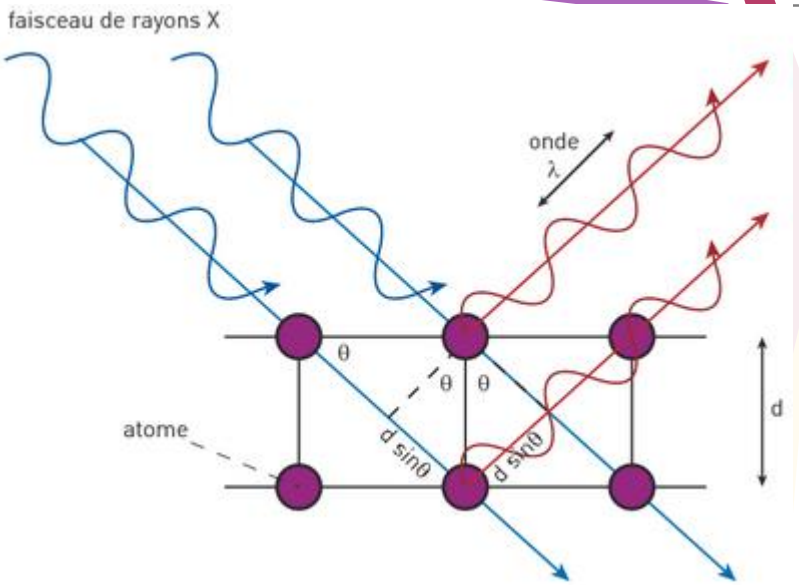
Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.



le faisceau de rayons X peut être dévié de différentes manières. Pour observer l'ordre des atomes dans un cristal, la longueur d'onde du faisceau doit être du même ordre de grandeur que les distances entre les atomes.

III. Diffraction des rayons X

Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde, qui se propage dans toutes les directions. Les ondes issues des différents atomes interfèrent.



les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives.
Du fait de l'organisation régulière du cristal, dans certains endroits de l'espace, les ondes s'annulent (interférences destructives), et dans d'autres, les ondes s'additionnent et l'on a une intensité positive (interférences constructives).



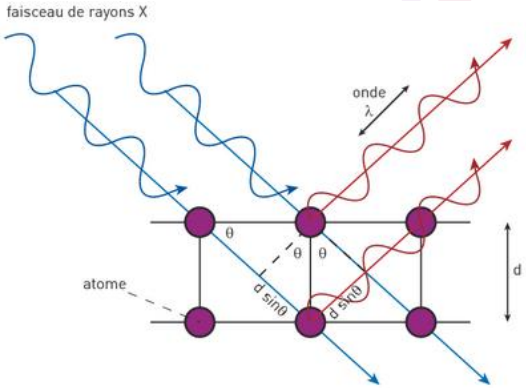
Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X.

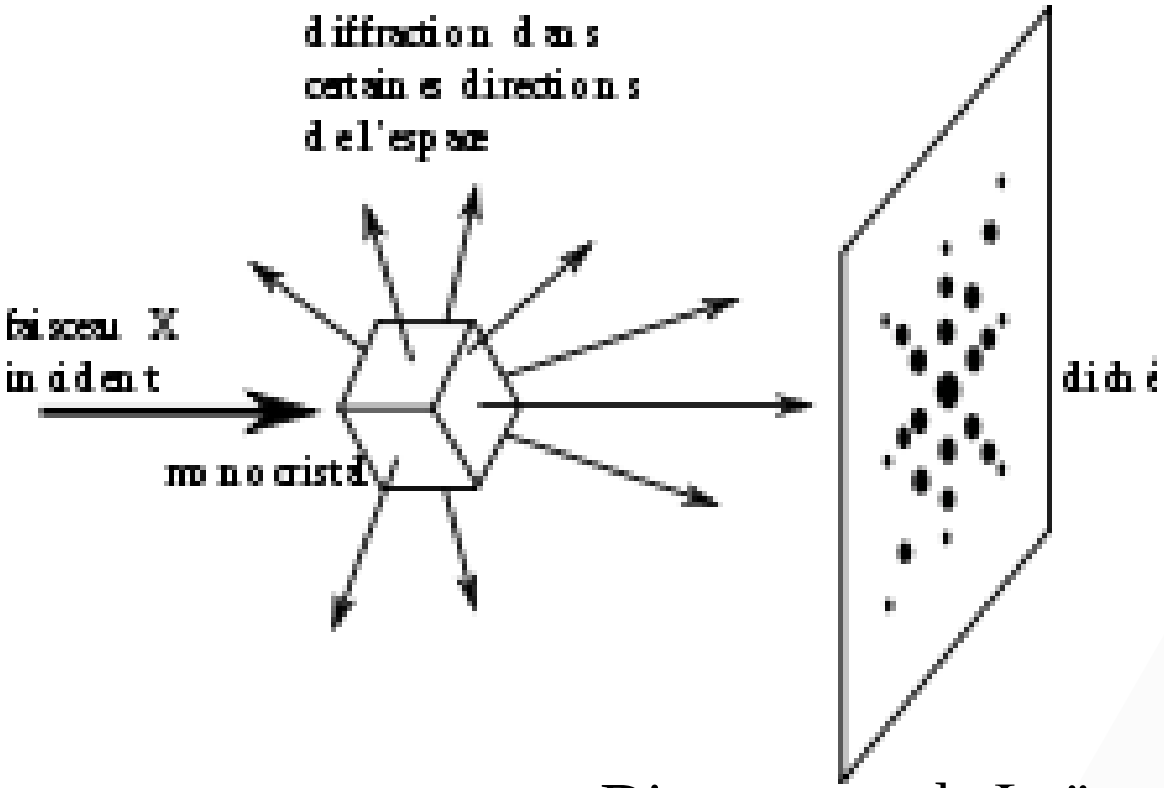


Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914) et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « **pics de diffraction** », peuvent être déterminées très simplement par la formule, dite **loi de Bragg**.

III. Diffraction des rayons X





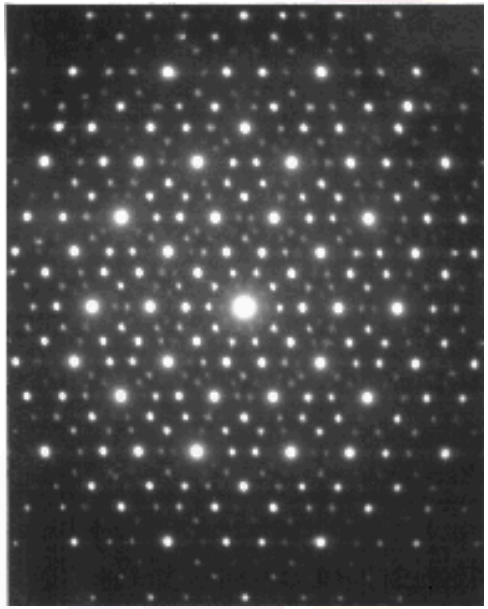
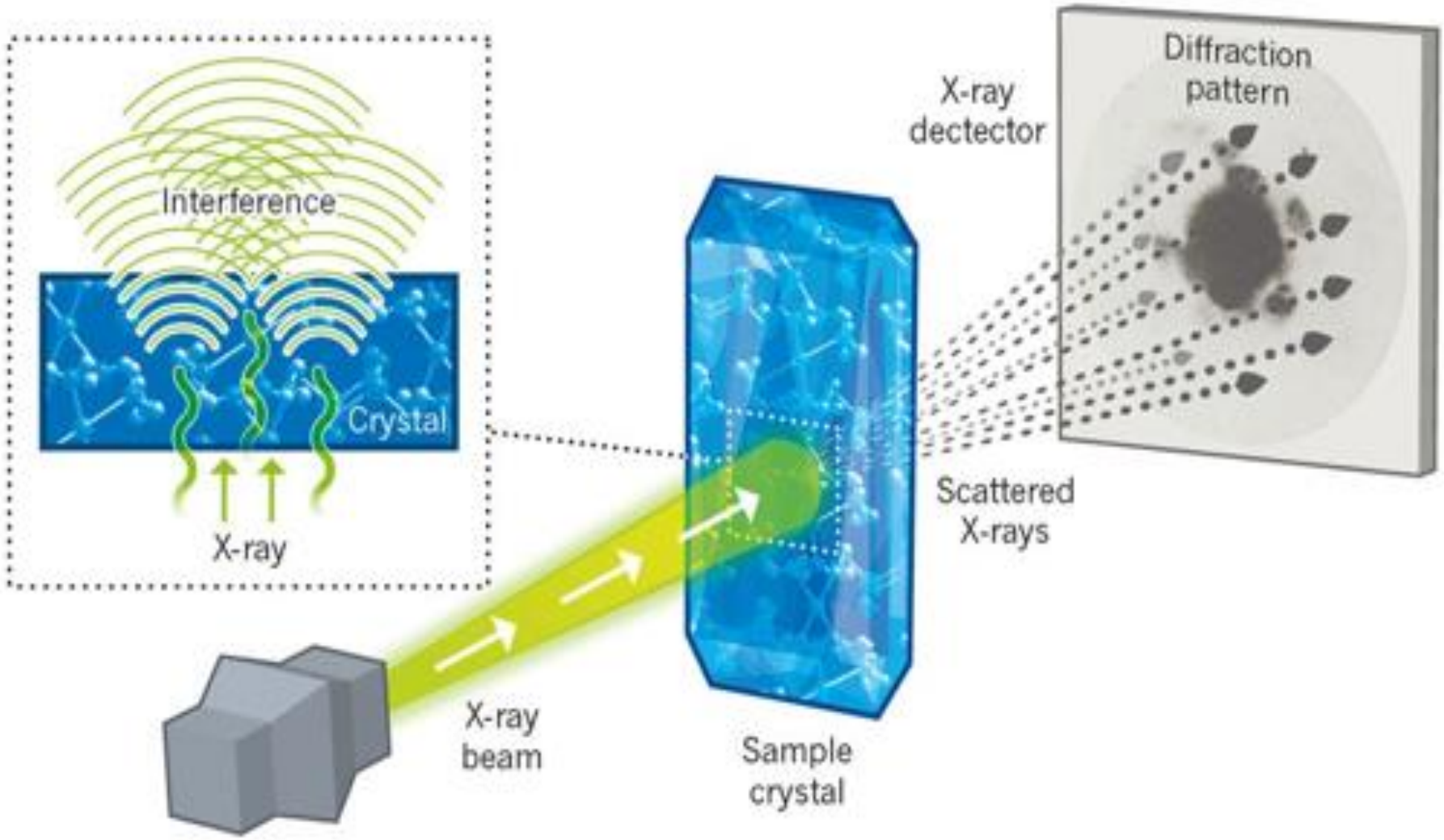


Diagramme de Laüe

III. Diffraction des rayons X



IV. La loi de Bragg

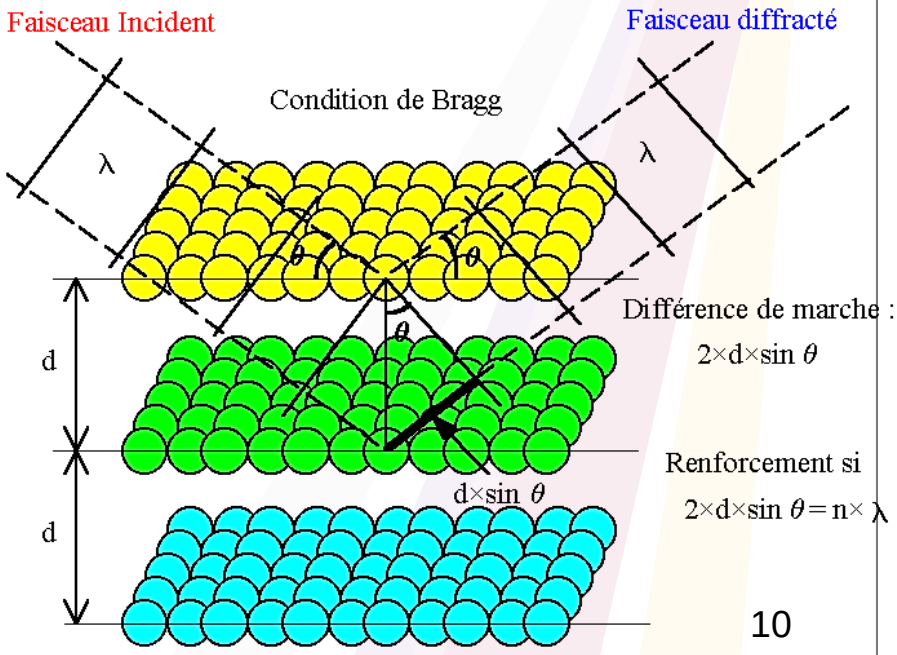
Énoncé

Pour cette loi, on considère des plans imaginaires contenant des atomes et perpendiculaires au vecteur de diffraction (c'est-à-dire à la bissectrice entre le faisceau incident et la direction à laquelle on s'intéresse).

Si **λ** est la longueur d'onde de la radiation et **d** est la distance interréticulaire du plan cristallin diffractant, alors les directions **2θ** de l'espace dans lesquelles on aura des pics d'intensité (le 0 pour 2θ étant la direction du faisceau incident) vérifient :

$$2.d.sin\theta = n.\lambda$$

avec :
d = **distance interréticulaire**, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
θ= **angle de Bragg** (demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
n = **ordre de diffraction** (nombre entier) ;
λ = **longueur d'onde** des rayons X.



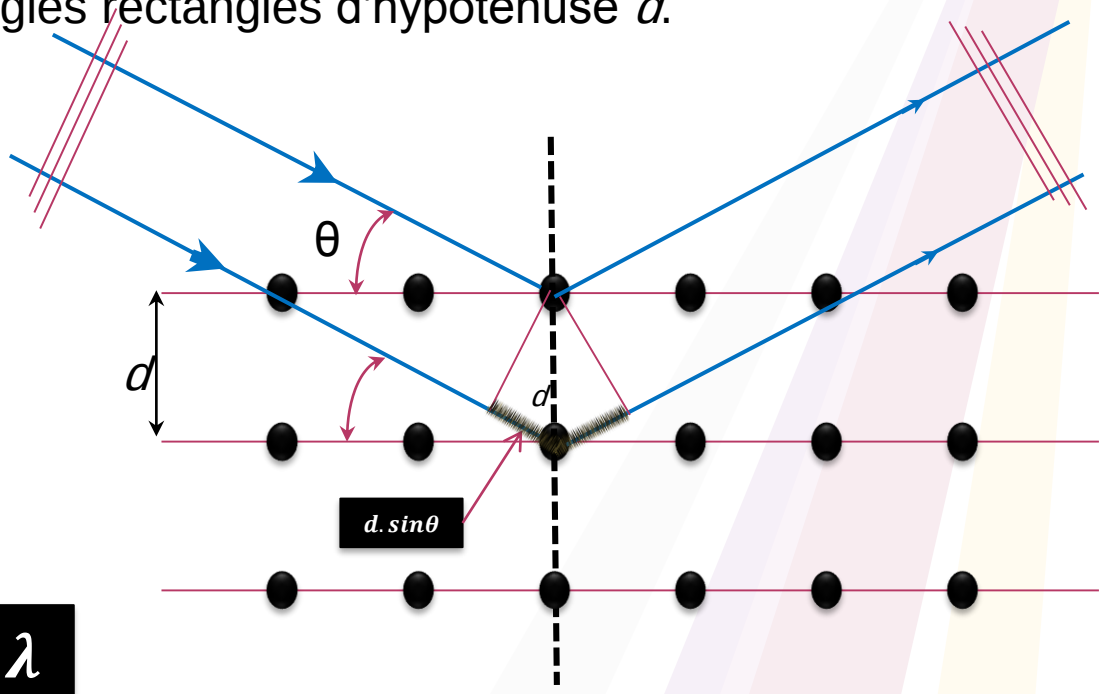
IV. La loi de Bragg

Justification géométrique

On peut retrouver la loi de Bragg de manière simple.

Considérons deux rayons parallèles frappant deux atomes situés sur une même droite perpendiculaire à la surface. Le chemin supplémentaire parcouru par le rayon « profond » est $2d \cdot \sin(\theta)$, puisque ce trajet supplémentaire suit les côtés opposés à un angle θ de triangles rectangles d'hypoténuse *d*.

Les interférences sont constructives si la différence de chemin introduit un déphasage multiple de 2π, c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de λ.



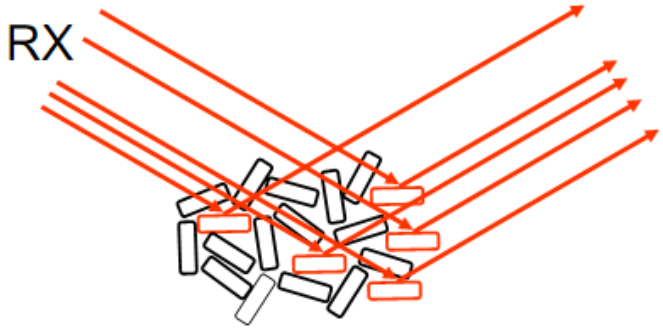
$$2.d.sin\theta = n.\lambda$$

V. Techniques expérimentales de diffraction sur poudre

*poudre: ensemble de petits (< 10 µm) cristallites (10^7 à 10^{13})*répartis aléatoirement par rapport au faisceau incident

- un grand nombre de cristallites implique que la condition de réflexion de Bragg peut être toujours satisfaite.
- utilisation possible d'un "spinner" (rotation de l'échantillon)





Utilisation de 2 techniques:

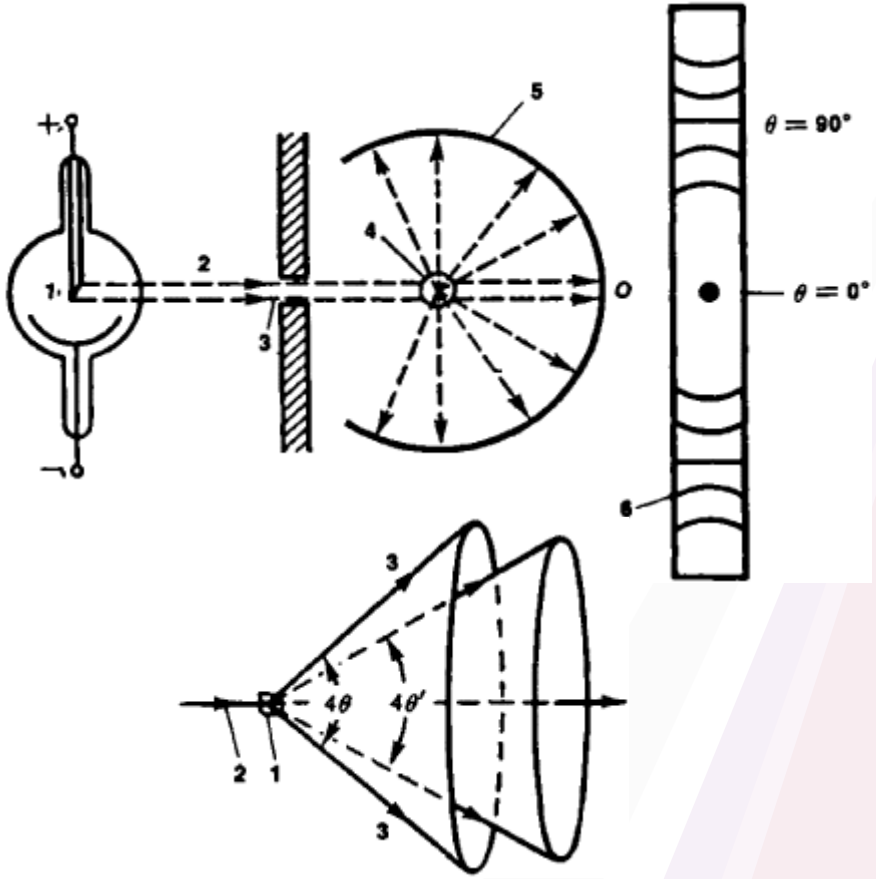
- méthode de Debye-Scherrer
- diffractomètre à poudre

V. Techniques expérimentales de diffraction sur poudre

V.1. Méthode de Debye-Scherrer

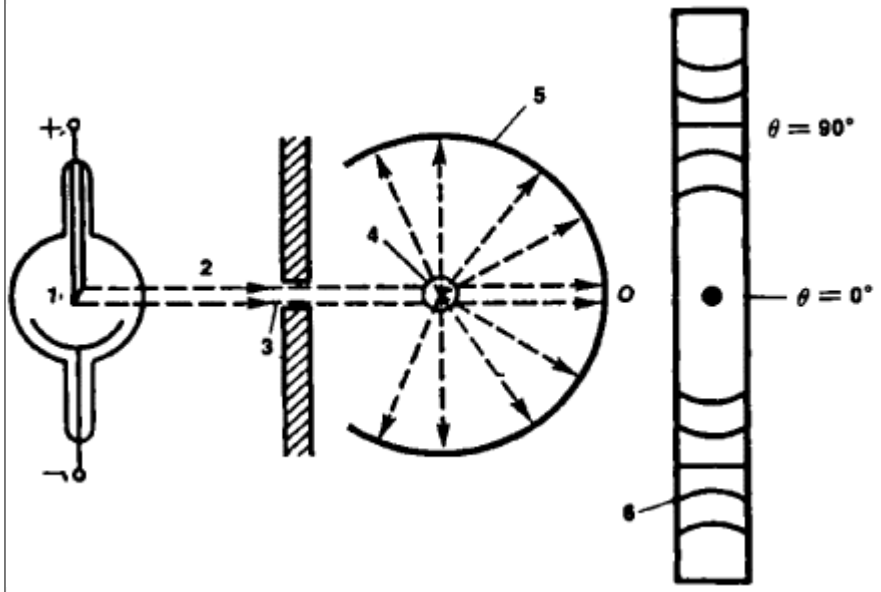
C'est la technique la plus simple. Un faisceau de rayons monochromatique tombe sur l'échantillon de poudre dont l'axe est normal à la direction de ce faisceau, l'échantillon tourne autour de son axe pour établir une moyenne des diverses orientations des grains. Les rayons diffractés sont enregistrés sur un film enroulé sur une chambre cylindrique dont l'axe passe par l'échantillon.





V. Techniques expérimentales de diffraction sur poudre

V.1. Méthode de Debye-Scherrer



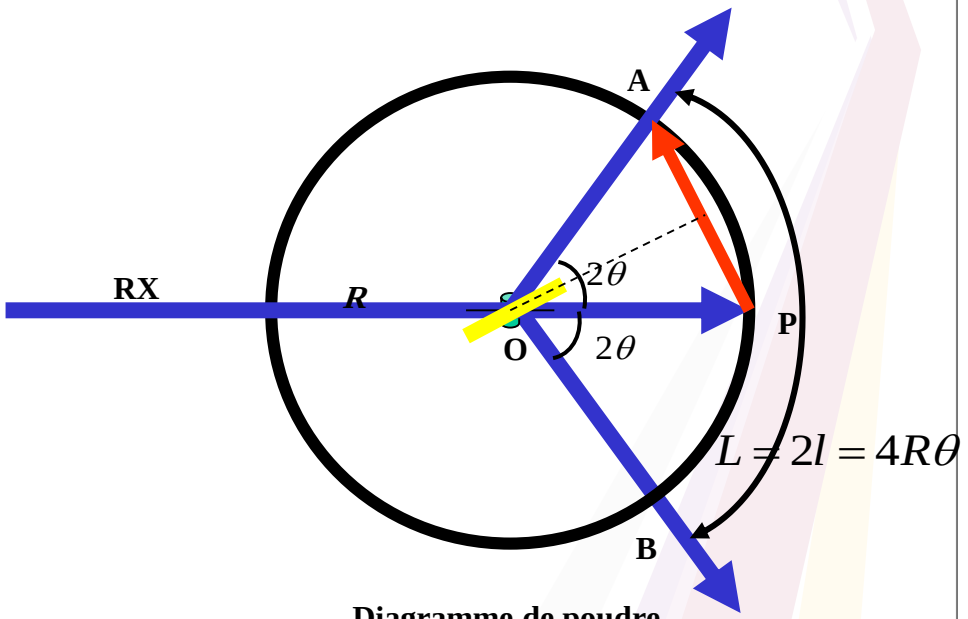
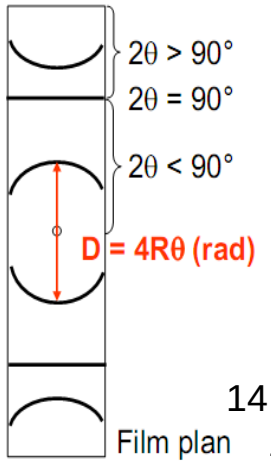


Diagramme de poudre

Considérons les deux arcs symétriques correspondant au même angle de réflexion θ, soit D la distance entre les deux arcs quand le film est déroulé et R le rayon de la chambre cylindrique.



On peut écrire

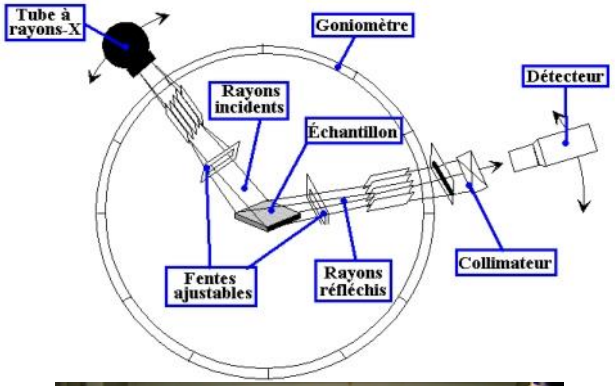
$D = 4 R \theta^{rd}$ θ : en rad.

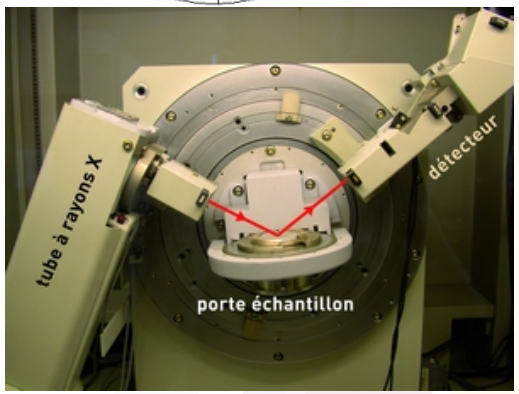
Faites très attention aux unités de mesure.

V. Techniques expérimentales de diffraction sur poudre

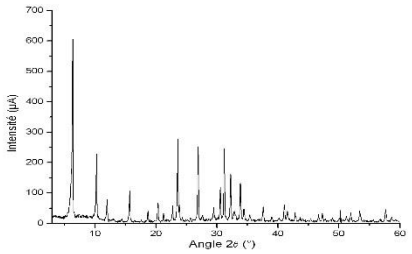
V.2. Le diffractomètre à poudres (diffractomètre à 2 cercles)

La poudre est appliquée sous forme d'une fine pastille très plane sur une plaque de verre ou sur un porte échantillon spécifique à l'appareil de mesure.
L'échantillon intercepte le faisceau incident au centre d'un cercle fixe gradué appelé goniomètre.
L'échantillon est animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe du goniomètre de même que le compteur, les mouvements sont synchronisés de façon que lorsque l'échantillon tourne de θ, le compteur tourne de 2θ.





L'enregistrement nous délivre un diffractogramme I = f (2θ), ce qui peut être considéré comme la signature de la phase étudiée.



V. Techniques expérimentales de diffraction sur poudre

V.3. Applications - Détermination des paramètres de maille

θ°
- (à partir de la relation $D=4R\theta^{rd}$)
- À partir du difractogramme $I=f(2\theta°)$

d_{hkl}
(à partir de la loi de Bragg: $2.d.sin\theta = n.$)

On peut avoir des informations sur les paramètres de la maille
- Les indices de Miller hkl,
- …

système	Paramètres à déterminer
triclinique	6 : a, b, c, α, β, γ
monoclinique	4 : a, b, c, β
orthorhombique	3 : a, b, c
Trigonal (métrique hexagonale)	2 : a, c
tétragonal	2 : a, c
hexagonal	2 : a, c
cubique	1 : a

système cubique – un seul paramètre : a

V. Techniques expérimentales de diffraction sur poudre

V.3. Applications - Détermination des paramètres de maille

La distance la plus courte entre deux plans appartenant à une même famille de plans réticulaires est appelée distances interréticulaire d_{hkl} qui est donnée dans ce cas (maille cubique) par la relation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

En particulier, on démontre que pour qu'une famille de plans réticulaires (hkl) diffracte les RX, il faut que ces hkl répondent aux conditions suivantes :

- pour un réseau simple P : pas de condition sur h, k et l.

- pour un réseau c.c. (I) : h+k+l = 2n

- pour un réseau c.f.c. (F) : (h, k, l) de même parité.

	$(h^2+k^2+l^2)$		
hkl	P	I (h+k+l = 2n)	F h, k et l de même parité
100 (010, …)	1	-	-
110	2	2	-
111	3	-	3
200	4	4	4
210	5	-	-
211	6	6	-
220	8	8	8
221 (300)	9	-	-

Donc connaissant une distance réticulaires d_{hkl} et les indices de Miller correspondant on peut en déduire le paramètre de la maille (a)

VI. Application

Enoncé

Un composé intermédiaire d'or et d'antimoine hypothétique cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille «a» égal à 6,08 $\mathring{A}$. Les atomes d'or sont situés aux sommets et au centre de la maille. Les atomes d'antimoine occupent les centres des faces et les milieux des arêtes.

1. ....

2. La diffraction d'un rayonnement X, de longueur d'onde λ égale à 1,542 $\mathring{A}$, sur ce cristal donne une réflexion du premier ordre avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égal à 20,66°. Déterminer les indices de Miller de la famille des plans réticulaires diffractants correspondant à cette réflexion.

Extrait du concours (Section Techno.. 2003)

VI. Application

Solution

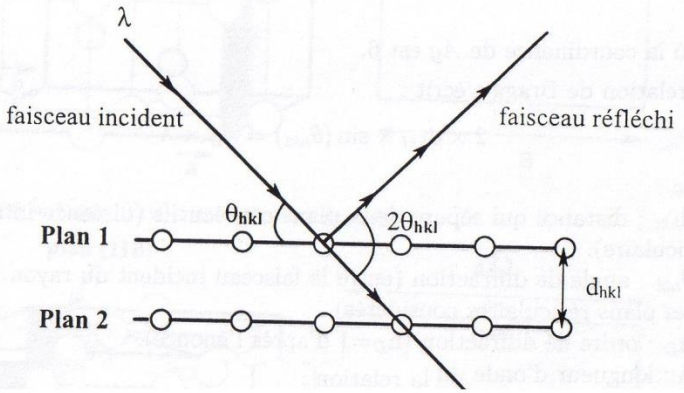
2. La relation de Bragg s'écrit :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$$

avec :

* d_{hkl} : distance qui sépare deux plans consécutifs (distance interréticulaire).
* n_D : ordre de diffraction ($n_D = 1$ d'après l'énoncé).
* λ : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident ($\lambda = 1,542$ Å).
* θ_{hkl} : angle de diffraction (entre le faisceau incident du rayon X et les plans réticulaires considérés).

L'énoncé ne donne pas directement l'angle de diffraction θ_{hkl} mais il donne l'angle entre le rayon X incident et le rayon X réfléchi, ce qui représente : $2 \times \theta_{hkl} = 20,66°$.



d'où,

$$\theta_{hkl} = \frac{20,66°}{2} = 10,33°$$

De la relation (4) on tire :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta_{hkl})}$$

Application numérique :

$$d_{hkl} = \frac{1,542}{2 \times \sin(10,33°)} = 4,29 \text{ Å}$$

En plus, pour un système cubique, le paramètre «a» de la maille est relié à la distance d_{hkl} par la relation :

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

d'où :

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d_{hkl}}\right)^2$$

avec $a = 6,08$ Å

Application numérique :

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{6,08}{4,29}\right)^2 = 1,99 \simeq 2 \Longrightarrow$$ la famille des plans : (110) ou (011) ou (101).

VI. Application

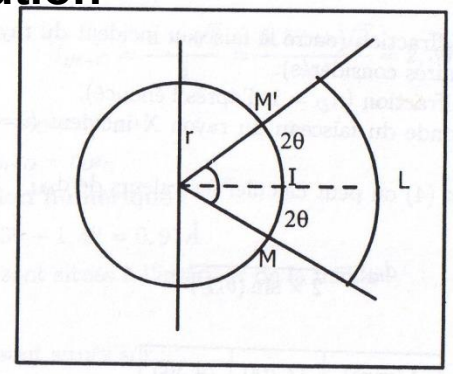
Enoncé

On place au centre d'une chambre circulaire de circonférence 240 mm, une poudre cristalline de dioxyde d'uranium UO_2 sur laquelle on fait tomber un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ égale à $1,542$ $\mathring{A}$.

1. Exprimer la valeur de l'angle de réflexion $\theta°$ du premier ordre (Bragg) en fonction de la longueur L (en mm) qui sépare deux raies symétriques du diagramme de Debye-Scherer.
2. On mesure sur le film deux distances séparant deux couples de raies symétriques. On trouve : $L_1 = 37,700$ mm et $L_2 = 74,365$ mm. Calculer les deux distances réticulaires correspondantes à ces deux familles de plans réticulaires.
3. Déduire les indices de Miller pour chaque famille de plans réticulaires.

Extrait du concours (Section MP. 2002)

VI. Application
Solution



1. La circonférence $\mathbb{C} = 2 \times \pi \times r = 240\ mm$

$$r = \frac{\mathbb{C}}{2 \times \pi}$$

D'après la figure,

$$L = 4 \times \theta^{rd} \times r$$

D'après (3) et (4) :

$$L = 4 \times \theta^{rd} \times (\frac{\mathbb{C}}{2 \times \pi})$$

d'où :

$$\theta^{rd} = \frac{\pi \times L}{2 \times \mathbb{C}} = \frac{\theta^{\circ} \times \pi}{180}$$

$$\theta^{\circ} = \frac{180 \times L}{2 \times \mathbb{C}} = \frac{180 \times L}{2 \times 240} = \frac{3 \times L}{8}$$

2. La relation de Bragg s'écrit :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$$

avec :

* d_{hkl} : distance qui sépare deux plans consécutifs (distance interréticulaire).
* θ_{hkl} : angle de diffraction (entre le faisceau incident du rayon X et les plans réticulaires considérés).
* n_D : ordre de diffraction ($n_D = 1$ d'après l'énoncé).
* λ : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident ($\lambda = 1,542$ $\mathring{A}$).

D'après la relation (4) on peut calculer les valeurs de d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta_{hkl})}$$

$L(mm)$	37,700	74,365
θ°	14,138	27,887
$d_{hkl}\ (\mathring{A})$	3,157	1,648

3. En plus, pour un système cubique, le paramètre «a» de la maille est relié à la distance d_{hkl} par la relation :

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

d'où,

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d_{hkl}}\right)^2$$

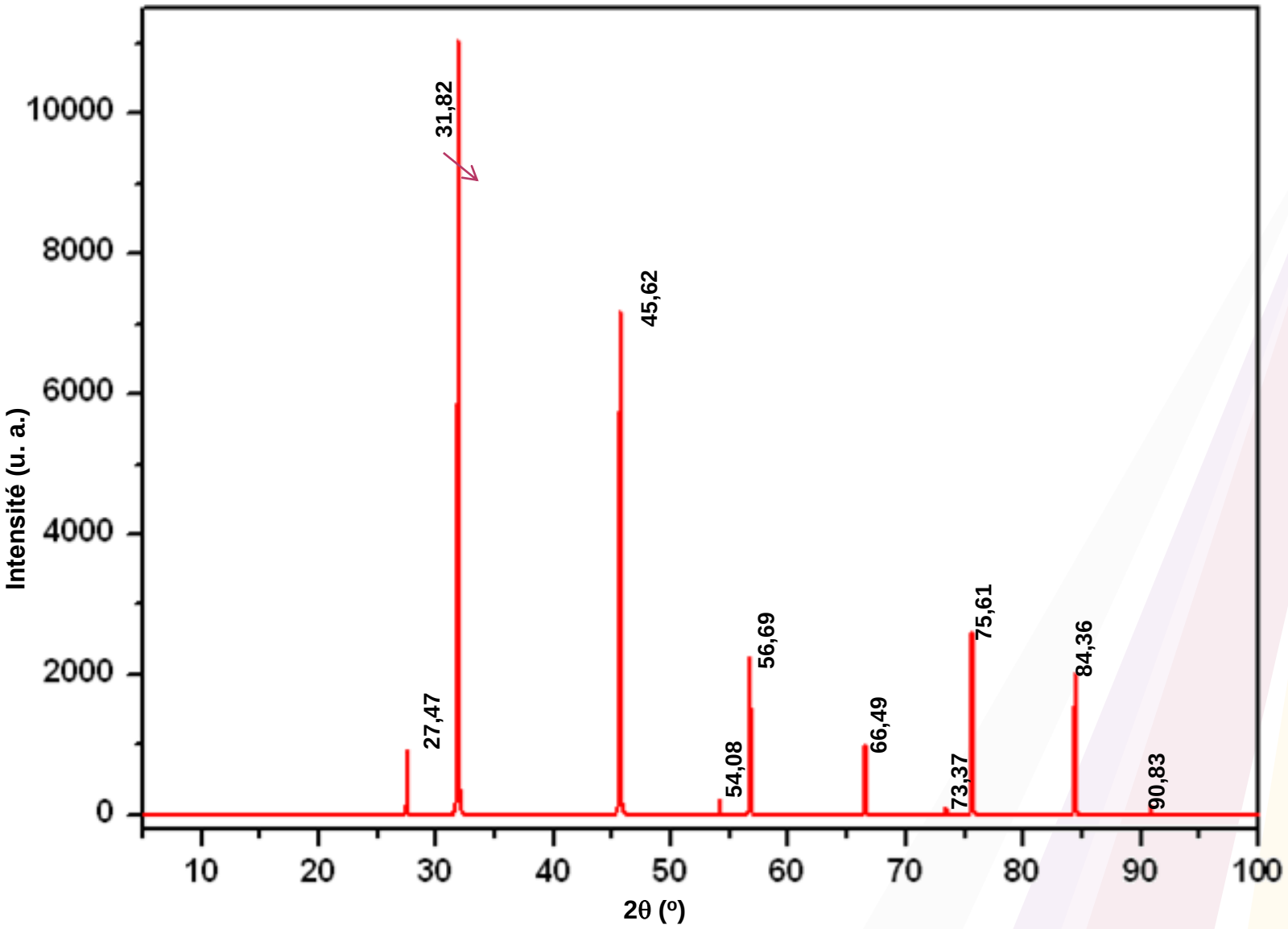
Application numérique :

$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{5,46}{3,157}\right)^2 = 2,99 \simeq 3 \Longrightarrow$ la famille des plans : (111).

$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{5,46}{1,648}\right)^2 = 10,98 \simeq 11 \Longrightarrow$ la famille des plans : (311) ou (131) ou (113).

Application

La figure ci-après représente le diffractogramme RX du chlorure de sodium (structure cubique). La longueur d'onde utilisée est λ= 1,540 Å



1/ Rappeler la loi de Bragg
2/ Rappeler les modes de réseau possibles pour la symétrie cubique
3/ Rappeler la formule donnant la distance inter-réticulaire d'une famille de plans réticulaires (hkl) en fonction des indices de Miller h, k et l.
4/ Identifier le type de réseau de ce composé
5/ Indexer les raies.
6/ Déterminer le paramètre ***a*** de la maille.

2θ (°)	θ (°)	d (Å)	$(d_1/d_i)^2$	$2\times(d_1/d_i)^2$	$3\times(d_1/d_i)^2$	$h^2+k^2+l^2$	(hkl)	a (Å)

Thème 1 : Cristallographie

Partie IV :
Les structures ioniques

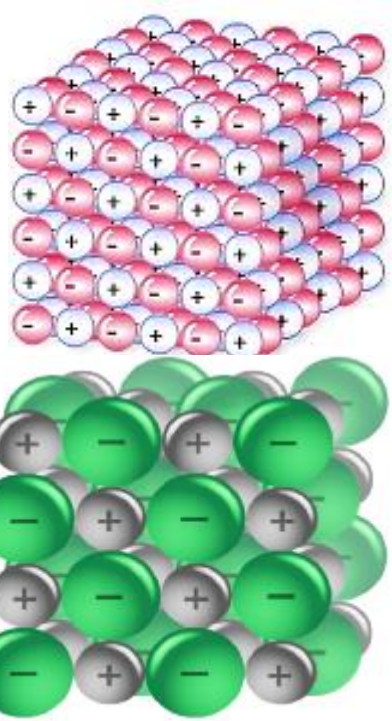
Cours de chimie Inorganique
(2ème année-ST/SM)

Mourad BEN SIK ALI

(2020-2021)

Les cristaux ioniques

Un **cristal ionique** est un cristal dont les liaisons entre atomes sont de nature essentiellement ionique.
La plupart des oxydes et des halogénures sont des cristaux ioniques,



Les cristaux ioniques se présentent sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le **réseau des cations** et le **réseau des anions**.

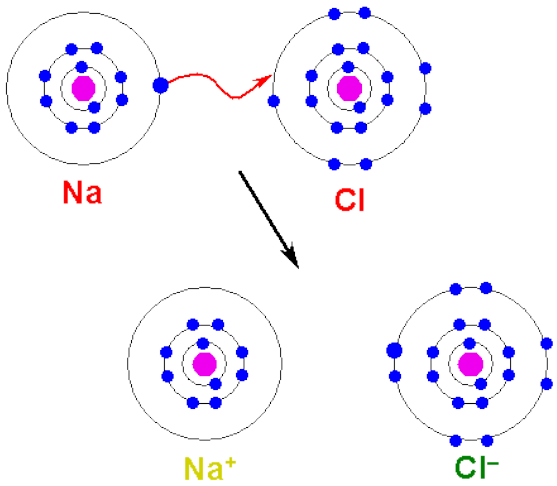
Nous allons considérer quelques édifices ioniques comportant des ions simples et nous étudierons la stéréochimie des structures cubiques les plus importantes correspondant à des composés de formule **AC** ou $\mathbf{A_2C}$ (**C** étant un élément qui donne le cation et **A** un élément qui donne l'anion).

Les solides étudiés seront **supposés parfait**, c'est-à-dire que les ions seront supposés parfaitement sphériques.

Le caractère covalent partiel qui peut apparaître sera également négligé. **Cela revient à prendre pour longueur de la liaison ionique la somme des rayons ioniques du cation et de l'anion: $d_i = r^+ + r^-$**

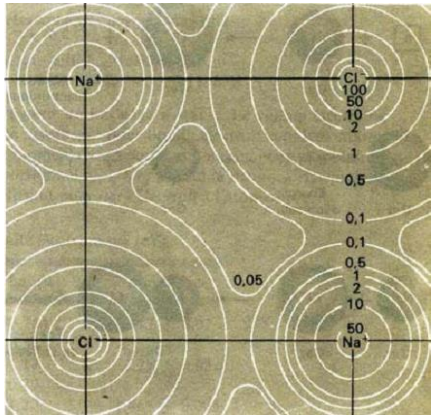
Remarque : Les anions étant plus volumineux que les cations, ce sont eux qui imposent le type d'empilement, les cations se logent dans les interstices du réseau anionique.

La liaison ionique



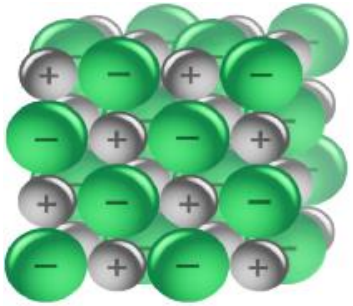
Une liaison ionique (ou liaison électrovalente) est un type de liaison chimique qui peut être formé par une paire d'atomes possédant **une grande différence d'électronégativité** (par convention, supérieure à 1,7) typiquement entre un non-métal et un métal.

Le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un ion chargé positivement (cation). Le non-métal capte ces électrons pour former un ion chargé négativement (anion).
Les deux ions formés possèdent fréquemment une configuration électronique de gaz rare (ils respectent la règle de l'octet).
La liaison résulte de l'attraction entre le cation dérivant du métal et l'anion dérivant du non-métal.



Densité de la distribution électronique ρ(e-/Å)dans le plan de base de NaCl d'après des études aux rayons X

stabilité du système



Dans ces structures, nous trouvons une alternance d'ions positifs et négatifs.
Il n'est pas possible d'isoler une molécule individualisée, mais la répartition des ions est telle que **l'ensemble du cristal est électriquement neutre**.
Le motif est alors un ensemble d'ions électriquement neutre.

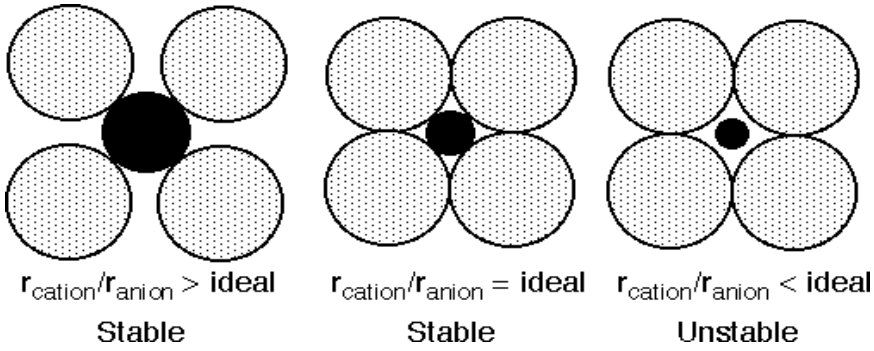
La stabilité du système est assurée par « la plus grande attraction entre ions de signes opposés par rapport aux répulsions entre ions de même signe. »

Chaque ion s'entoure par conséquent du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, afin de rendre les interactions attractives les plus fortes possibles. Ainsi il cherche à acquérir la *coordinence maximale, qui est inférieur à 12 (la coordinence maximale de douze n'est observée que dans les structures métalliques ou dans les cristaux atomiques comme celui d'hélium).*

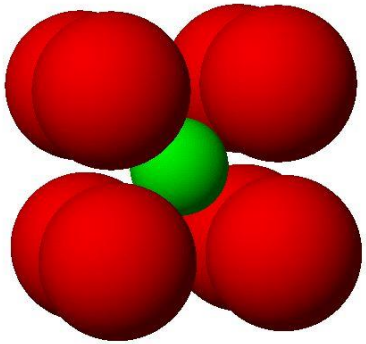
Cette condition est évidemment contrariée par des critères géométriques (il n'est pas possible de mettre beaucoup de gros ions au voisinage immédiat d'un petit !).
Aussi le facteur décisif est-il le rapport entre les rayons des ions, noté *x.*

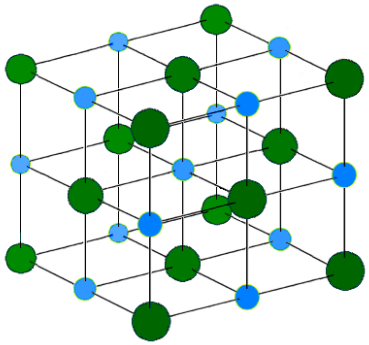
Donc à chaque type de structure sont associées des valeurs limites du paramètre cristallin x.

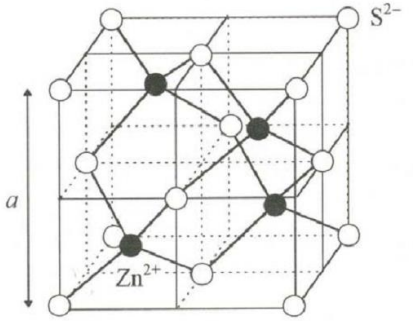
$$x = r_+ / r_-$$

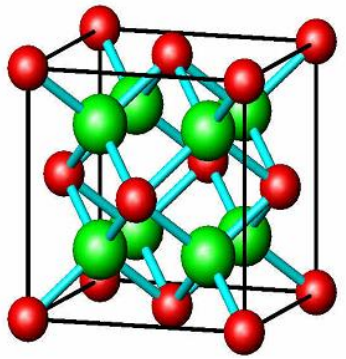


Stéréochimie de quelques structures ioniques





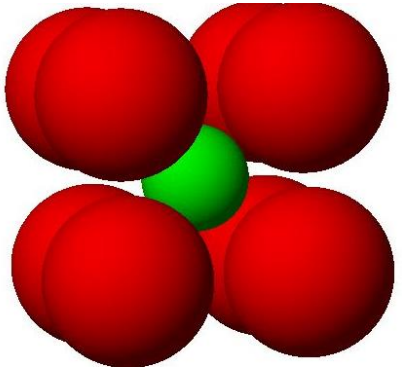




Structure du type Chlorure de césium CsCl

Cl⁻: Cubique simple

Cs⁺: Centre du cube



Description

Dans cette structure, les anions Cl- forment un **réseau cubique simple** : ils occupent les sommets d'un cube d'arête a.
Les cations Cs+ occupent le centre du cube.
Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type (1/2 1/2 1/2).

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :
Cl-: (000) Cs+(1/2 1/2 1/2)

Nombre de motifs

La maille élémentaire comporte **8 anions Cl-** comptant chacun pour **1/8** et **un ion Cs+** : le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc : **n=1**.

Coordinence

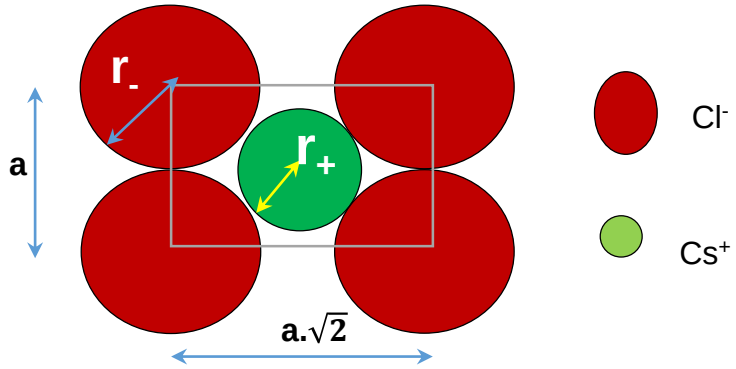
Chaque **cation Cs+ est entouré par 8 anions Cl-** situés à la même distance $a.\frac{\sqrt{3}}{2}$.
De même **chaque anion Cl-** est entouré **par 8 cations** Cs+ à la même distance $a.\frac{\sqrt{3}}{2}$.
L'indice de coordination est donc égal à 8 pour Cs+ et pour Cl-. On dit aussi que c'est une coordination 8-8

Compacité

$$C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{(n_{Cl}.\frac{4}{3}.\pi.r_-^3) + (n_{Cs}.\frac{4}{3}.\pi.r_+^3)}{V_{maille}} = \frac{n.\frac{4}{3}.\pi.(r_+^3+r_-^3)}{a^3} = \frac{1.\frac{4}{3}.\pi.(r_+^3+r_-^3)}{a^3}$$

Conditions de stabilité de la structure type CsCl

Cherchons les valeurs limites **du paramètre cristallin x.** $x=r_+/r_-$



Plan diagonal de la maille élémentaire dans le cas du remplissage limite de la structure CsCl

Contact anionique limite

Les ions adjacents Cl^- qui sont plus volumineux que les ions Cs+ ne doivent pas s'interpénétrer. La plus courte distance a entre deux ions Cl- doit donc être supérieure à 2r- et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux cad:

$a \geq 2.r_-$ (selon l'arête du cube)

Contact mixte

Le cation Cs+ se plaçant dans les interstices laissés libres par les anions et dans l'hypothèse du contact anion-cation:

$2.(r_- + r_+) = a.\sqrt{3}$ (selon la grande diagonale du cube)

À partir de ces deux expression, on déduit : $x \geq \sqrt{3} - 1$

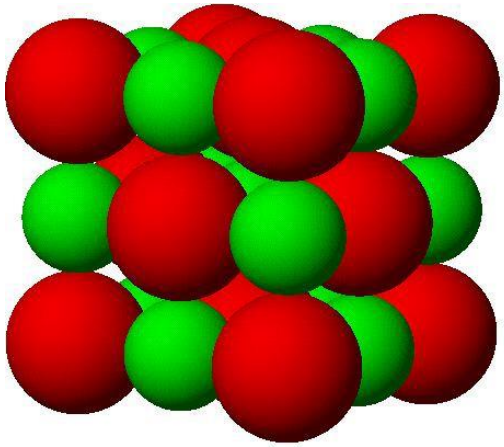
Or on sait que $r_- \geq r_+$

$$0,732 \leq x \leq 1$$

pour CsCl, $x=r_{cs+}/r_{Cl-}=1,68/1,82= 0,93$

Exemples: Ce type de structure existe pour CsCl, CsBr, CsI, TlCl…

Structure du type chlorure de sodium NaCl



Description

Les ions **Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC)**: ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a.
Les ions **Na^+ occupent les sites octaédriques** du réseau c-à-d le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.
Cette structure correspond à deux réseau CFC d'arête a: l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de a/2 selon une arête du cube.

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:
Cl^-: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
Na^+: (1/2 1/2 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2)

Nombre de motifs

La maille type NaCl comprend :
- 8 anions Cl^- aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 Cl^- aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2, soit 4 anions Cl^-.
- 12 cations Na+ aux milieux des arêtes, chacun comptant pour 1/4 et un ion Na+ au centre du cube, c-à-d 4 cations Na^+.

Dans cette maille il y a donc **4 motifs** ou groupements formulaires NaCl.

Coordinence

Chaque cation Na+ est entouré de 6 anions Cl^- situés à la même distance a/2, de même chaque anion Cl- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance a/2. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na+ et 6 pour les anions Cl^- .

coordinence 6-6

Compacité

La compacité se calcule de la même façon

$$C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{n.\frac{4}{3}.\pi.(r_+^3+r_-^3)}{a^3} = \frac{4.\frac{4}{3}.\pi.(r_+^3+r_-^3)}{a^3}$$

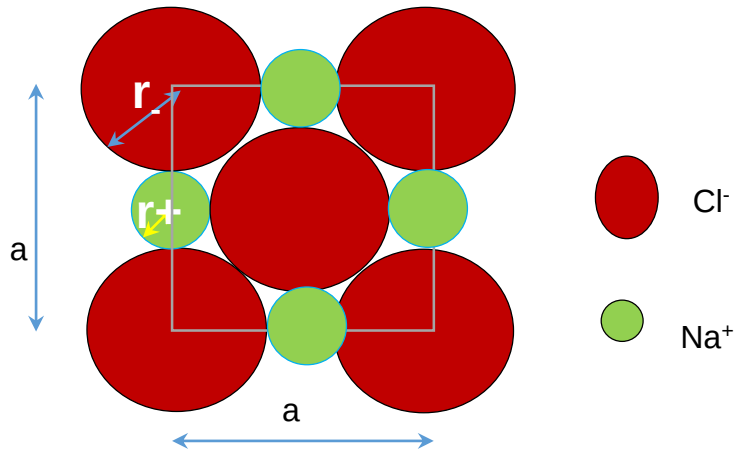
Conditions de stabilité de la structure type NaCl

Cherchons les valeurs limites du paramètre cristallin x. $x=r_+/r_-$

Contact anionique limite

Les anions ne peuvent être à la limite, que tangents le long de la diagonale du carré cad :

$a.\sqrt{2} \geq 4.r_-$ **(selon la diagonale de la face du cube)**



Face de la maille élémentaire dans le cas du remplissage limite de la structure NaCl

Contact mixte

la structure limite est obtenue quand les anions et les cations sont tangents selon l'arête du cube, cela correspond à la relation:

$2.(r_- + r_+) = a$ **(selon l'arête du cube)**

À partir de ces deux expression, on déduit :

$x \geq \sqrt{2} - 1$

Compte tenu de la condition de stabilité de la structure type CsCl, la condition d'existence de la structure type NaCl est:

$x \leq \sqrt{3} - 1$

$$0,414 \leq x \leq 0,732$$

pour NaCl, $x=r_{Na^+}/r_{Cl^-}=0,95/1,82= 0,52$

Exemples: Ce type de structure existe pour les oxydes , sulfures, séléniures, tellurures d'alcalino-terreux,…

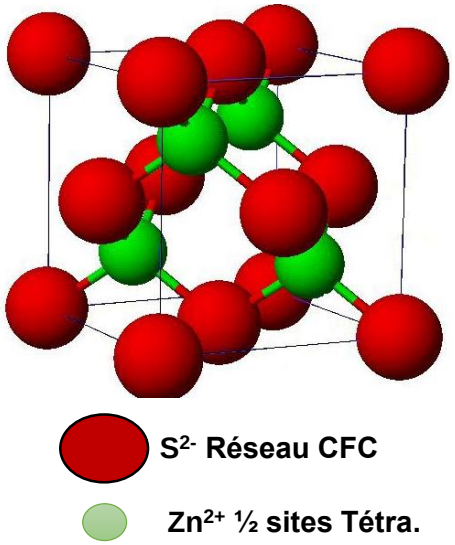
Structure du type sulfure de zinc ZnS (blende)

Description

Les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête a.

Les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau cad les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête a/2 délimités par 4 anions S^{2-} les plus proches.

Bien entendu, dans cette description, on peut permuter le rôle joué par les ions Zn^{2+} et S^{2-}



Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:

S^{2-}: (0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Zn^{2+}: (3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 3/4)

Nombre de motifs

La maille élémentaire ZnS blende comprend :

- 8 anions S^{2-} aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 S^{2-} aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2, soit 4 anions S^{2-}.
- 4 cations Zn^{2+} chacun comptant pour 1.

Le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille est donc n = 4.

Coordinence

Chaque cation Zn^{2+} est entouré par 4 anions S^{2-} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. De même chaque anion S^{2-} est entouré par 4 cations Zn^{2+} à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

coordinence 4-4

Compacité

La compacité se calcule de la même façon

$$C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{n.\frac{4}{3}.\pi.(r_+^3+r_-^3)}{a^3} = \frac{4.\frac{4}{3}.\pi.(r_+^3+r_-^3)}{a^3}$$

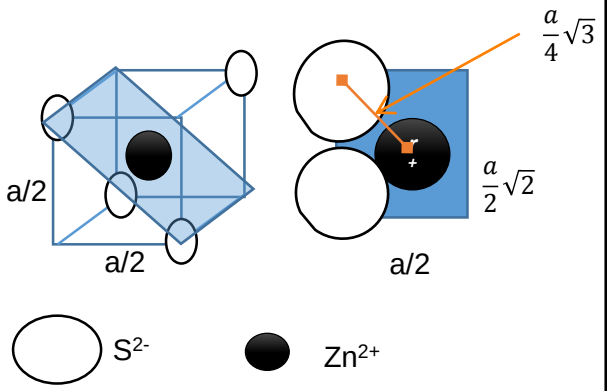
Conditions de stabilité de la structure type ZnS

$x = r_+/r_-$

Contact anionique limite

Les anions ne peuvent être à la limite, que tangents le long de la diagonale du carré cad :

$a.\sqrt{2}/2 \geq 2.r_-$ (selon la diagonale de la face du cube d'arête a/2)



Plan diagonal du petit cubes d'arête a/2 dans le cas du remplissage limite de la structure ZnS

Contact mixte

Les ions Zn^{2+} et S^{2-} sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête a/2, donc :

$(r_- + r_+) = {}^{a.\sqrt{3}}/_{4}$ (selon la grande diagonale du cube d'arête a/2)

À partir de ces deux expression, on déduit :

$x \geq (\sqrt{3}/\sqrt{2}) - 1$

Compte tenu de la condition de stabilité de la structure type NaCl, la condition d'existence de la structure type ZnS est:

$x \leq \sqrt{2} - 1$

$\mathbf{0,225 \leq x \leq 0,414}$

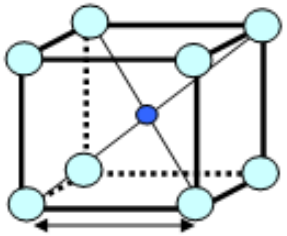
pour ZnS, $x = r_{Zn}^{2+}/r_S^{2-} = 0,74/1,85 = 0,4$

Exemples: ZnO, ZnS, CdS, CuCl, CuBr cristallisent dans le même type structural que ZnS blende.

Récapitulatif

$x = r_+ / r_-$

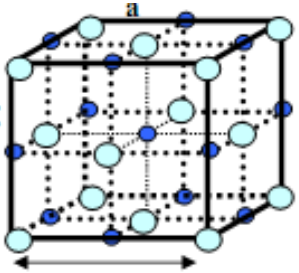
Réseau type CsCl:



coordinence 8-8

$0,732 \leq x \leq 1$

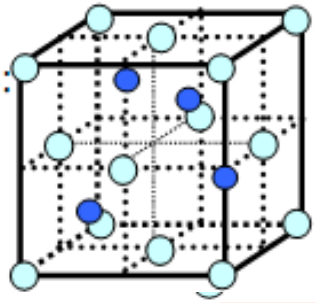
Réseau type NaCl:



coordinence 6-6

$0,414 \leq x \leq 0,732$

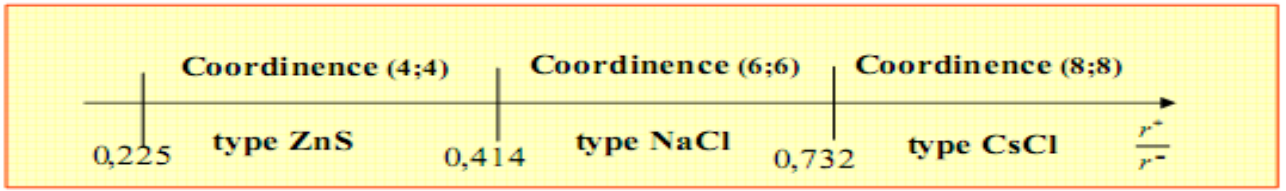
Réseau type ZnS:



coordinence 4-4

$0,225 \leq x \leq 0,414$

CONCLUSION:



Connaissant x, on peut prévoir la coordinence

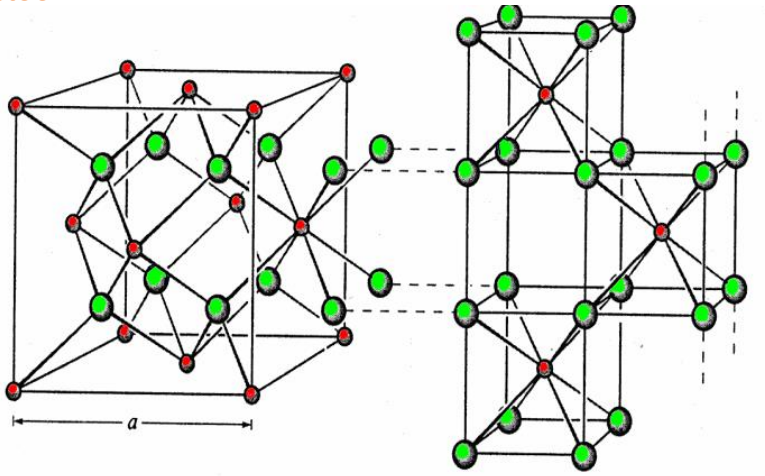
Structure du type Fluorure de calcium CaF_2 (fluorine)

Description

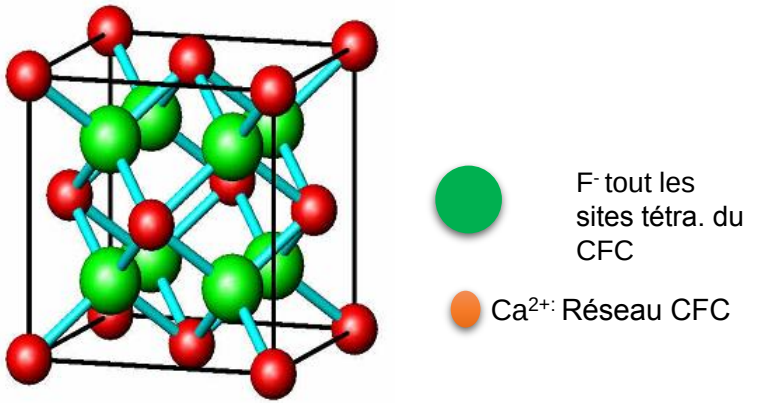
Les rayons ioniques des ions Ca^{2+} et F^- étant: $r(Ca^{2+})=1,12Å$ et $r(F^-)=1,31Å$, le rapport $r+/r-=0,855$ appartient au domaine de stabilité du type structural CsCl ($0,732 \leq r+/r- \leq 1$).

Or si la structure CaF_2 était de type CsCl, la maille élémentaire contiendrait un anion F^- (sommets de la maille) et un cation Ca^{2+} (centre de la maille): la neutralité électrique ne serait alors pas respectée.

Comme il y a autant de sites cubiques que d'anions F^- constituant un réseau cubique simple et que la neutralité électrique implique la présence de deux fois plus d'atomes de fluore que d'atomes de calcium, le taux d'occupation de ces sites par les cations Ca^{2+} doit être de 50% seulement: les cations Ca^{2+} occuperaient la moitié des sites de coordinence 8 formés par les anions F^-.



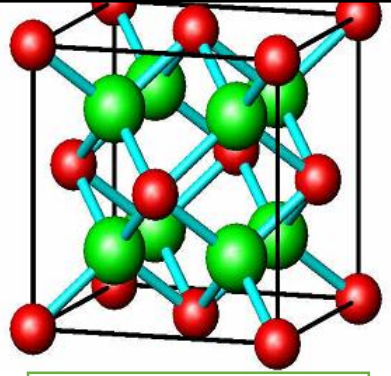
En effet l'analyse par diffraction des RX a montré que la structure fluorine CaF_2 dérive de CsCl : elle peut être décrite par une maille cubique d'arête a dans laquelle les ions F^- occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre du cube: soit un réseau cubique simple (CP) d'arête a/2. Les cations Ca^{2+} occupent les centres de la moitié des petits cubes d'arête a/2 en quinconce.



<u>Une façon plus simple de décrire cette structure :</u>

Les ions fluors occupent les nœuds d'un réseau cubique simple (cs) tandis que les ions calcium vont occuper seulement la moitié des sites cs disponibles, et former ainsi un réseau cfc. Tous les sites tétraédriques sont occupés par le fluor.

Structure du type Fluorure de calcium CaF_2 (fluorine)



Coordonnées réduites

Origine sur le cation:
F^-: (3/4 3/4 3/4) (1/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 1/4)
(1/4 3/4 3/4) (3/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 1/4)
Ca^{2+}: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Nombre de motifs

La maille comprend 4 cations Ca2+ et 8 anions F-. Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF_2 par maille.

Coordinence

Chaque cation Ca^{2+} est entouré de 8 anions F^- situés à la même distance a√3/4.
Chaque anion F- est entouré de 4 cations Ca^{2+} situés à la même distance a√3/4.
Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations Ca^{2+} et 4 pour les anions F^- (coordination 8-4).

coordinence 8-4

Compacité

$$C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{(n_F.\frac{4}{3}.\pi.r_-^3) + (n_{Ca}.\frac{4}{3}.\pi.r_+^3)}{V_{maille}} = \frac{n.\frac{4}{3}.\pi.(r_+^3 + 2.r_-^3)}{a^3}$$

Faites trés attention aux nombre d'atomes propre à la maille

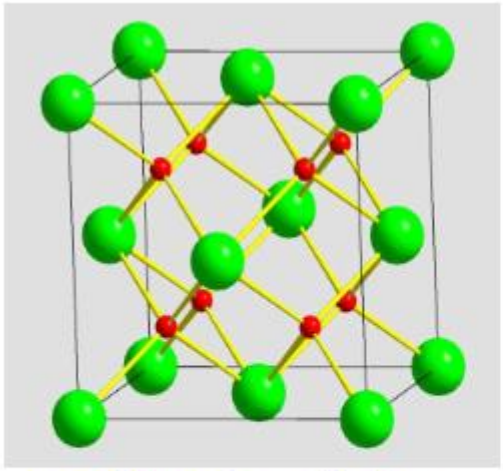
Conditions de stabilité de la structure type CaF_2

utilisez le petit cube d'arêts a/2

Structure antifluorine

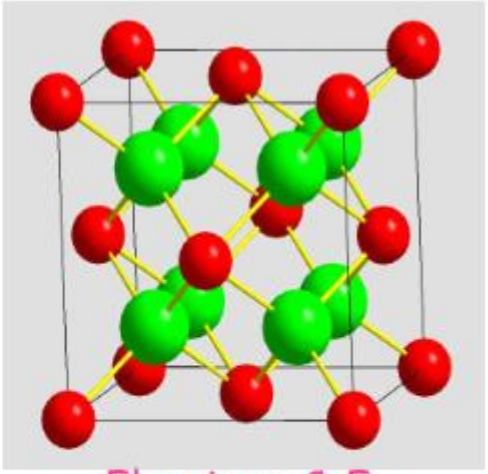
➢ on parle de structure antifluorine lorsque les positions des cations et des anions sont inversées.

- les cations occupent les sites tétraédriques d'un arrangement cfc d'anions
- exemples : Li_2O, Li_2S, Li_2Te (caractère covalent très marqué), Na_2O...



antifluorine : Li_2Te





Fluorine : CaF_2

➡ Structure fluorine ou antifluorine : **coordinence 8 : 4**

Architecture de la matière condensée

Partie V :

CRISTAUX COVALENTS

CRISTAUX MOLECULAIRES

(Aperçu général)

Cours de chimie Inorganique
(2ème année)

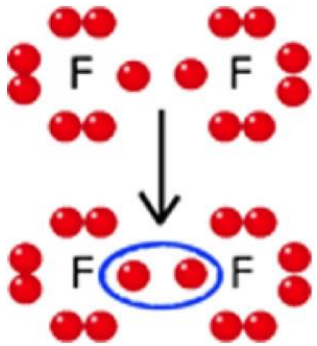
Mourad BEN SIK ALI

(2020-2021)

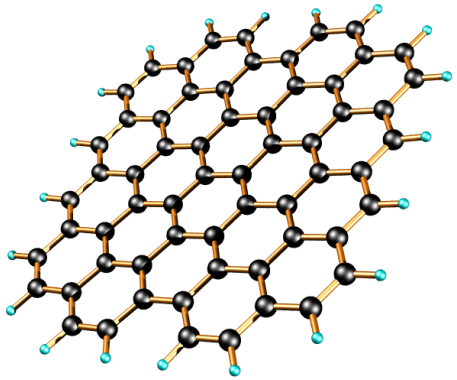
Les cristaux covalents

Les cristaux covalents sont des cristaux macromoléculaires dans lesquels les nœuds du réseau sont occupés par des atomes.

Ces atomes s'associent par liaison covalente.



Une **liaison covalente** est une liaison chimique dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron d'une de ses couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes. C'est une des forces qui produit l'attraction mutuelle entre atomes.
La liaison covalente implique généralement le partage équitable d'une seule paire d'électrons, appelé doublet liant. Chaque atome fournissant un électron, la paire d'électrons est délocalisée entre les deux atomes.



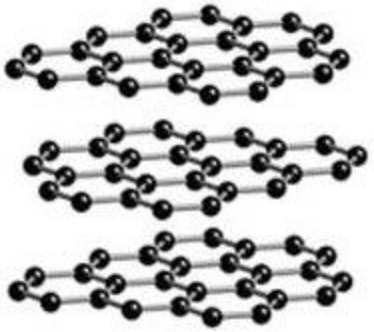
Les cristaux covalents

Il existe trois types de cristaux macromoléculaires covalents:

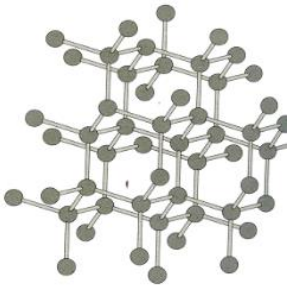
- **les macromolécules linéaires** ou unidimensionnelles comme par exemple le soufre « mou », $PdCl_2$, $CuCl_2$, CuBr, de nombreux polymères… . Les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène.



- **les macromolécules bidimensionnelles** ou planes avec des structures en feuillets, par exemple le graphite.



- **les macromolécules tridimensionnelles**, se développant dans les trois directions de l'espace comme par exemple: le diamant, le silicium, le germanium… .



I. Les cristaux covalents

Le graphite

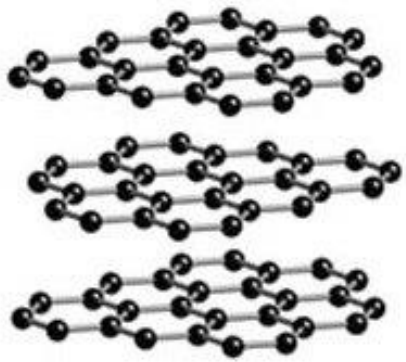
Le carbone présente plusieurs variétés allotropiques: les plus célèbres étant le graphite et le diamant.



La variété graphite cristallise dans une structure lamellaire, constituée par des feuillets régulièrement espacés. Dans ces feuillets les atomes de carbone sont hybridés sp^2. Ils sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers de côté 1.42 A°.

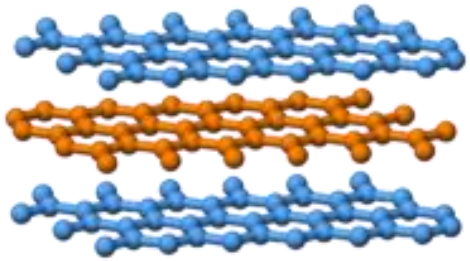
Les électrons non hybridés forment une orbitale moléculaire délocalisée sur l'ensemble du feuillet. Elle confère au graphite une conductivité électrique importante dans le plan du feuillet. La conduction dans une direction perpendiculaire aux feuillets est très faible.

Le graphite est un composé noir et de clivage facile entre plans graphitiques. Sa structure lamellaire à faible interactions entre feuillets, explique sa faible masse volumique (2.22 g/cm3), sa faible dureté, son clivage facile et ses propriétés lubrifiantes.



Deux feuillets consécutifs sont décalés de telle façon que trois atomes d'un cycle se projettent sur des carbones du plan voisin B; les trois autres atomes se projettent aux centres de trois hexagones voisins (structure de type A-B-A). La distance entre deux feuillets est égale à 3.4 Å.

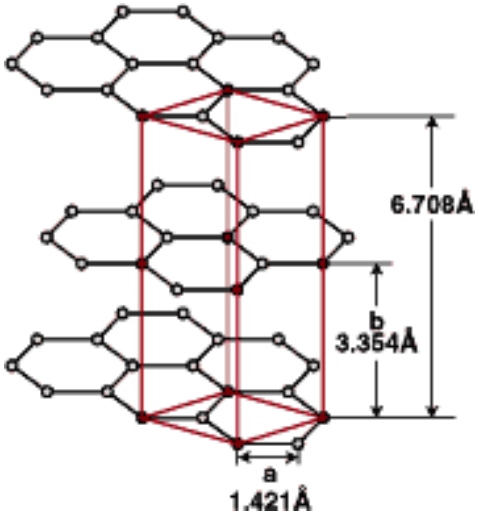
La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals.

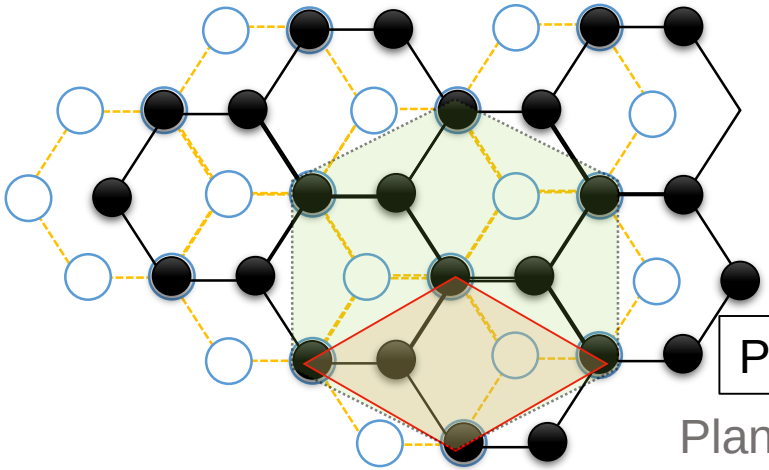


Le graphite

La structure du graphite peut aussi être décrite par une maille hexagonale avec les caractéristiques suivantes:

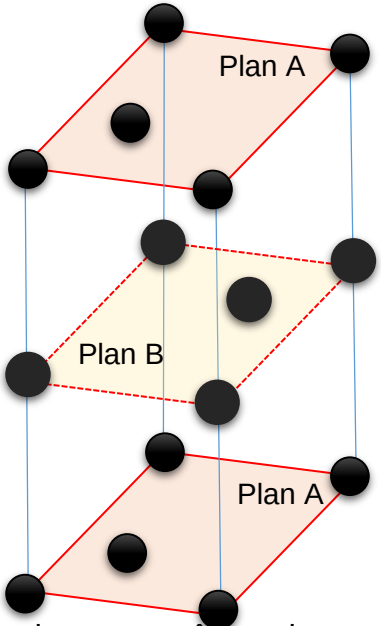
- Paramètres de la maille: a = 1.42 Å et c = 6.8 Å





Plan A

Plan B



Coordinence du carbone = 3: chaque atome de carbone est entouré par 3 atomes situés dans un même plan (hybridation sp2), l'angle entre deux liaisons C--C est de 120°.

Multiplicité de la maille:

Maille hexagonale (3 fois la maille élémentaire):
06 atomes aux sommets, chacun commun à 6 mailles
08 atomes sur les faces chacun commun à 2 mailles
04 atomes à l'intérieur et propres à la maille
06 atomes sur les arêtes, chacun commun à 3 mailles

z (ou n)= (12x1/6 + 8*1/2+4x1 + 6*1/3)*1/3 = 4

Compacité:

$$C = \frac{4 . \frac{4}{3}\pi r^3}{V_{maille}} = \frac{4 . \frac{4}{3}\pi r^3}{a^2\ c\ sin120°}$$ (avec r = a/2)

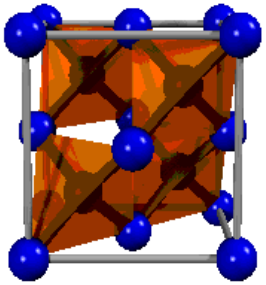
C=0,17

Le diamant

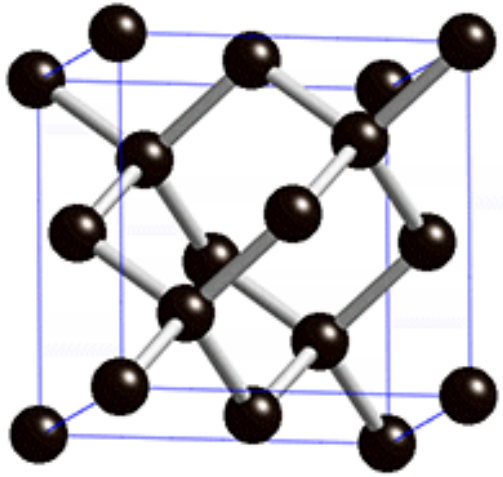


Dans le diamant, tous les atomes de carbone sont hybridés sp3 et forme quatre liaisons covalentes localisées. Il n' y a pas d'électrons libres: le diamant est un isolant.

Le diamant est transparent et incolore.
Sa structure est à l'origine des propriétés physiques remarquables du diamant: température de fusion très élevée (3600°C); dureté très grande; masse volumique élevée (3.51g/cm3).



<u>La structure du diamant</u> peut être décrite comme étant un empilement cubique à faces centrées d'atomes de carbone, avec en plus des atomes de carbone dans la moitié des sites tétraédriques en quinconce.
C'est une structure identique à celle de ZnS blende dans laquelle les deux espèces chimiques seraient identiques.



<u>Coordinence du carbone:</u>
chaque atome de carbone est entouré par quatre autres atomes situés aux sommets d'un tétraèdre (Hybridation sp3). L'angle entre deux liaisons C-C est égal à 109°28'.
La coordinence 4 tétraédrique est à l'origine d'un réseau tridimensionnel dense.

<u>Multiplicité de la maille:</u>
n = 8 x 1/8 + 6 x 1 /2+ 4x1 = 8
Il y a donc 8 atomes de carbones par maille.

<u>Compacité:</u>

$$C = \frac{8 . \frac{4}{3}\pi r^3}{V_{maille}} = \frac{8 . \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = 0{,}34 \quad avec\ 2r = a.\sqrt{3}/4$$

Les cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires sont des solides cristallisés dans lesquels les nœuds sont occupés par des atomes (gaz rares) ou des molécules simples (H_2, N_2, O_2, I_2, CO,…).

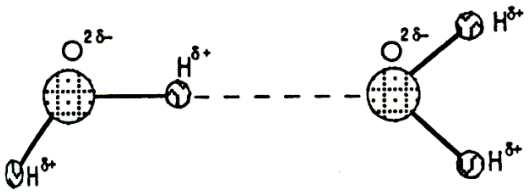
La stabilité du réseau est assurée par des **liaisons de Van der Waals** ou par des **liaisons hydrogène**: l'énergie de cohésion du réseau est faible.
La température de fusion et l'enthalpie de fusion des cristaux moléculaires sont donc peu élevées. Les cristaux moléculaires sont des isolants.

Les liaisons de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des interactions électrostatiques de type dipôle - dipôle électrique.

La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction de type électrostatique. Elle est énergétiquement faible par rapport aux liaisons covalente et ionique mais plus forte que les liaisons de Van der Waals.
Elle peut exister soit entre deux molécules: liaison hydrogène intermoléculaires; soit à l'intérieur d'une même molécule: liaison hydrogène intramoléculaire.



Liaison hydrogène dans l'eau

Les cristaux moléculaires

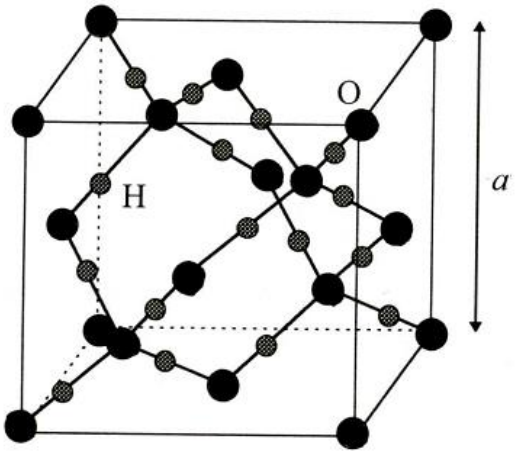
Exemples de cristaux moléculaires à liaisons de Van der Waals

- Ne, Ar, Kr, Xe et O_2 cristallisent dans un réseau CFC.
- CO_2 (neige carbonique) forme un réseau CFC dans lequel les molécules sont orientées suivant les diagonales du cube.
- H_2 et He cristallisent dans le système hexagonal compact…

II.3. Exemples de cristaux moléculaires à liaisons hydrogène

Dans le diagramme d'état pression-température de l'eau, 11 variétés stables sont connues. Parmi ces variétés

- la glace I présente une structure hexagonale: c'est la forme stable dans les conditions normales de température et de pression.
- la glace III cristallise avec une symétrie cubique: elle se forme vers 0°C à des pression voisines de 3 10^3 Pa. Dans la structure cubique de la glace III l'oxygène forme un réseau type diamant dans lequel les atomes d'hydrogène se placent entre deux atomes d'oxygène voisins.



IPEIN

المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل

Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul

Cours de chimie
Inorganique
(2ème année-ST/SM)

Thème 2 :
Thermodynamique

Proposé par : Mourad BEN SIK ALI

A.U. 2020 - 2021

Chapitre 1 : Rappels : Thermodynamique

Institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Nabeul

Cours de chimie Inorganique
(2ème année)

Mourad BEN SIK ALI
(2020-2021)

Cette partie est un prolongement de la parie thermodynamique traitée en première année.

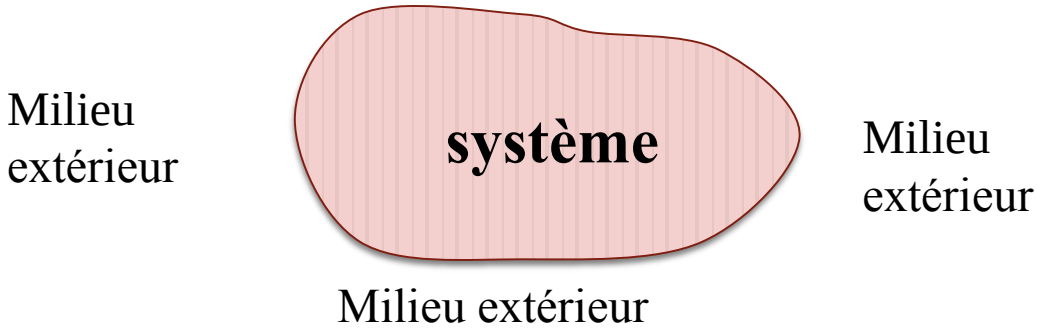
Ce premier chapitre est consacré à la présentation de quelques notions et définitions qui nous seront très utiles pour les prochains cours et applications.

Notion d'un système thermodynamique

Un système thermodynamique est un ensemble de corps contenus l'intérieur d'une surface fermée réelle ou fictive. le système est la partie qui est soumise à nos investigations, c'est-à-dire à nos études théoriques et pratiques.

La frontière c'est la limite du système. Elle peut être réelle ou fictive.

L'autre partie de l'univers est **le milieu extérieur.**

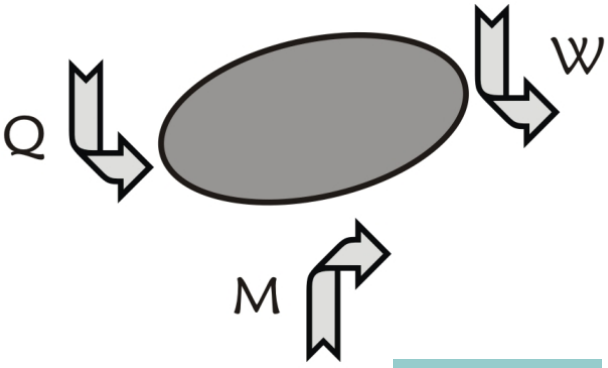


Univers : ensemble du milieu extérieur et du milieu intérieur:

Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

Différents types de transferts:

- **Transfert d'énergie (J) :** sous forme de chaleur Q et/ou sous forme de travail (mécanique ou électrique) W
- **Transfert de matière**

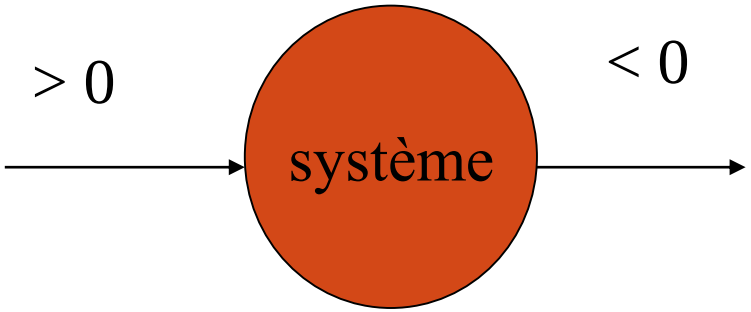




Convention de signe pour les échanges

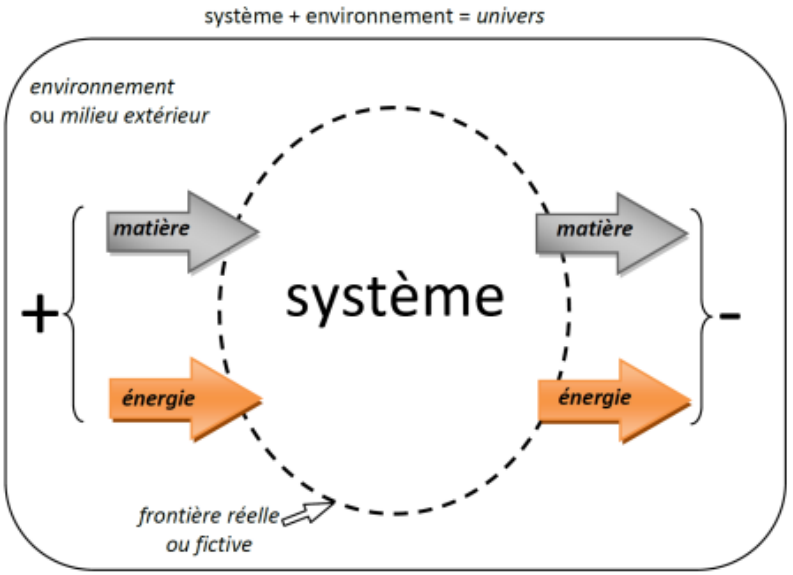
Le signe (+) implique que le système reçoit du milieu extérieur.

Le signe (-) implique que le système fourni au milieu extérieur.



Différent types de systèmes

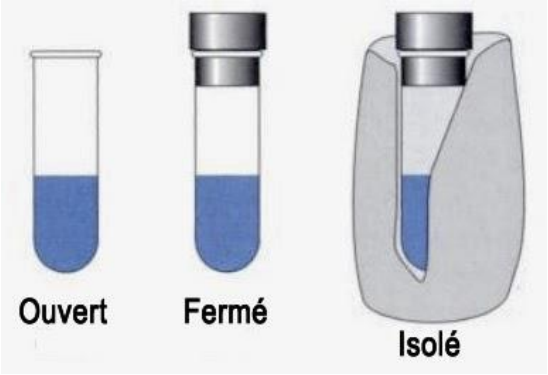
Un système peut a priori échanger avec le milieu extérieur de la matière et/ou de l'énergie.



On classe donc les systèmes en **trois catégories** en fonction des types d'échange qu'ils ont avec le milieu extérieur : **ouvert, fermé et isolé**.

Un système est dit **ouvert** s'il peut échanger de la matière et de l' énergie avec le milieu extérieur.

Un système est dit **fermé** si ses frontières sont telles qu'aucune masse ne peut ni s'échapper ni pénétrer dans le système mais les échanges d'énergie avec le milieu extérieur sont possibles.



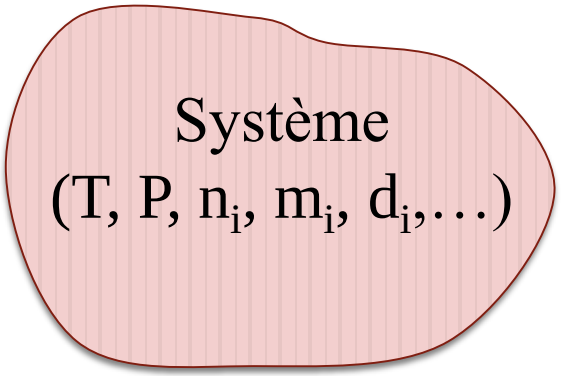
Un système **isolé** est un système dont les frontières empêchent tout échange d'énergie et de matière avec l'entourage. Le seul système véritablement isolé est l'univers.

Description de l'état d'un système

L'état d'un système est défini à un instant donné: comme une photographie instantanée.

On le décrit macroscopiquement au moyen des **grandeurs physiques**.

Différentes grandeurs (ou variables) physiques sont utilisées en thermodynamique. Il est primordial de bien les comprendre et de pouvoir les classer dans différentes catégories pour ensuite les utiliser.



– **Une grandeur extensive** est une grandeur physique qui est proportionnelle à la taille du système (on peut les additionner). Ex : masse, volume, quantité de matière, etc.

– **Une grandeur intensive** est une grandeur physique qui ne dépend pas de la quantité de matière considérée (on ne peut pas les additionner). Ex : température, pression, densité, etc.

Pour un système qui peut subir une transformation d' un état initial A à un état final B, on dit d'une grandeur physique qu'elle est une **grandeur d'état (variable d'état)** si **sa variation est indépendante du chemin parcouru** pour aller de l'état A vers l'état B.

Notion de phase :

On appelle **phase** toute partie d'un système dans laquelle les paramètres intensifs varient de façon continue.

Une phase est dite **uniforme** si les grandeurs intensives ont même valeur en tout point de celle-ci. Le système est alors dit **homogène**.

Constituant :

un constituant d'un système thermodynamique est une entité représentant une partie de ce système. Si des relations peuvent exister entre les différents constituants d'un système, on dit qu'ils sont non indépendants.



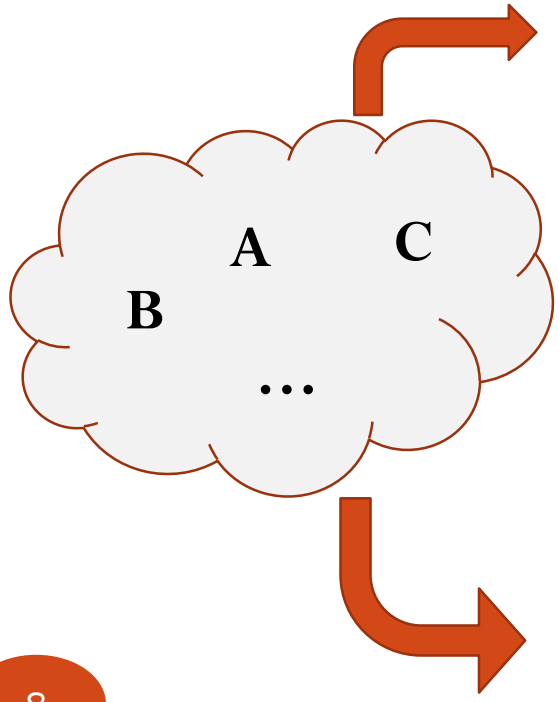
Dans ce chapitre**, on va admettre que** :

- Un **mélange de gaz** constitue **une seule phase gazeuse**
- Un mélange de liquide totalement miscible constitue une seule phase liquide.
- Un mélange de **deux liquides non miscibles** constitue **deux phases liquides**.
- **Des solides** présents dans un même système constituent toujours **des phases distinctes**.

Remarque : mélange idéal et mélange réel

En chimie, une solution est dite **solution idéale** si **les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques.**

Autrement dit, les molécules des différentes espèces s'attirent ou se repoussent entre elles de la même façon que les molécules de chaque espèce à l'état pur s'attirent ou se repoussent entre elles. Les solutions idéales peuvent être définies pour n'importe quelle phase (gaz, liquide ou solide).



Solution idéale : les interactions entre les molécules sont toutes identiques

A-A≅ B-B≅ C-C≅ A-B≅ B-C≅ A-C≅ ..-..

Solution réelle : les interactions entre les molécules sont différentes

A-A≠ B-B≠ C-C≠ A-B≠ B-C≠ A-C≠ ..-..

Système en équilibre thermodynamique

un système est en équilibre thermodynamique lorsque tous ces variables d'état sont constants (uniforme et invariables dans le temps).
Ceci suppose que le système est en équilibre mécanique (pression constante), thermique (température constante).

Evolution d'un système: Les transformations

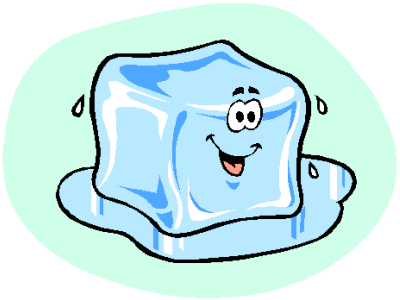


La thermodynamique étudie le passage d'un système d'un état d' équilibre (état initial) vers un autre état d' équilibre (état final). Ce passage est appelé **transformation thermodynamique** ou processus thermodynamique.

On identifie souvent les transformations par une variable d'état qui reste constante : une transformation à température constante (*isotherme*), à pression constante (*isobare*), à volume constant (*isochore*), …

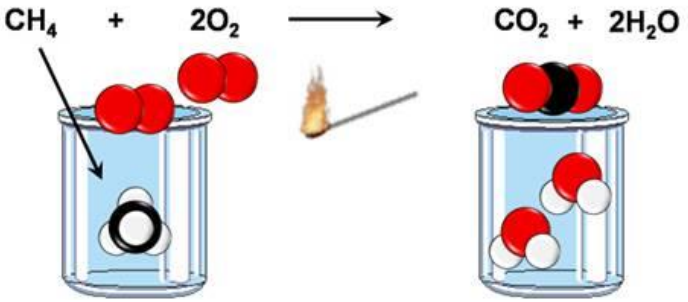
Une transformation: Physique ou chimique ?

Une transformation physique est le passage d'un ou de plusieurs corps d'une forme à une autre, **sans modification de la structure moléculaire ou nucléaire des différents constituants des corps mis en jeu.**
Le changement d'état de la matière, les déformations et les ruptures qui ont lieu à la suite d'une contrainte, l'usure et l'érosion sont des exemples de transformation physique.



La transformation chimique est **le passage d'un ou de plusieurs corps à d'autres corps différents des premiers**, sans modification de la structure nucléaire des différents atomes constituant les corps mis en jeu. Les transformations chimiques ont lieu au niveau moléculaire. Le phénomène permettant cette transformation chimique est appelé réaction chimique.

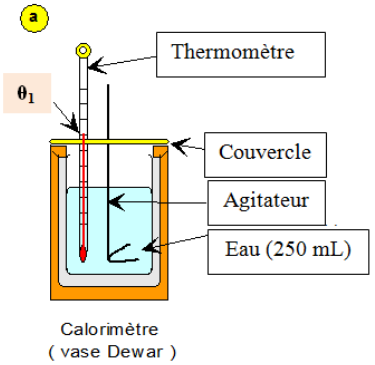
Ex :

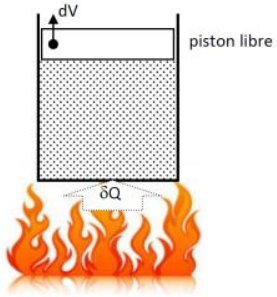


Une transformation: isotherme, isobare, isochore, adiabatique?

On identifie souvent les transformations par une variable d'état qui reste constante:

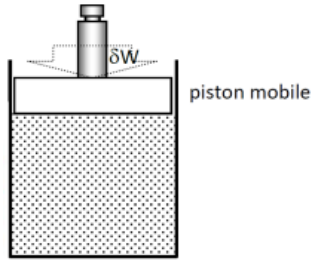
Si une transformation s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur, elle est adiabatique (par exemple si le système est un calorimètre parfaitement isolé).

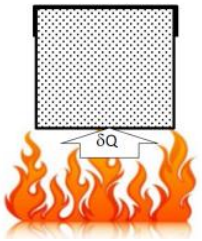




Une transformation est **isobare** quand la pression du système est définie tout au long de la transformation et garde une valeur constante.

Une transformation est **isotherme** quand la température du système est définie tout au long de la transformation et garde une valeur constante.





Une transformation est **isochore** quand le volume du système est constant au cours de la transformation.

évolution spontanée d'un système et variation de l'enthalpie libre au cours d'une transformation



Cas d'un système siège d'une transformation physique

La spontanéité d'une transformation peut être déterminée à l'aide d'un indicateur quantitatif, qui ne dépend que des changements intervenus dans le système.

- **Pour toute transformation spontanée, ΔG est négatif.**
- **Un ΔG positif signifie que la transformation inverse est spontanée.**
- **Pour un système en équilibre, ΔG est nul.**

LA FONCTION DE GIBBS (Enthalpie libre G)

$$G = H - TS$$

Expression de dG dans le cas d'un système siège d'une transformation physique

Soit un système thermodynamique fermé siège d'une transformation physique (détente, compression, changement d'état physique,..)

au cours des transformations physiques, il n'y a pas une variation du nombre de moles n_i des substances chimiques.

L'enthalpie libre G de ce système thermodynamique ne dépend, donc, que de la température T, de la pression P. **Le nombre de moles des substances chimiques présentes dans le système sont constants**. On note G (T, P).

Comme G est une fonction d'état, sa variation élémentaire **dG est donc une différentielle totale exacte** et elle s'écrit:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

La différentielle de dG pour une transformation élémentaire, réversible, d'un système fermé, sans réaction physico-chimique au cours de laquelle, le seul travail mis en jeu est celui des forces de pression, est :

dG=dH-d(T.S)

H=U+PV

dH=dU+d(PV)

dH=dU+PdV+VdP

dU=δQ+ δW

dS=δQ/T dU=T.dS-P.dV

δW=-PdV

Si en plus la transformation est réversible

dG=dU+d(P.V)-d(T.S)

dG= T.dS-P.dV +P.dV+V.dP-T.dS-S.dT

dG=V.dP-S.dT

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

Ainsi par identification on obtient, les deux relations suivantes très importantes par la suite :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Expression de dG dans le cas d'un système réactif à N constituants

Dans le cas d'un système siège d'une transformation chimique (réaction chimique), le nombre de moles de substances chimiques n'est plus le même.

L'enthalpie libre G d'un tel système thermodynamique dépend de la température T, de la pression P et du nombre de moles des N substances chimiques présentes dans le système. On note G (T, P, n_1, n_2, ……, n_N).

Comme G est une fonction d'état, sa variation élémentaire dG est donc une différentielle totale exacte et elle s'écrit:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{i\neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_{i\neq 2}} dn_2 + \ldots\ldots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} dn_j$$

La variation élémentaire dG peut s'écrire plus simplement:

$$\boldsymbol{dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i$$

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

$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$

$$dG = -S.dT + V.dP + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i$$

Ce terme $\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i$, traduit l'évolution élémentaire de la fonction G par suite à la modification de la composition du système. Cette modification peut résulter d'un transfert de matière ou de l'existence d'une réaction chimique au sein du système.

$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$ → **Grandeur très importante en thermodynamique : Le potentiel chimique**

Définition du potentiel chimique

Le **potentiel chimique** (g_i ou μi) d'un constituant physico-chimique **i**, dans un système réactionnel est égal à la dérivée partielle de l'enthalpie libre du système par rapport à la quantité de matière $\mathbf{n_i}$ de ce constituant ; les autres variables du système étant constantes :

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



μ_i est une grandeur intensive. Elle s'exprime en J.mol^{-1} ou en k J.mol^{-1}.

Le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange est **une grandeur intensive** qui dépend bien sûr de la composition mais aussi de la pression et de la température .
Le potentiel chimique est une grandeur caractéristique d'un constituant donné dans mélange défini. (Si on change le mélange ou les conditions expérimentales , alors le potentiel de ce constituant peut changer)

Le potentiel chimique d'un constituant i dans un système réactionnel

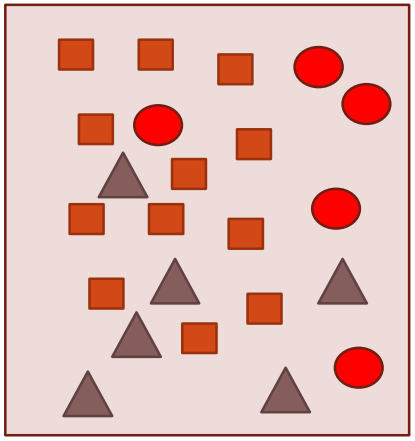
Enthalpie libre de tout le système

variation

Température, pression et composition du système (autre que i) étant constantes

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

Quantité de matière du constituant i



$$g_2 = \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1,n_2}$$

Le potentiel chimique du constituant 2: dans un système réactionnel

Le potentiel chimique peut ainsi être "visualisé" comme **une énergie potentielle spécifique** à chacune des espèces présentes dans une phase, et qui **traduit l'effet global sur l'espèce chimique i des interactions microscopiques avec son environnement** (autres molécules de l'espèce , molécules des autres espèces présentes dans le mélange).

Il s'agit en fait d'une **grandeur molaire partielle**

Le potentiel chimique correspond à **l'enthalpie libre molaire partielle: g_i**.

Comme dans le cas de l'enthalpie H et l'énergie interne U et l'entropie S, un système possède une enthalpie libre G qui a l'expression suivante:

Relation entre G et μ_i : identité d'Euler

En thermodynamique chimique, l'évolution du système peut être caractérisée par la variation des nombres de moles des constituants du système.
Il est donc important de disposer d'une expression simple des fonctions d'état en fonction des n_i. La solution à ce problème est apportée par **l'identité d'Euler** qui conduit à la relation :

$$Y(T, P, \dots, ni, \dots) = \sum_i n_i \, . \, Y_{m,i}$$

Cette relation traduit l'extensivité de Y puisqu'on obtient la grandeur de mélange en additionnant les grandeurs associées à chaque constituant.)



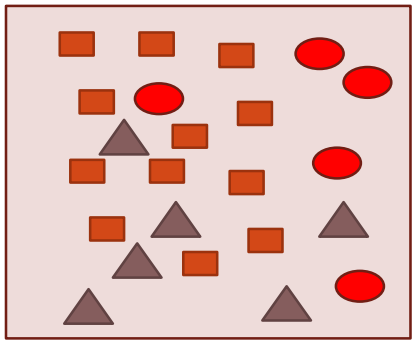
$$G = \sum_i n_i \, G_{i,m} = \sum_i n_i \, g_i \quad \Rightarrow \quad G = \sum_i n_i \, \mu_i$$

Application (identité d'Euler)

Cas d'un mélange de N constituants (N=3 par exemple)

G

T, P



constituant 1 (n_1; μ_1)

constituant 2 (n_2 ; μ_2)

constituant 3 (n_3 ; μ_3)

$$g_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + n_3\mu_3$$

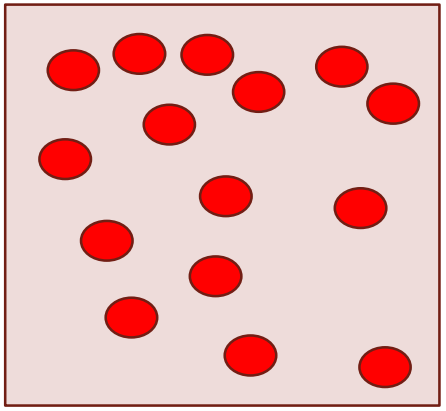
Enthalpie libre de tout le système

(*) : corps pur

Cas d'un seul constituant (Corps pur) dans une seule phase

G*

T, P



constituant 1 (n_1 ; μ^*_1)

$$g_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P}$$

$$G^* = \sum_i n_1 \mu^*_1 = n_1 \mu^*_1$$

(*) : corps pur

Potentiel chimique d'un corps pur *μ^* dans une seule phase*:

$$\mu^* = \frac{G^*}{n}$$

Expression générale du potentiel chimique

En pratique, dans les modèles que nous utilisons (qui sont valides dans le cas des pressions voisines de la pression standard), le potentiel chimique de toute espèce en phase condensée (mélange liquide homogène, solution aqueuse, etc.) ou phase gazeuse peut se mettre sous la forme suivante :

$$\mu_i^{\varphi}(T,P) = \mu^{\circ}{}_i^{\varphi}(T) + R.T.ln(a_i)$$



$\mu_i^{\varphi}(T,P)$: Potentiel chimique du constituant i dans la phase φ

$\mu^{\circ}{}_i^{\varphi}(T)$: Potentiel chimique standard du constituant i dans la phase φ (p=p° et i est pur)

a_i : activité relative du constituant i dans la phase φ



Expression du potentiel chimique: récap

état physique	expression du potentiel chimique	état standard
gaz parfait pur	$\mu^*(T,P) = \mu^0(T) + R.T.ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$	corps pur gazeux, sous pression standard (1 bar) à la température T
gaz parfait en mélange idéal	$\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + R.T.ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$	corps pur gazeux, sous pression standard (1 bar) à la température T
constituant pur en phase condensée	$\mu_i^*(T,P) \approx \mu_i^0(T)$	constituant pur dans l'état physique considéré, sous pression standard à la température T.
constituant dans un mélange solide ou liquide idéal	$\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + R.T.ln(x_i)$	constituant pur, sous pression standard à la température T.
Constituant d'une solution diluée idéale (cas du solvant)	$\mu_{solvant}(T,P) \approx \mu_{solvant}^0(T)$	solvant pur, sous pression standard à la température T.
Constituant d'une solution diluée idéale (cas du soluté)	$\mu_i(T,P,ci) = \mu_i^{0,\infty}(T) + R.T.ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$	soluté infiniment dilué dans l'eau à concentration unitaire (c°=1 Mol.L^{-1})sous pression standard (1 bar), à la température T

Application des potentiels chimique : Etude des équilibres de changements de phases

condition d'équilibre d'un corps pur entre deux phases

$$B(\alpha) \rightleftarrows B(\beta) \qquad \boxed{\mu(\beta) = \mu(\alpha)}$$

En général,
La condition d'équilibre d'un corps pur, présent sous diverses phases, est l'égalité de son potentiel chimique dans les différentes phases :

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta) = \cdots$$

Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs phases, il évolue spontanément **vers la phase de plus bas potentiel chimique.**

Les facteurs de l'équilibre

Les facteurs de l'équilibre sont les paramètres intensifs dont la variation entraîne l'évolution de l'équilibre.

A titre d'exemple,

- les paramètres de composition sont toujours facteurs d'équilibre.
- La pression n'est pas un facteur d'équilibre si $S_i\ n_{i,gaz} = 0$.

C'est le cas de l'équilibre : $H_2\ (g) + I_2\ (g) = 2\ HI\ (g)$.

- La température ne sera pas un facteur d'équilibre si $\Delta_r H° = 0$.

II. LA VARIANCE - REGLE DES PHASES.

La variance d'un système à l'équilibre est le nombre minimum de variables intensives indépendantes que l'expérimentateur utilise pour décrire totalement un état d'équilibre de ce système.

La règle des phases de Gibbs permet de calcule la variance selon la relation :

$$v=(n-r)-q-\varphi+2$$



avec :
q : le nombre de relations particulières entre paramètres intensifs des constituants d'une même phase
r : nombre d'équilibres chimiques indépendants (équations chimiques)
n : nombre constituants présents
φ : nombre de phases
2 : paramètres externes :la température et/ou de la pression (1 si seul la température intervient, ou 2 si la pression intervient également).

Exemples de calcul de la variance

Corps pur

Dans le cas d'un corps pur, il n'existe aucune relation particulière entre les paramètres intensifs (q = 0). Si ce corps reste isolé, il n'est le siège d'aucune réaction chimique (r = 0, d'où C = 1).

$$v = (1 - 0) - 0 - \varphi + 2$$

$$v = 3 - \varphi$$

Comme la variance est une grandeur physique caractéristique du nombre de paramètres susceptibles de varier, il s'agit d'un entier positifs ou nul.

Eau à l'équilibre liquide-solide : (Glaçon dans un verre d'eau, iceberg dans une mer peu salée, . .)

On a un seul constituant, l'eau : C = 1. Il n'y a aucune transformation chimique donc aucune équation chimique : r = 0. Le nombre de phases est $\varphi = 2$ (solide et liquide). on obtient :

$v = (1 - 0) - 0 - 2 + 2$

$v = 1$

On peut choisir la pression ou la température pour fixer les coordonnées à l'équilibre.



Synthèse de l'ammoniac :

Soit l'équilibre décrit par la relation :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

Nous avons 3 constituants (n=3) reliés par l'équilibre (r=1) précédant.

Donc C=n-r=3-1=2 (système binaire)

Le nombre de phase $\varphi = 1$ (1 phase vapeur)

Ainsi : $v = (3 - 1) - 0 - 1 + 2 = 3$ le système est tri variant.

Trois paramètres à fixer (parmi T et les Pi :) pour déterminer les coordonnées de l'équilibre.

Réduction de l'oxyde de fer (II) :

$$FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$$

$$v = (4 - 1) - 0 - 3 + 2 \ ; v = 2$$

On peut choisir la pression ou la température pour fixer les coordonnées à l'équilibre.

Exercice (extrait du concours MP 2015/2016)

En présence de dioxygène $O_{2(g)}$, le propane $C_3H_{8(g)}$ peut former de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux. Ce type de réaction (1) est appelée combustion complète :

$$C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} = 3\,CO_{2(g)} + 4\,H_2O_{(liq)} \qquad (1)$$

1) Donner l'expression puis calculer la variance d'un système contenant les constituants figurant dans l'équation-bilan (1).

La variance : $F = C + 2 - \varphi - k - r$

C = 4, il y a quatre constituants.

φ =2, il y a une phase liquide et une phase gaz.

k =1, il y a une seule réaction chimique entre les constituants.

r =0, il s'agit ici d'un système quelconque donc pas de conditions initiales.

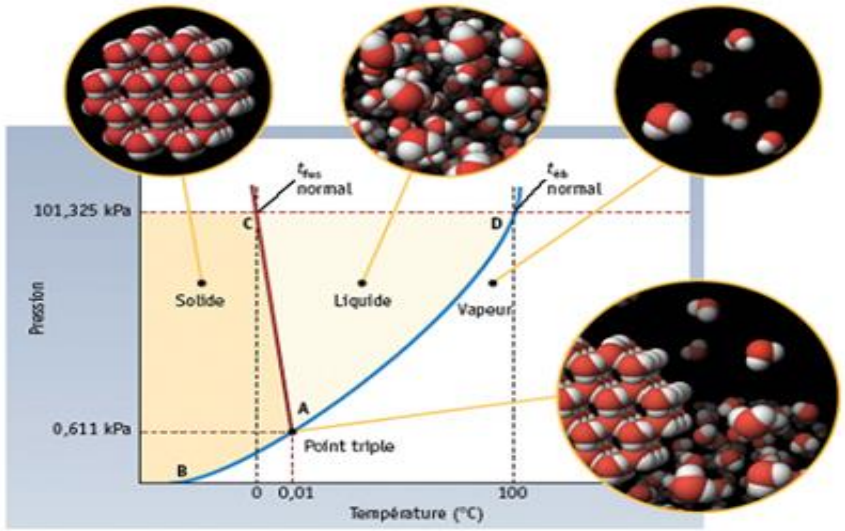
$$F = 4 + 2 - 2 - 1 - 0 = 3$$

2) Peut-on choisir arbitrairement dans un tel système : la pression totale p, la fraction molaire y_{O2} et la pression partielle p_{O2} ? Justifier la réponse.

Non, car ils sont dépendants.

$$p_{O_2} = y_{O_2} \times p$$

Chapitre 2 : Diagrammes de phase de corps purs (diagramme de Clayperon)



Institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Nabeul

Cours de chimie Inorganique
(2ème année)

Mourad BEN SIK ALI
(2020-2021)

Introduction

Un diagramme de phase est une représentation graphique utilisée en thermodynamique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables.

Il est utilisé pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés.

Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur avec pour variables la température et la pression ;

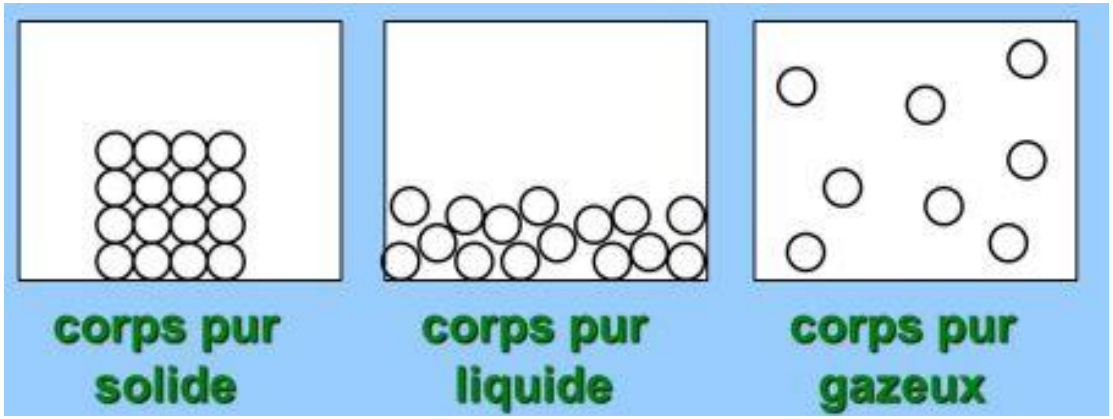
les autres variables souvent utilisées sont l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange.

Dans ce chapitre, nous allons étudiée en premier lieu le diagramme de phase d'un corps pur appelé souvent le diagramme unaire.

Les états de la matière :

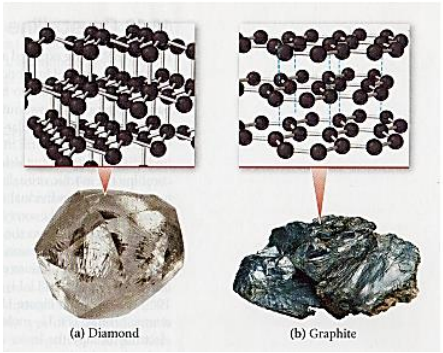
Tous les corps peuvent se présenter, selon les conditions de température et de pression, sous l'un des trois états : solide, liquide ou vapeur.

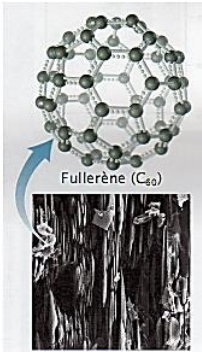
Chacun de ces dernières constitue une phase du corps pur considéré



Certains corps purs peuvent exister sous plusieurs formes cristallines, appelées variétés allotropiques.

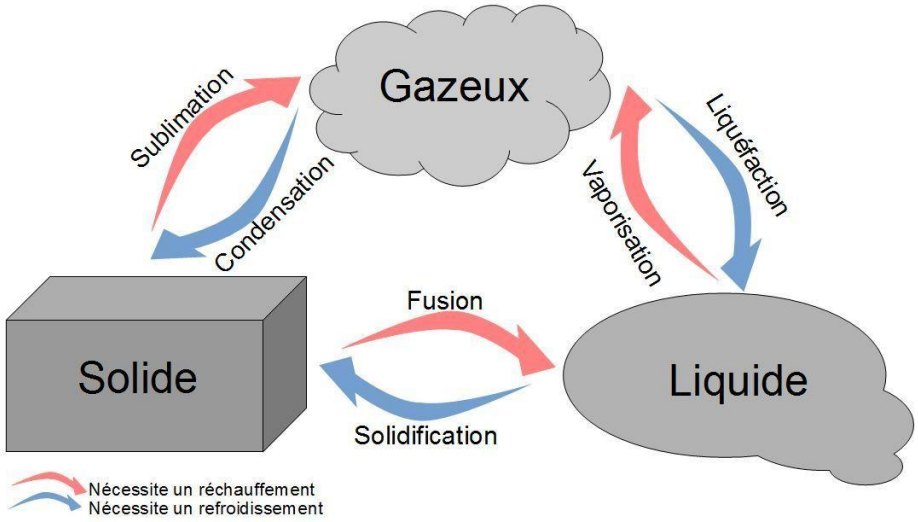
Chacune d'elles constitue aussi une phase. (Exemple : le carbone diamant et le carbone graphite sont deux variétés allotropique du carbone).





Transformations de phases d'un corps pur

Le passage d'un état physique à un autre constitue **un changement d'état physique** ou **changement de phase**. Ces changements sont présentés dans le graphique suivant :

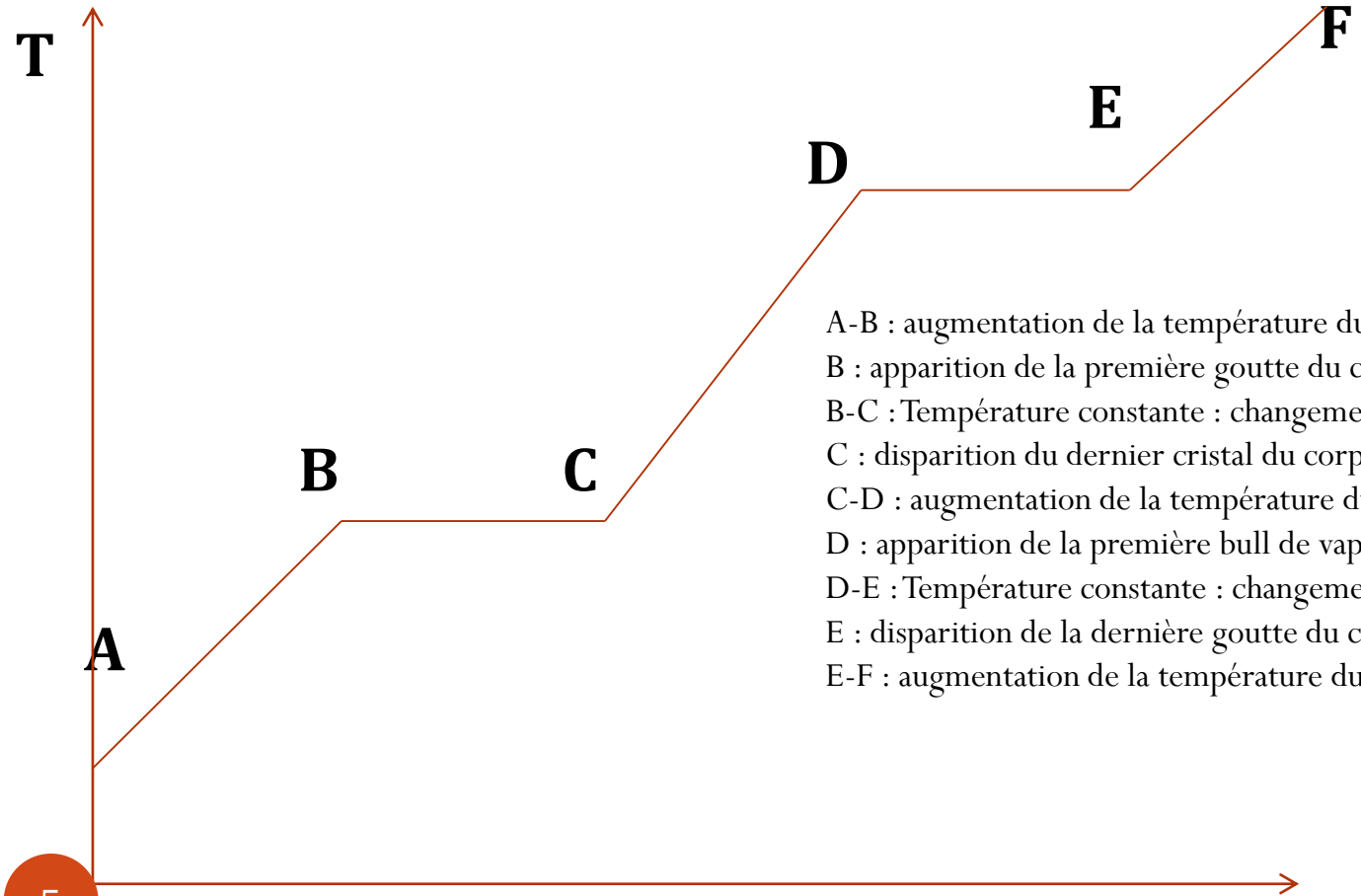


Un changement d'état physique est une transformation de la matière. Il est caractérisé par la coexistence de deux phases pures et s'effectue généralement à température et pression constantes.

La seule variable indépendante du système est alors la variable de composition, permettant de définir les quantités de chaque phase à l'équilibre. On peut alors considérer le changement d'état comme une sorte de réaction chimique particulière effectuée à T et p constante mais sans qu'il y ait changement de la nature chimique des constituants.

Transformations de phases d'un corps pur

Prenons par exemple le cas de l'échauffement isobare d'un corps pur à l'état solide :



A-B : augmentation de la température du corps pur (solide)
B : apparition de la première goutte du corps pur (liquide)
B-C : Température constante : changement d'état (solide-liquide)
C : disparition du dernier cristal du corps purs solide
C-D : augmentation de la température du corps pur (liquide)
D : apparition de la première bull de vapeur du corps pur
D-E : Température constante : changement d'état (liquide-vapeur)
E : disparition de la dernière goutte du corps purs liquide
E-F : augmentation de la température du corps pur (vapeur)

Les systèmes unaires

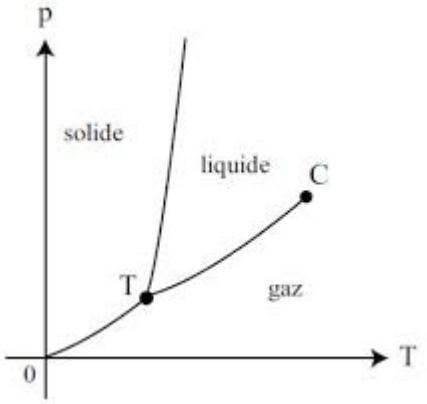
Les systèmes unaires sont des systèmes formés par un seul constituant chimique pur.

Un diagramme de phase unaire



Un diagramme de phase unaire est une représentation graphique utilisée en thermodynamique, représentant les **domaines de l'état physique** (ou phase) d'un système (corps pur), **en fonction de variables**, P et T

Pour décrire une phase, nous utilisons le couple de variables intensives (P,T). Le diagramme unaire présente le domaine d'existence de chacune des trois phases à l'équilibre. (Suivant la valeur de T et de P, un corps pur sera dans tel ou tel état physique.)



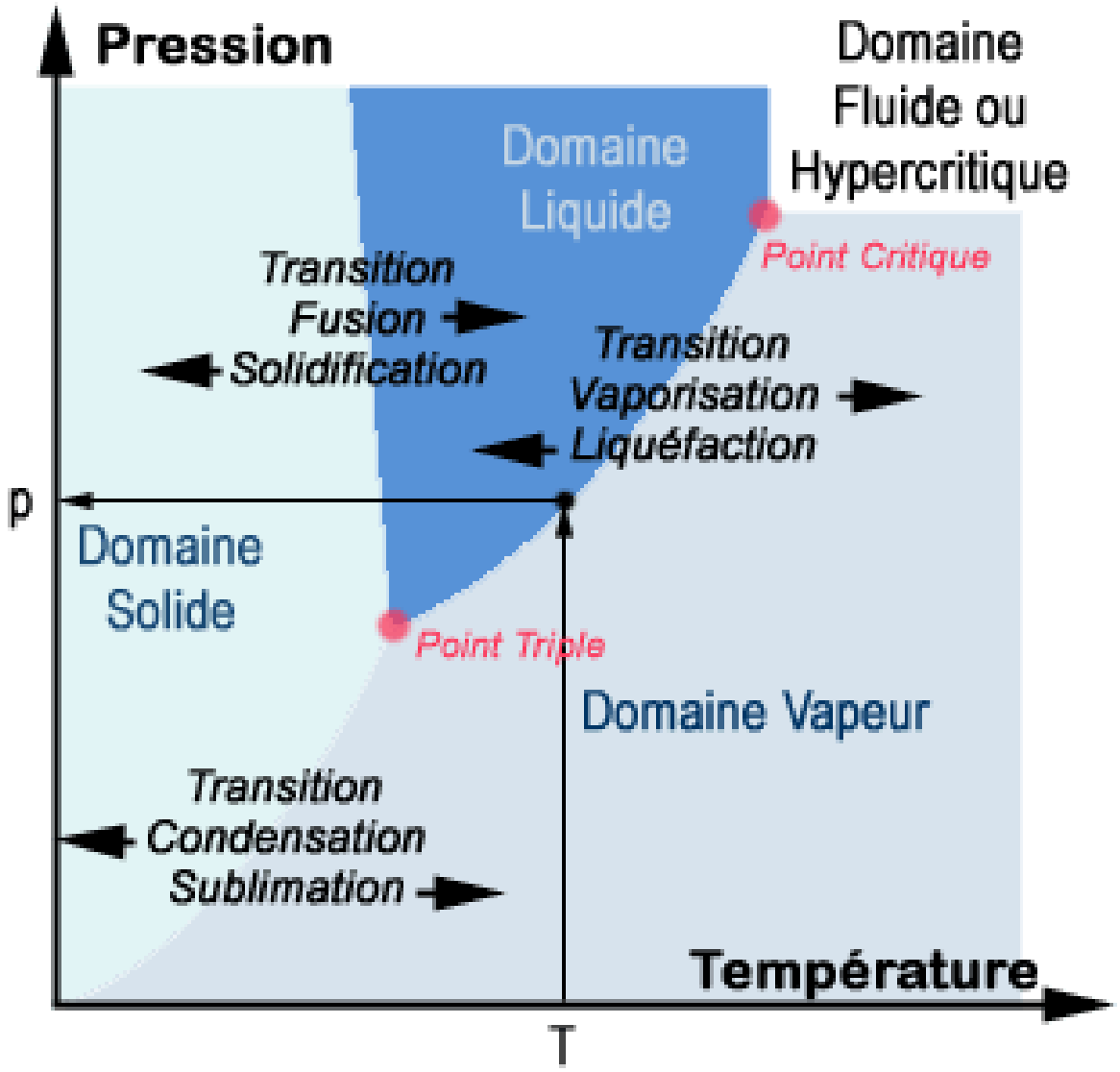
les différents domaines sont séparés par des frontières. Ces frontières peuvent être déterminées par l'équation de Clayperon.

Les domaines

Le diagramme représente les conditions de pression et de température pour lesquelles une **phase particulière est stable.**

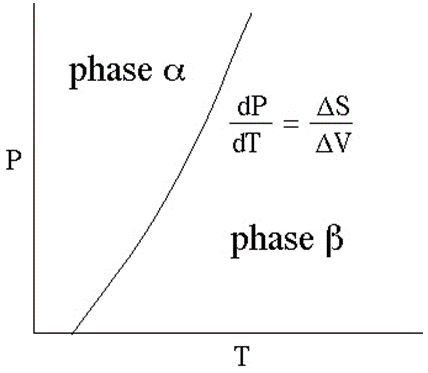
Les frontières

A la frontière entre deux domaines, il y a **coexistence de deux phases pour une température et une pression données.**



Exemple d'un diagramme de phase unaire

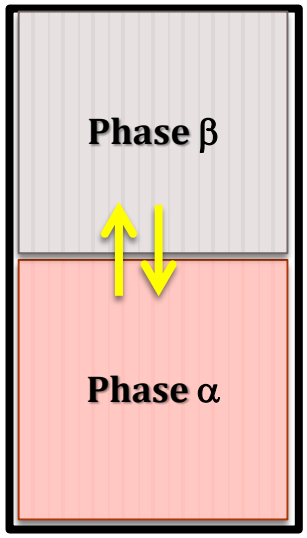
Construction d'un diagramme unaire : Relation de Clapeyron



les différents domaines sont séparés par des frontières. Ces frontières peuvent être déterminées par l'équation de Clayperon.

La formule de Clapeyron, ou relation de Clausius-Clapeyron, est une relation permettant de définir **l'évolution de la pression de changement d'état d'un corps pur en fonction de la température.**

Considérons le changement d'état, d'un composé pur (A), défini par l'équation suivante, mettant en jeu les phases α et β à T et P constantes:



$$A\ (\alpha) \rightleftarrows A\ (\beta)$$

À l'équilibre des phases, les potentiels chimiques du corps pur dans les deux phases sont égaux :

$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta}$$



$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta}$$

Si le système subit une perturbation, il va évoluer et tendre vers un nouveau état d'équilibre de T à T+dT, de P à P+dP et de . On aura donc :

$$\mu_A^{\alpha} + d\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta} + d\mu_A^{\beta} \quad \Rightarrow \quad d\mu_A^{\alpha} = d\mu_A^{\beta}$$

En tenant compte de la relation (chapitre: Rappels)

$$\boldsymbol{dG(T,P) = -S.dT + V.dP}$$

Et en considérant que pour un système contenant n moles d'un corps pur i dans une phase :

$G^* = n.\mu_i^*$ $\quad \boldsymbol{S^* = n * S_{m,i}^*}$ et $\quad \boldsymbol{V^* = n * V_{m,i}^*}$

μ_i^* = potentiel chimique du corps pur i

$S_{m,i}^*$: entropie molaire de i

$V_{m,i}^*$: Volume molaire de i



Donc $\quad \boldsymbol{d\mu_i(T,P) = -S_{m,i}^*.dT + V_{m,i}^*.dP}$

On aura :

$$-S^{\alpha}_{m,i}\,.\,dT + V^{\alpha}_{m,i}\,.\,dP = -S^{\beta}_{m,i}\,.\,dT + V^{\beta}_{m,i}\,.\,dP$$

$$\Rightarrow \quad (S^{\beta}_{m,i} - S^{\alpha}_{m,i})\,.\,dT = (V^{\beta}_{m,i} - V^{\alpha}_{m,i})\,.\,dP$$

$$\Rightarrow \quad \Delta S^{*}_{m,i} * dT = \Delta V^{*}_{m,i} * dP \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\Delta S^{*}_{m,i}}{\Delta V^{*}_{m,i}} = \frac{dP}{dT}}$$

ΔS^{*}_{m} et ΔV^{*}_{m} sont les variations molaires du l'entropie et du volume au cours du changement d'état de l'élément considéré.

Or au cours de ce changement l'entropie molaire peut s'écrire :

$$\Delta S^{*}_{transf} = \frac{\Delta H^{*}_{transf}}{T_{transf}}$$

ΔH^{*}_{transf} : étant l'enthalpie molaire de changement d'état du constituant du système à la température T_{transf}

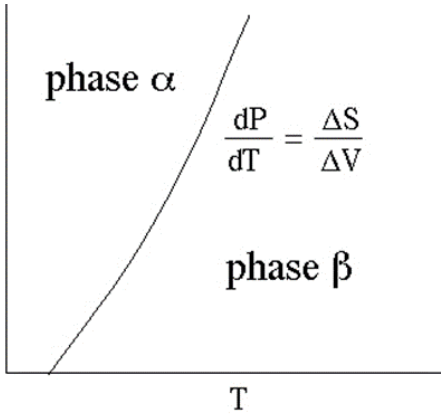
Finalement on a : la relation de Clayperon :

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{*}_{m,i}}{T\,.\,\Delta V^{*}_{m,i}}}$$



Relations de Clapeyron intégrées

On a : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \ . \Delta V_m}$ ➡ $\boldsymbol{dP = \frac{\Delta H}{\Delta V_m}\frac{dT}{T}}$



Considérons deux états d'équilibre dont un état de référence connu, caractérisés par les couples de paramètres:

état d'équilibre 1 (référence) (Pref, Tref) ➡ **État d'équilibre 2 (P_{eq},T_{eq}).**

Intégrons la relation de Clapeyron entre ces deux états d'équilibre.

$$\int_{P_{réf}}^{P_{éq}} \boldsymbol{dP} = \int_{T_{réf}}^{T_{éq}} \frac{\boldsymbol{\Delta H}}{\boldsymbol{\Delta V_m}} \frac{\boldsymbol{dT}}{\boldsymbol{T}}$$



L'enthalpie molaire de changement d'état du constituant du système dépend, en toute rigueur de la température, mais on peut par approximation la considérer comme constante même si l'intervalle de T est de l'ordre quelques dizaines voire quelques centaines de degrés.

En revanche **la variation de volume ne peut plus être considérée comme constante** si l'une des phases est gazeuse. Cela dépend donc du type de changement d'état.

Cas d'un équilibre de fusion-solidification (liquide-solide)

Liquide ⇄ Solide



Approximations

- Dans ce cas il n'y a que des phases condensées (liquide ou solide) l**a variation de volume molaire est très faible** et elle reste pratiquement constante entre les deux états d'équilibre. On obtient alors: $\Delta V_m \sim$ constante

- L'enthalpie molaire de changement d'état du constituant du système dépend, en toute rigueur de la température, mais on peut par approximation la considérer comme constante même si l'intervalle de T est de l'ordre quelques dizaines voire quelques centaines de degrés. ΔH_{fusion} est indépendante de T.

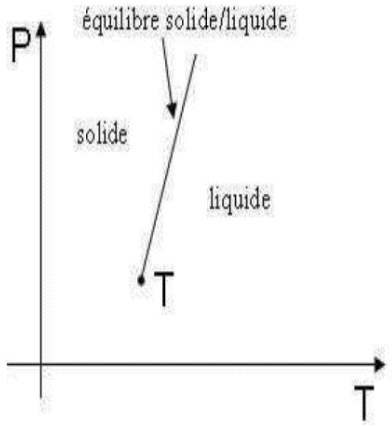
$$\int_{P_{réf}}^{P_{éq}} dP = \int_{T_{réf}}^{T_{éq}} \frac{\Delta H}{\Delta V_m} \frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{P_{réf}}^{P_{éq}} dP = \frac{\Delta H_{fusion}}{\Delta V_m} \int_{T_{réf}}^{T_{éq}} \frac{dT}{T}$$



$$(P_{éq} - P_{réf}) = \frac{\Delta H_{fusion}}{\Delta V_m} . Ln(\frac{T_{éq}}{T_{réf}}) \Rightarrow \boxed{P_{éq} = P_{réf} + (\frac{\Delta H_{fusion}}{\Delta V_m} . Ln(\frac{T_{éq}}{T_{réf}}))}$$

Liquide ⇄ Solide

$$P_{éq} = P_{réf} + \left(\frac{\Delta H_{fusion}}{\Delta V_m} . Ln\left(\frac{T_{éq}}{T_{réf}}\right)\right)$$



La courbe associée à cette relation correspond à la branche d'équilibre de fusion-solidification, sur le diagramme de Clapeyron: $P_{eq} = f(T_{eq})$.

Cette branche est presque linéaire aux basses pressions et est pratiquement verticale à cause de la faible valeur de la variation de volume constatée pour les phases condensées.

Pour la quasi-totalité des composés, la pente est positive. En effet le volume du solide d'un corps pur est inférieur à celui du liquide($\Delta V_m = v_{(liq)} - v_{(sd)}$ est négatif) et la fusion est un processus endothermique (ΔH_{fusion} positif)

L'eau est une exception (ainsi que le bismuth, l'antimoine, le germanium…) car **le volume du solide (glace) est supérieur à celui du liquide** (la glace flotte) et donc ΔV est négative ainsi que la pente de la branche.

Cas des équilibres de sublimation-condensation ou vaporisation-condensation (solide-vapeur ou liquide-vapeur)

solide ⇄ gaz Liquide ⇄ gaz

Ces deux équilibres sont caractérisés par la coexistence d'une phase condensée et d'un gaz. Elles correspondent donc au même cas de figure.

Approximations

- Comme le volume molaire d'un gaz est très supérieur à celui d'un liquide ou d'un solide, on pourra négliger ce dernier devant le volume du gaz: **$\Delta V \cong V(gaz)$.** Mais dans ce cas le volume du gaz est très sensible à la pression et la température et il n'est pas possible de négliger sa variation.

- Si l'on considère que le gaz se comporte comme un gaz parfait $V \approx RT/P$ (pour une mole)

- L'enthalpie molaire de changement d'état du constituant du système dépend, en toute rigueur de la température, mais on peut par approximation la considérer comme constante même si l'intervalle de T est de l'ordre quelques dizaines voire quelques centaines de degrés. ΔH_{fusion} est indépendante de T.

$V_m(gaz) >>>> V_m(liq\ ou\ sd)$ alors $\Delta V_m = V_m(gaz) - V_m(liq\ ou\ sd) \cong V_m(gaz)$

On suppose que le gaz est parfait => $V_m(gaz) = RT/P$



ΔH_{vap} est indépendante de la température

$$dP \approx \frac{\Delta H}{V_{gaz}} \frac{dT}{T} \qquad \text{Donc} \quad \frac{dP}{P} \approx \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

En intégrant : $\int_{P_{réf}}^{P_{éq}} \frac{dP}{P} \approx \frac{\Delta H}{R} \int_{T_{réf}}^{T_{éq}} \frac{dT}{T^2}$

$$Ln\left(\frac{P_{éq}}{P_{réf}}\right) = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_{réf}} - \frac{1}{T_{éq}}\right)$$

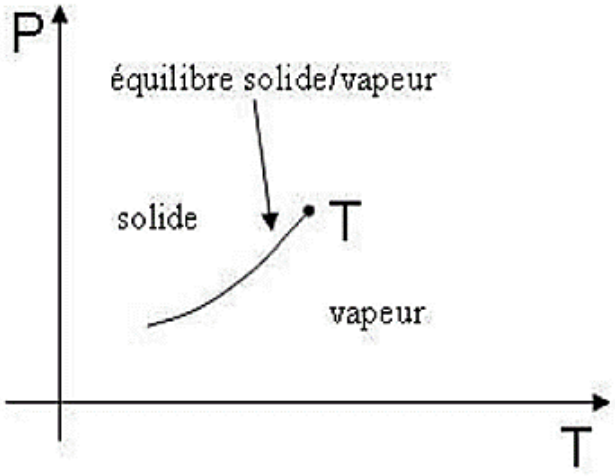
$$Ln\left(\frac{P_{éq}}{P_{réf}}\right) = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_{réf}} - \frac{1}{T_{éq}}\right)$$



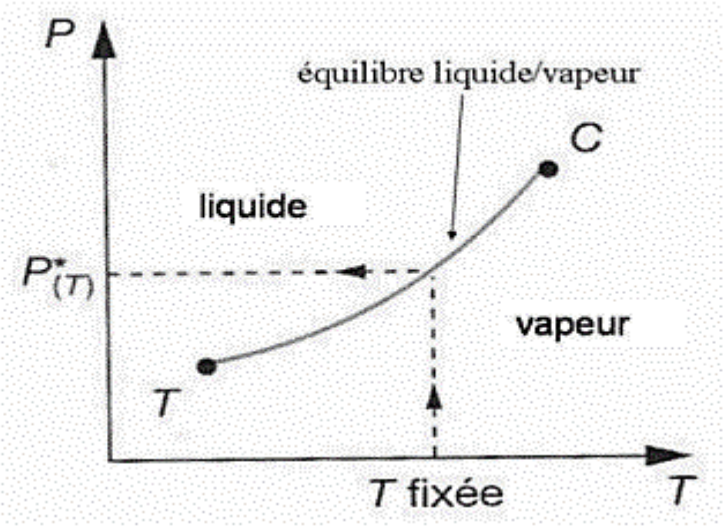
Cette relation permet d'obtenir les courbes de pression d'équilibre correspondant aux branches de vaporisation et de sublimation sur le diagramme de Clapeyron.

À l'équilibre liquide-vapeur, la pression partielle de la vapeur ne dépend que de la température. On parle de **pression de vapeur saturante $P_s(T)$**.

- Si $P > P_s(T)$, la phase la plus stable est la phase liquide ;
- Si $P < P_s(T)$, la phase la plus stable est la phase vapeur.



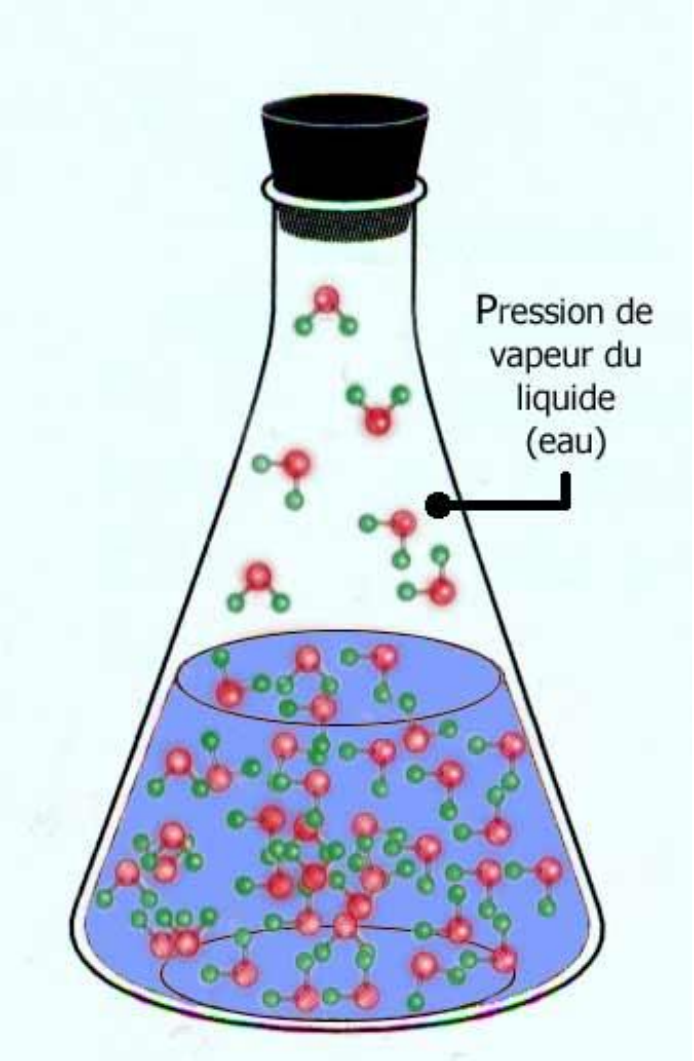
solide ⇄ gaz



Liquide ⇄ gaz

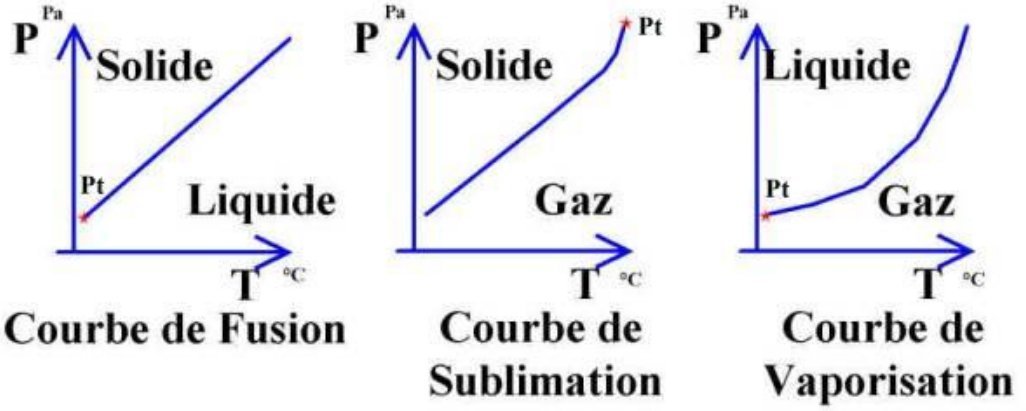
Remarque : la pression de vapeur saturante (P^*_s)

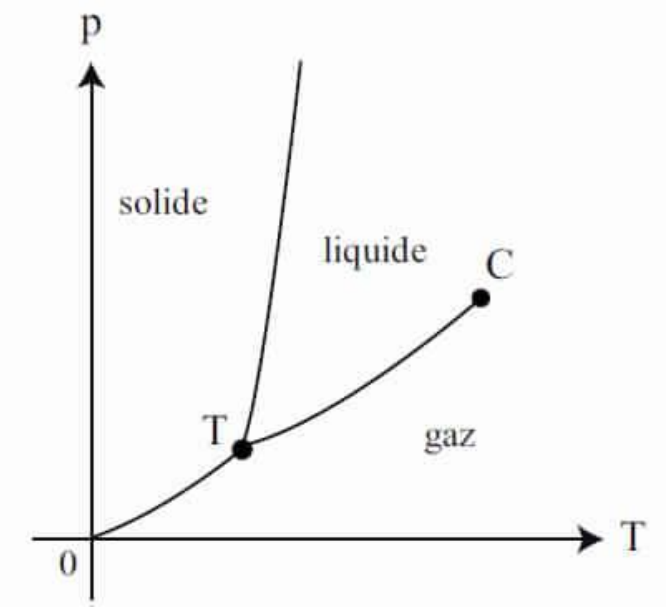
Dans le cas d'un corps pur placé dans une enceinte fermée, la pression de vapeur saturante (P^*_s) est la pression de la phase gazeuse lorsqu'elle est en équilibre avec la phase liquide ou solide. La notion d'équilibre implique que le flux de molécules passant de l'état liquide (ou solide) à l'état gazeux est équivalent, sur un intervalle de temps donné, au flux de molécules passant de l'état gazeux à l'état liquide (ou solide).



Le diagramme d'état d'un corps pur : cas général

Les trois courbes de fusion-solidification, sublimation-condensation, vaporisation-condensation, décrites par les relations de Clapeyron intégrées, sont représentées sur le diagramme de Clapeyron $P_{eq} = f(T_{eq})$.



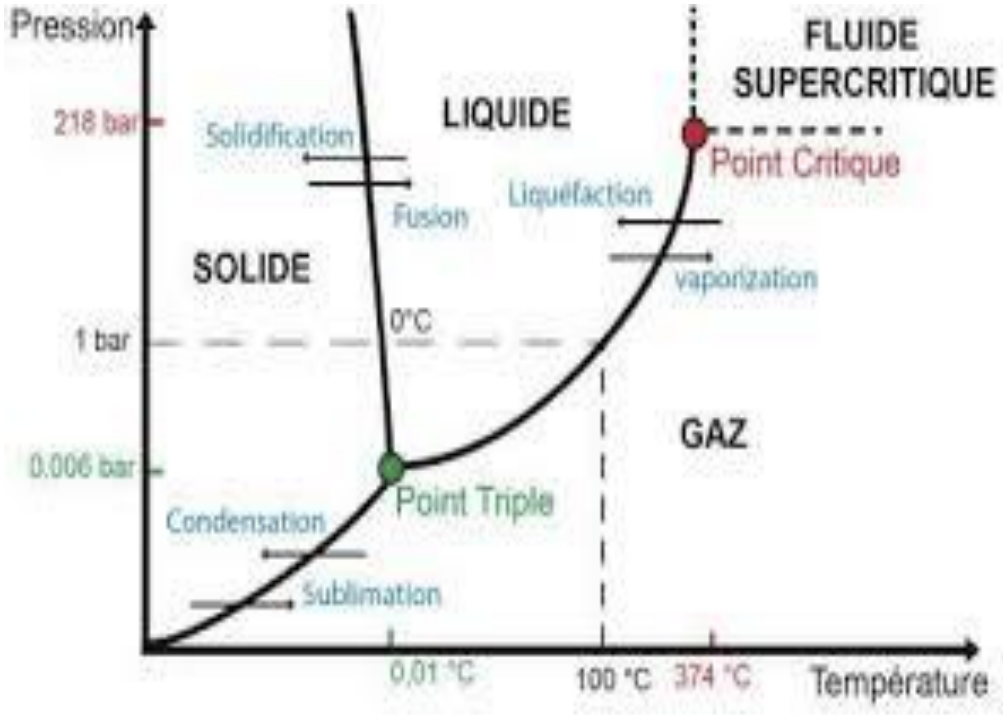


cas général :

Chaque point d'une paroi $P_{eq} = f(T_{eq})$ représente un système contenant deux phases en équilibre.

- courbe de variations de la pression de vapeur sur le solide. Chaque point de cette courbe représente un système en équilibre : condensation ↔ sublimation.
- courbe des variations de la température de fusion en fonction de la pression. Chaque point de cette courbe représente un système en équilibre : solidification ↔ fusion.

- Courbe des variations de la pression de vapeur sur le liquide. Chaque point de la courbe représente un système en équilibre : liquéfaction ↔ vaporisation.



Ces trois branches se rejoignent au **point triple T** qui est le seul point où **coexistent les trois états** physiques, liquide-solide-gaz, du corps pur. T est appelé point invariant car en ce point la variance est nulle.

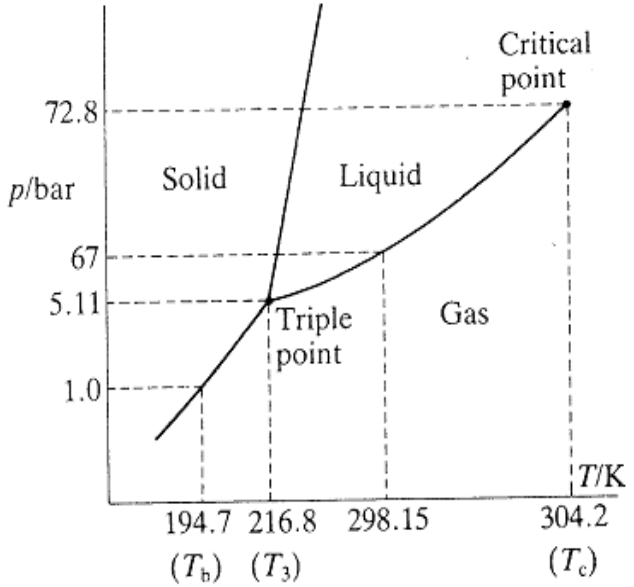
La branche de vaporisation se termine au **point critique** ; point au-delà duquel le liquide et le gaz ne peuvent plus être différenciés. (Pour toute température supérieure à celle de ce point aucune condensation n'est possible quel que soit la pression).

Intérêt :

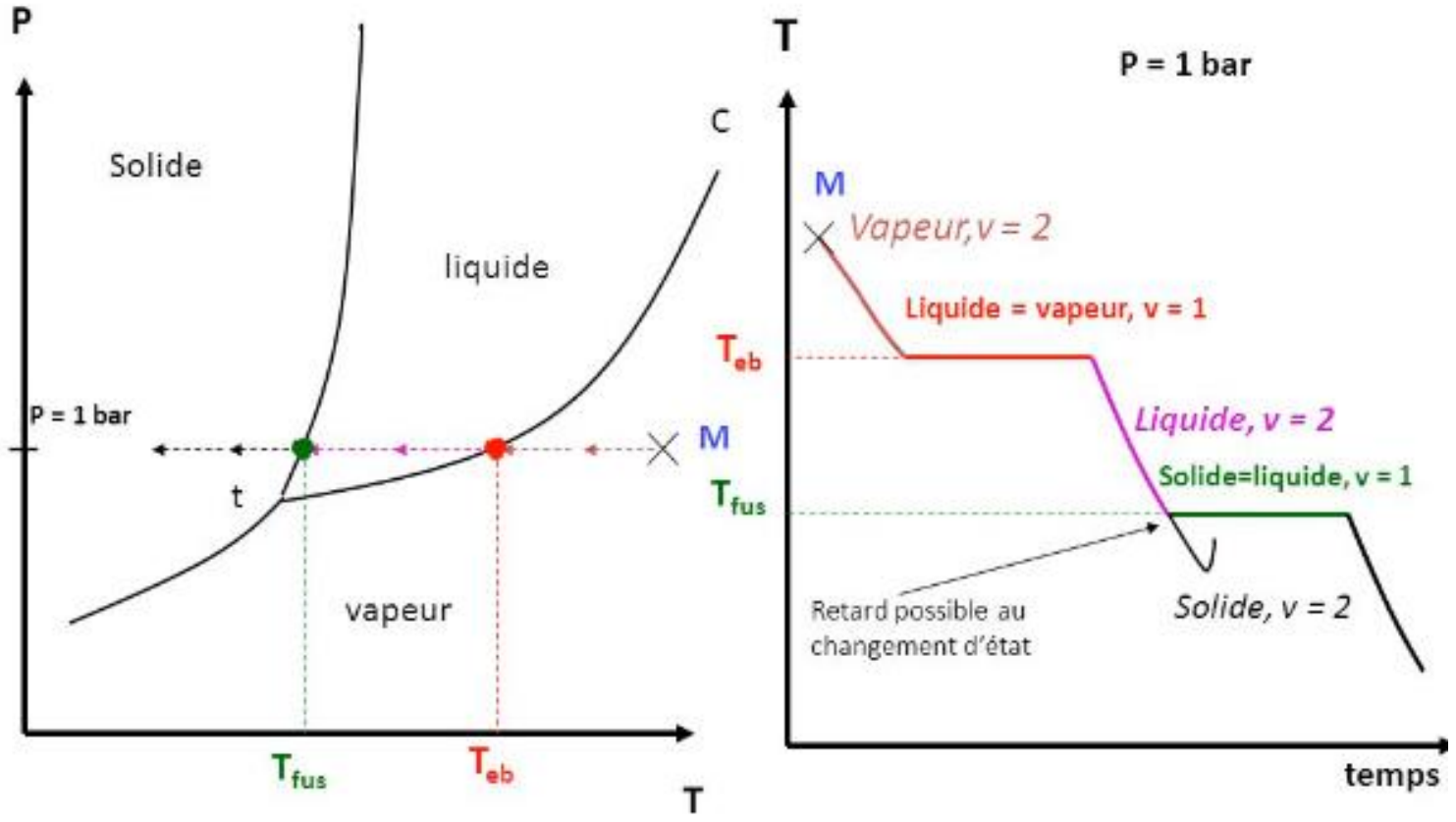
La connaissance du diagramme d'état d'un corps pur permet de prévoir son comportement vis-à-vis des variables thermodynamiques. Ainsi, la connaissance des coordonnés du point triple d'un corps pur suffit pour savoir s'il se sublime ou non sous la pression ordinaire.



Exemple : diagramme d'état du dioxyde de carbone CO_2.
A partir de ce diagramme on peut constater :
Point triple (216.8°K ;5,11 bar)
Point critique (304.2°K ;72,8bar)
Donc à la pression ordinaire (1bar), le CO_2 solide se sublime à la température 194.2°K.
A la température et à la pression ordinaire le CO_2 est à l'état gaz.



Allure de la Courbe d'analyse thermique : refroidissement isobare d'un corps pur

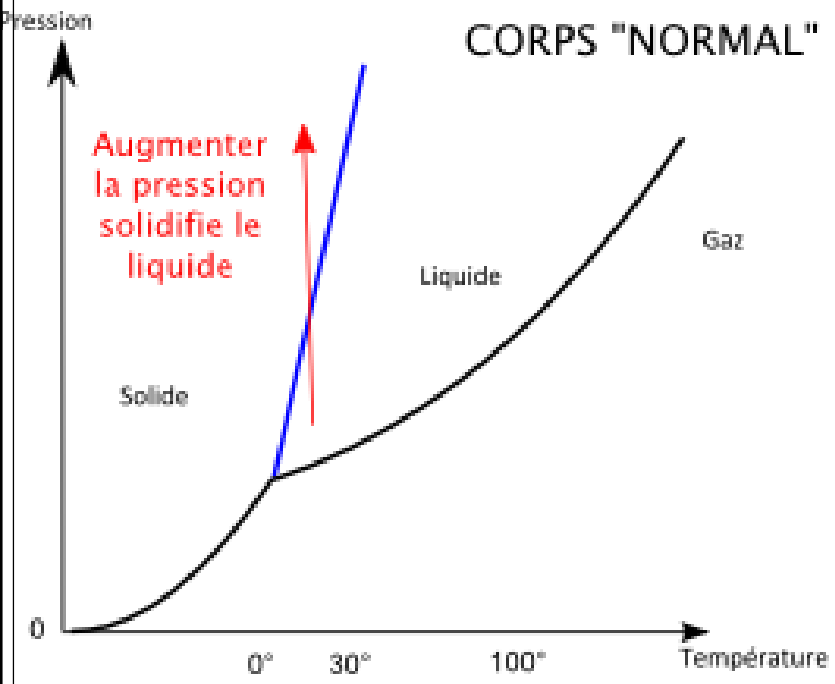


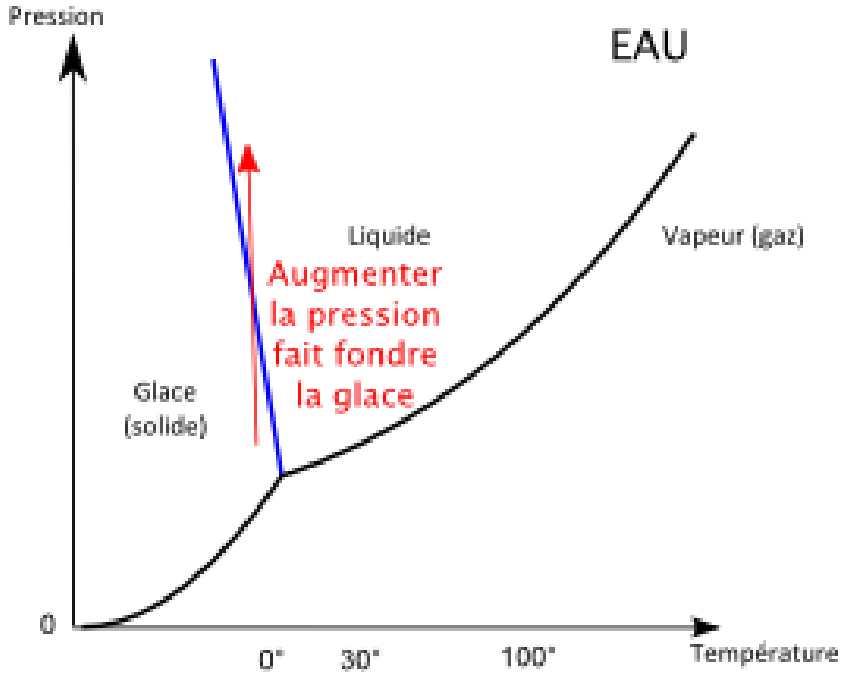
Paliers lors des changements d'état

Variance = 3 - ϕ

Cas particulier : le diagramme d'état de l'eau

L'eau est un cas très particulier. Par rapport aux autres corps purs, la **frontière entre la phase solide et liquide a une pente négative**. Cela se traduit par le fait que **la masse volumique de l'eau solide (la glace) est plus faible que celle de l'eau liquide**, les icebergs flottent sur les océans. En général, un corps solide est plus dense que le corps liquide correspondant.



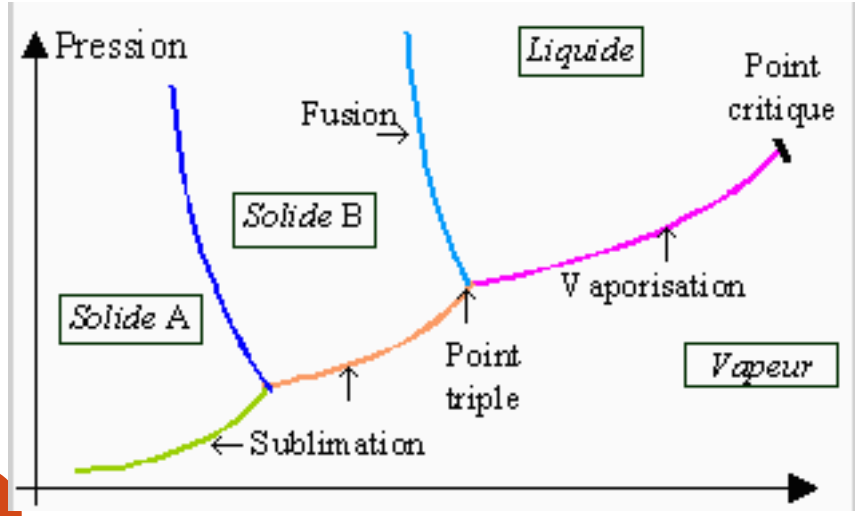


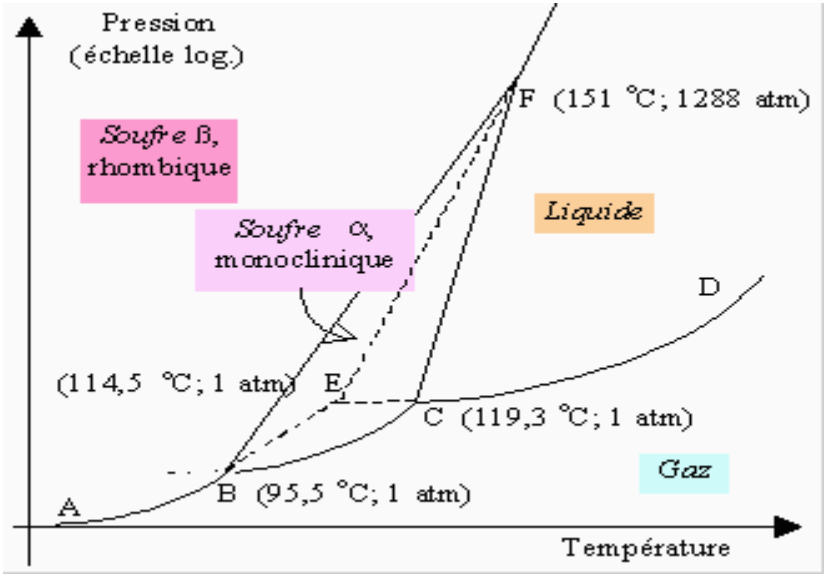
Cas particulier : présence de variétés aalotropique

Certains corps purs peuvent exister sous plusieurs formes solides, appelées variétés allotropiques. Chacune d'elles constitue aussi une phase. (Exemple : le carbone diamant et le carbone graphite sont deux variétés allotropique du carbone).

Dans le diagramme d'état correspondant, chaque variété possède un domaine propre à elle. Le passage d'une variété à une autre constitue une transition de phase caractérisée par une température à pression constante, enthalpie de transition,….

Un exemple de ce cas particulier, on cite le soufre S qui a deux variété allotropique (l'orthorhombique α et le monoclinique). Son diagramme d'état est présenté dans la figure suivante.





Exercice

(Extrait du Concours MP2018

la température de fusion standard de $SnCl_{2(sd)}$ est 247°C.

Écrire à cette température, la relation entre les potentiels chimiques.

$$\mu^{*,liq}_{SnCl_2} = \mu^{*,sd}_{SnCl_2}$$

Établir la relation donnant la pente de la courbe de fusion *(relation de Clapeyron)* de $SnCl_{2(sd)}$.

À l'équilibre,

$$\mu^{*,liq}_{SnCl_2} = \mu^{*,sd}_{SnCl_2}$$

$$H^{*,liq}_m - T \times S^{*,liq}_m = H^{*,sd}_m - T \times S^{*,sd}_m$$

$$\Delta_{fus} H^*_m = T \times \Delta_{fus} S^*_m$$

$$d\mu^{*,liq}_{SnCl_2} = d\mu^{*,sd}_{SnCl_2}$$

$$-S^{*,liq}_m \times dT + V^{*,liq}_m \times dp = -S^{*,sd}_m \times dT + V^{*,sd}_m \times dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} S^*_m}{\left(V^{*,liq}_m - V^{*,sd}_m\right)} = \frac{\Delta_{fus} H^*_m}{T \times \left(V^{*,liq}_m - V^{*,sd}_m\right)}$$

Donner l'expression du potentiel chimique de SnCl2 pur dans la **phase liquide** à une température T en fonction de la pression, du potentiel chimique de référence et de son volume molaire $V^*_{m,liq}(SnCl)$.

$$\mu^{*,liq}_{SnCl_2} = \mu^{\ominus,liq}_{SnCl_2}(T) + V^{*,liq}_m \times \left(p - p^{\ominus}\right)$$

Chapitre 3 :
Introduction au systèmes binaires

Institut préparatoire aux études
d'ingénieurs de Nabeul

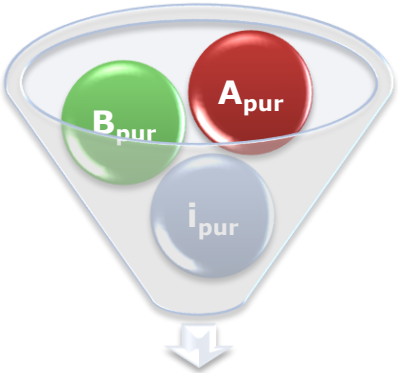
Cours de chimie Inorganique
(2ème année)

Mourad BEN SIK ALI
(2020-2021)

Les solutions

Définition

Une solution est un système renfermant au moins deux constituants (solvant et soulté(s)).



Paramétres de composition

La fraction molaire

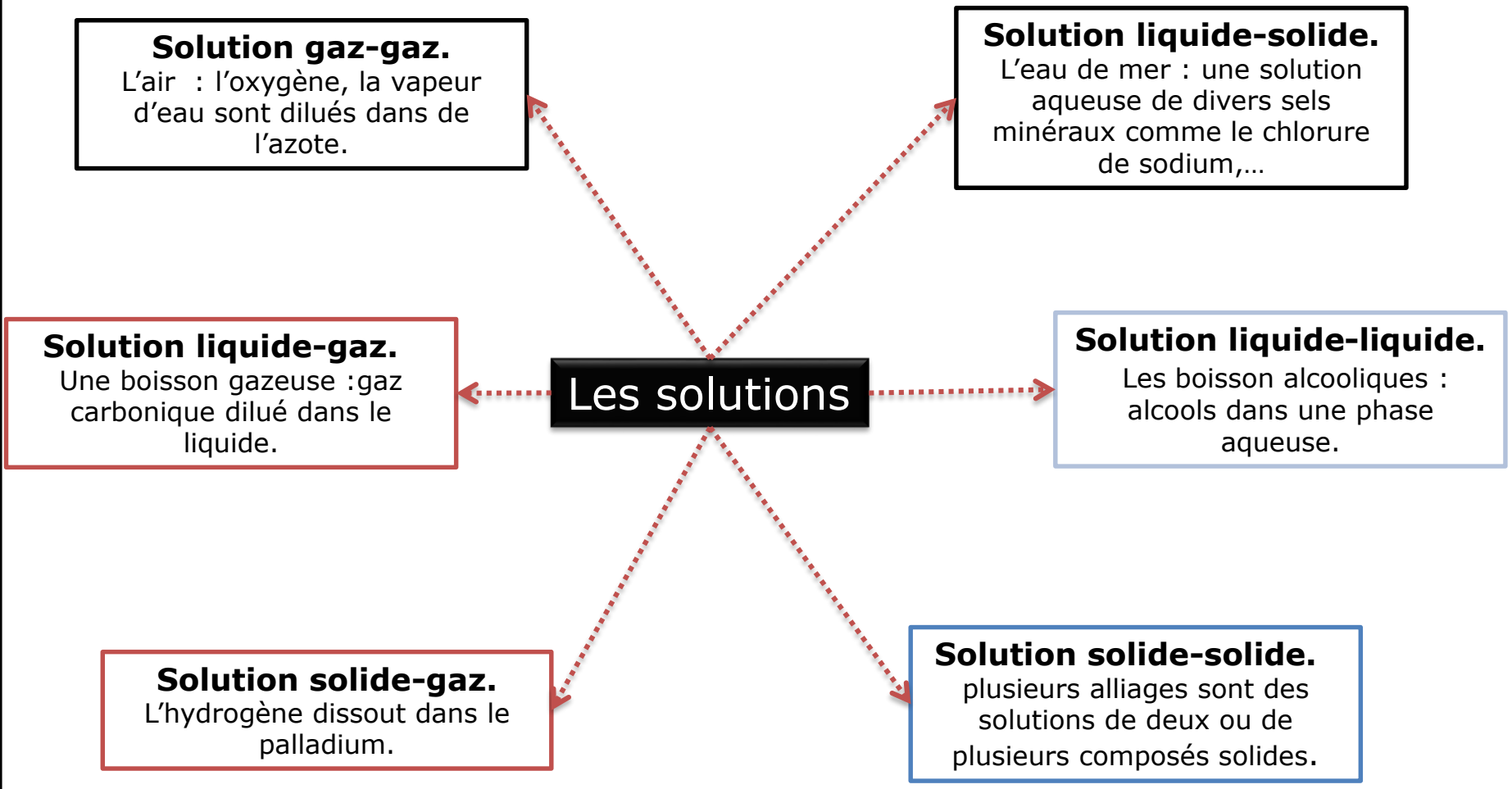
$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

Avec
n_i : nombre de mole du constituant i dans la solution
$\sum_i n_i$: nombre de mole de tout les constituants dans la solution

La fraction massique (pondérale)

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

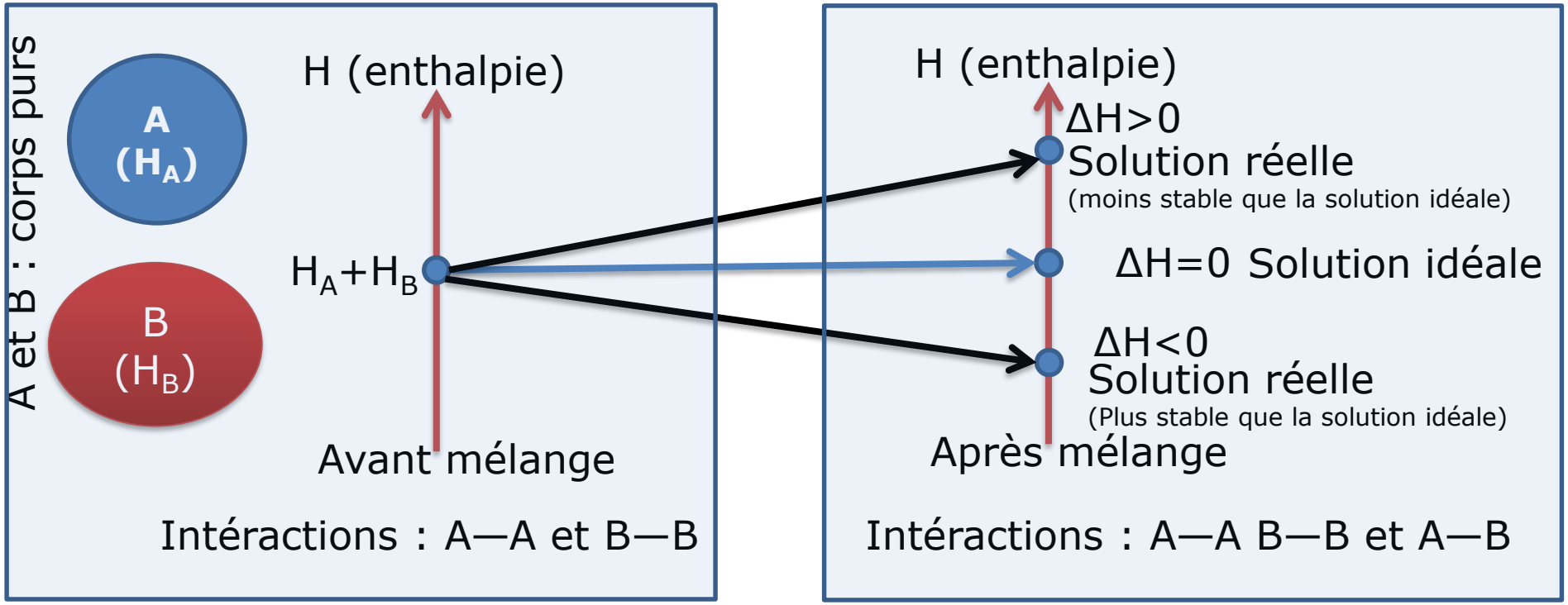
Avec
m_i : masse du constituant i dans la solution
$\sum_i m_i$: masse de tout les constituants dans la solution


Les solutions
Solution gaz-gaz.
L'air : l'oxygène, la vapeur d'eau sont dilués dans de l'azote.
Solution liquide-solide.
L'eau de mer : une solution aqueuse de divers sels minéraux comme le chlorure de sodium,…
Solution liquide-gaz.
Une boisson gazeuse :gaz carbonique dilué dans le liquide.
Solution liquide-liquide.
Les boisson alcooliques : alcools dans une phase aqueuse.
Solution solide-gaz.
L'hydrogène dissout dans le palladium.
Solution solide-solide.
plusieurs alliages sont des solutions de deux ou de plusieurs composés solides.

Solution Idéale ou réelle ?

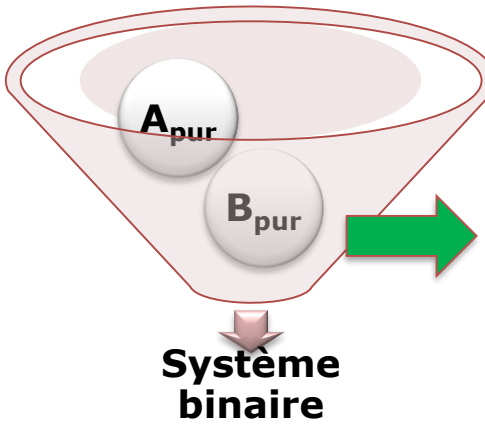
Pour les mélanges de liquides ou de solides une solution **est idéale,** si les interactions propres entre les molécules d'une même espèce sont identiques aux interactions mutuelles entre les molécules d'espèces différentes.
On a A-B = A-C = B-C = A-A = B-B... où X-Y est l'interaction entre l'espèce X et l'espèce Y.

Sa formation s'effectue sans échange de chaleur ni de volume.



Les Systèmes binaires

C'est une solution formée par un mélange de <u>deux corps purs</u> (A et B) supposés <u>non réactifs entre eux</u>.



Variables

- Température T
- Pression (P)
- Composition (x_A ou x_B)

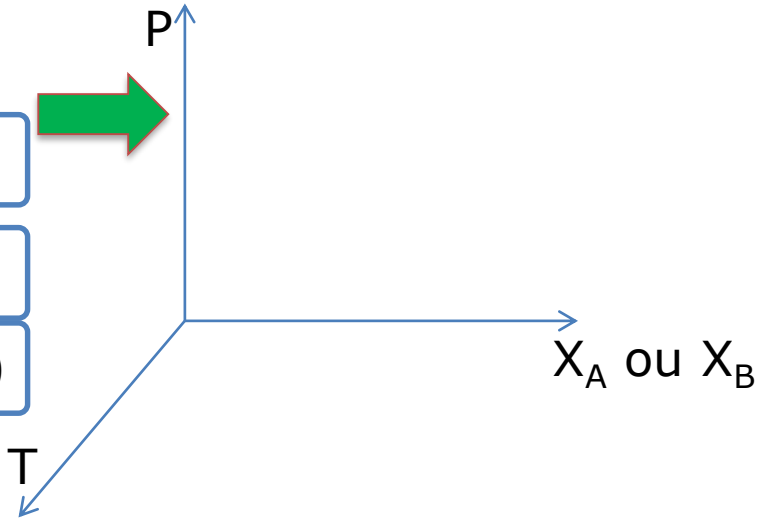
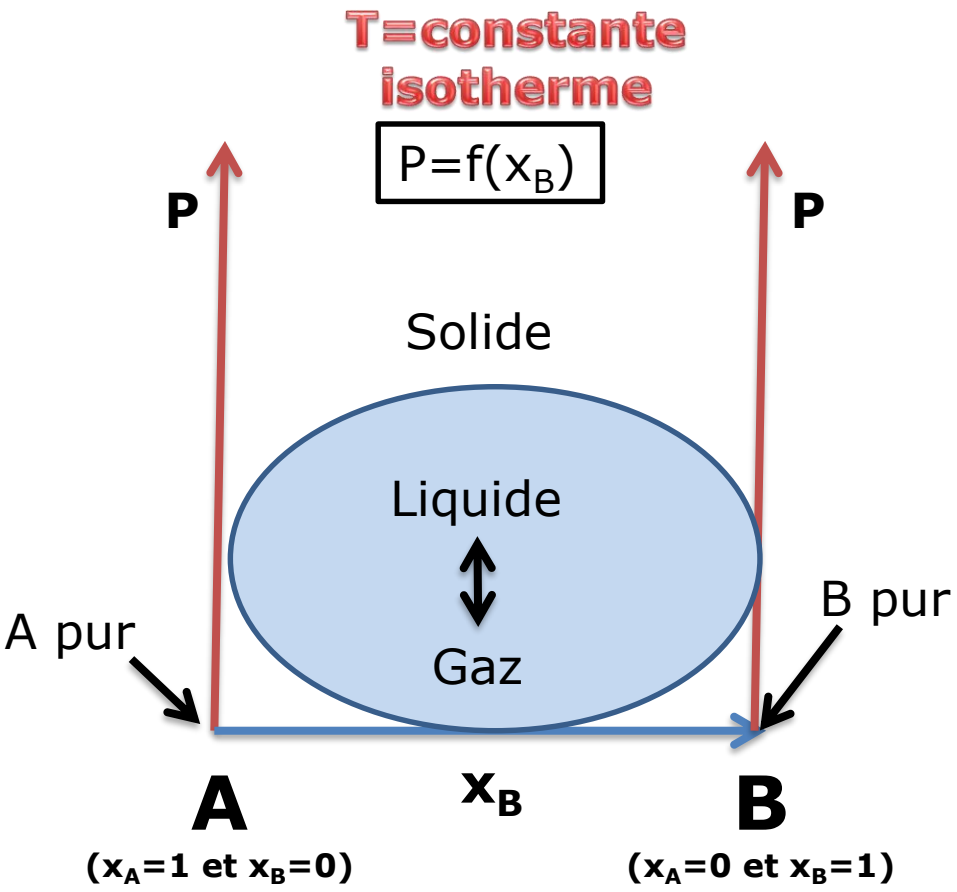
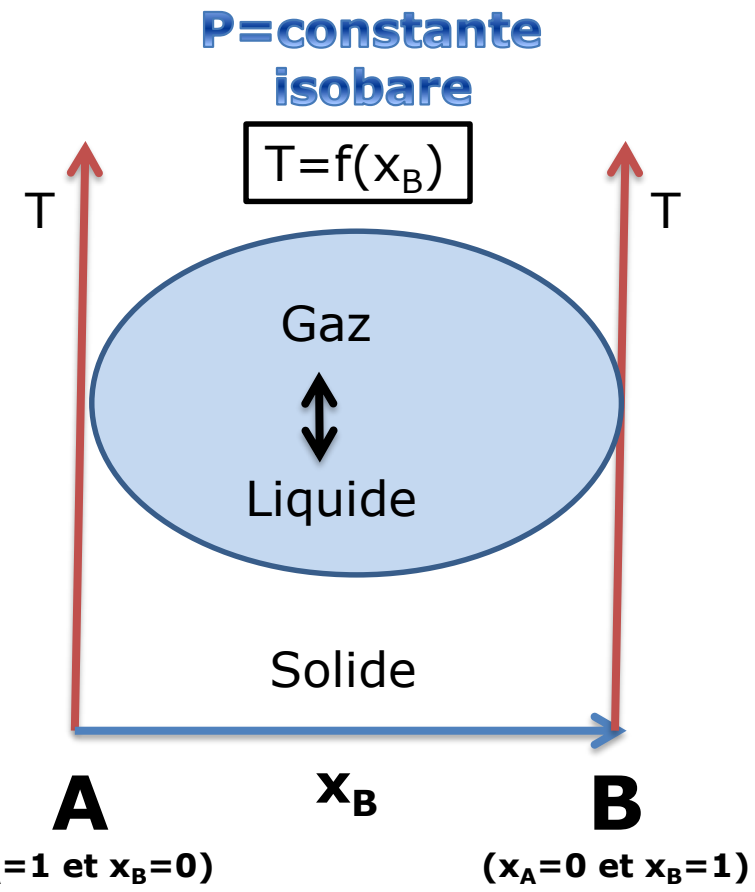


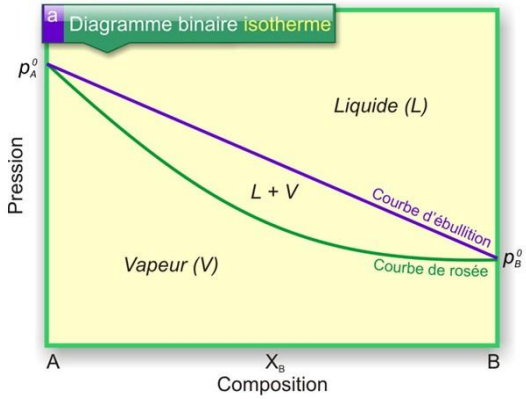
Diagramme 3D
(Hors programme)

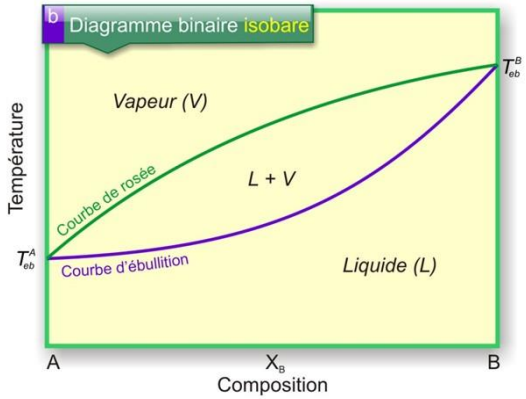
Les Systèmes binaires : representation en 2D

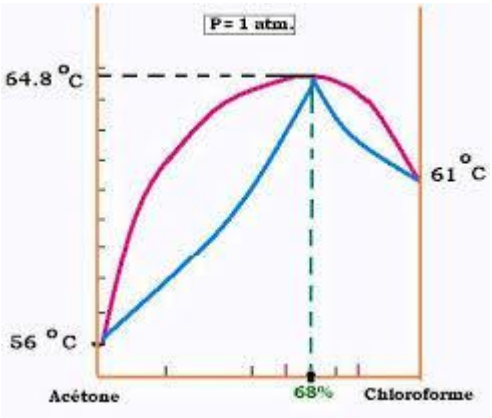


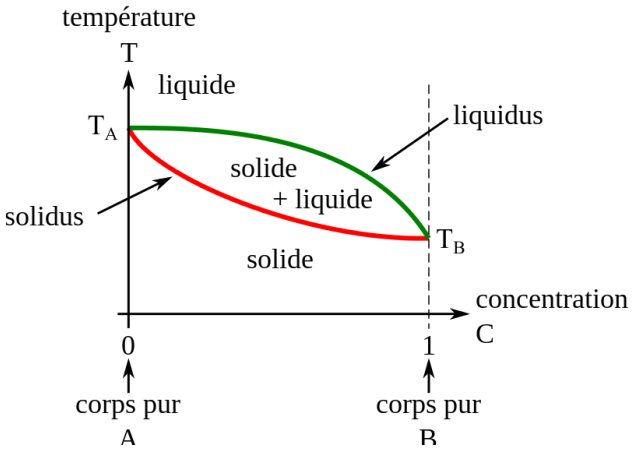


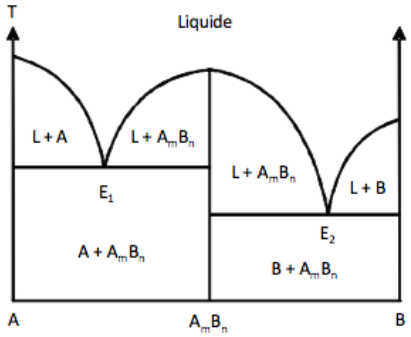
Exemples de diagrammes binaire

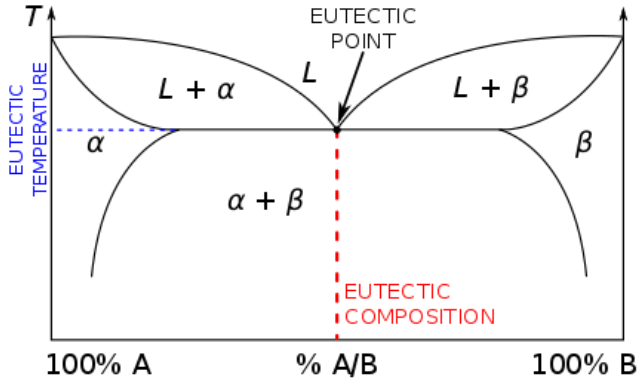












Chapitre II-4 :
Systèmes binaires liquide - vapeur

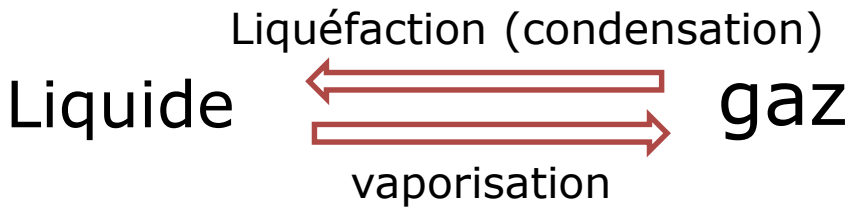
Institut préparatoire aux études
d'ingénieurs de Nabeul

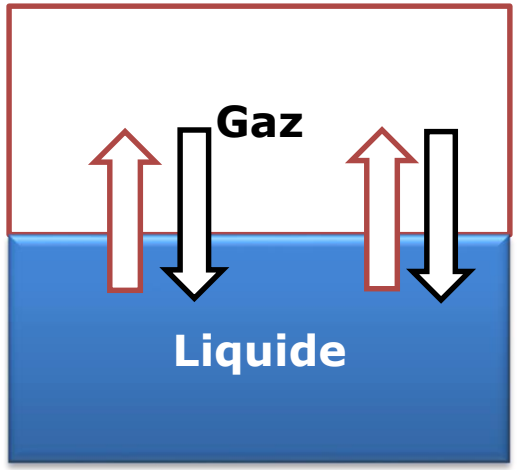
Cours de chimie Inorganique
(2ème année)

Mourad BEN SIK ALI
(2019-2020)

Discription de L'équilibre liquide-gaz

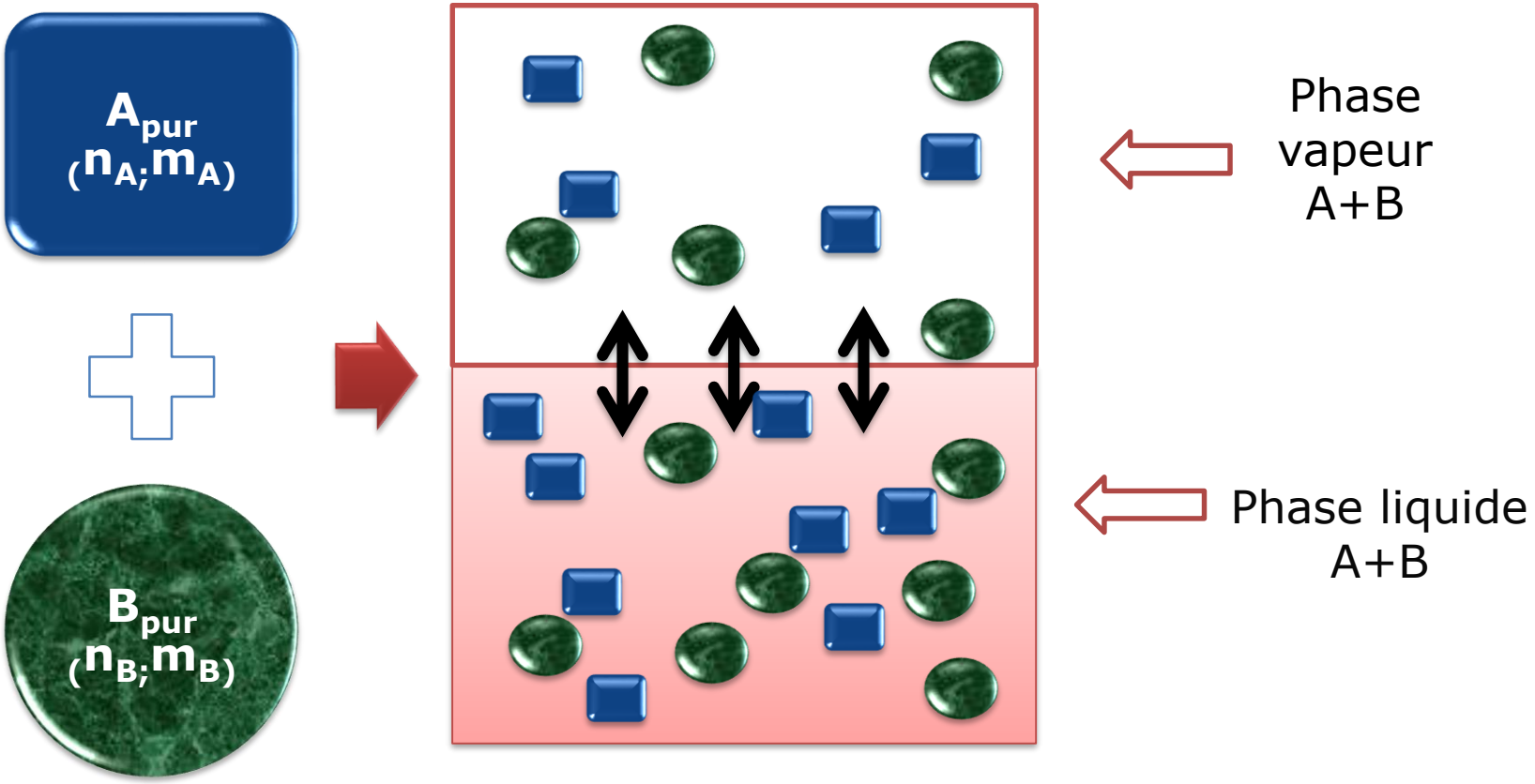
L'équilibre liquide-gaz est un état dans lequel un liquide et sa vapeur (phase gazeuse) sont en équilibre, c'est-à-dire qu'il y a autant de vaporisation (transformation du liquide au gaz) que de liquéfaction (transformation du gaz au liquide) à l'échelle moléculaire.
À l'échelle macromoléculaire on n'observe donc aucun changement dans le temps.





Discription du systéme binaire liq-vap

On considère un mélange binaire constitué de deux corps purs A et B. A et B dans le cas général existent simultanément dans les phases liquide et vapeur.



Discription du systéme binaire liq-vap



A_{pur} (n_A;m_A)

$x_A=n_A/(n_A+n_B)$

$w_A=m_A/(m_A+m_B)$

B_{pur} (n_B;m_B)

$x_B=n_B/(n_A+n_B)$

$w_B=m_B/(m_A+m_B)$

$x_A+x_B=1$

$w_A+w_B=1$

Phase vapeur

A_{vapeur} (n_A^v; m_A^v)

$x_A^v=y_A=n_A^v/(n_A^v+n_B^v)$

$w_A^v=m_A^v/(m_A^v+m_B^v)$

B_{vapeur} (n_B^v; n_B^v)

$x_B^v=y_B=n_B^v/(n_A^v+n_B^v)$

$w_B^v=m_B^v/(m_A^v+m_B^v)$

$y_A+y_B=1$

$w_A^v+w_B^v=1$

Phase liquide

$A_{liquide}$ (n_A^l; m_A^l)

$x_A^l=n_A^l/(n_A^l+n_B^l)$

$w_A^v=m_A^l/(m_A^l+m_B^l)$

$B_{liquide}$ (n_B^l; m_B^l)

$x_B^l=n_B^l/(n_A^l+n_B^l)$

$w_B^l=m_B^l/(m_A^l+m_B^l)$

$x_A^l+x_B^l=1$

$w_A^l+w_B^l=1$

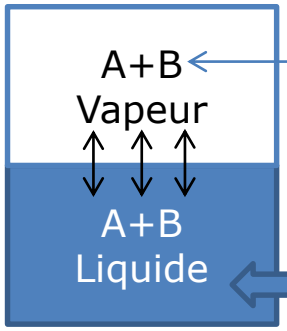
$n_A=n_A^v+n_A^l$

$m_A=m_A^v+m_A^l$

$n_B=n_B^v+n_B^l$

$m_B=m_B^v+m_B^l$

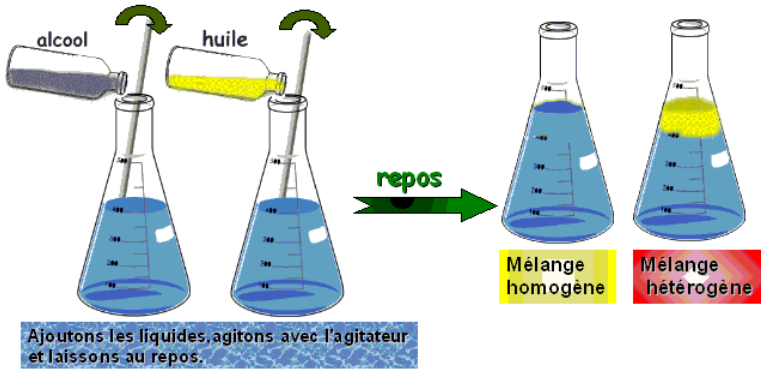
Nature des systémes binaires liq-vap



Assimilé à un gaz parfait : une seule phase

Misciblité totale à l'état liquide

Deux liquides sont miscibles lorsqu'ils forment un mélange homogène : on ne peut les distinguer l'un de l'autre. L'eau et l'alcool sont miscibles.

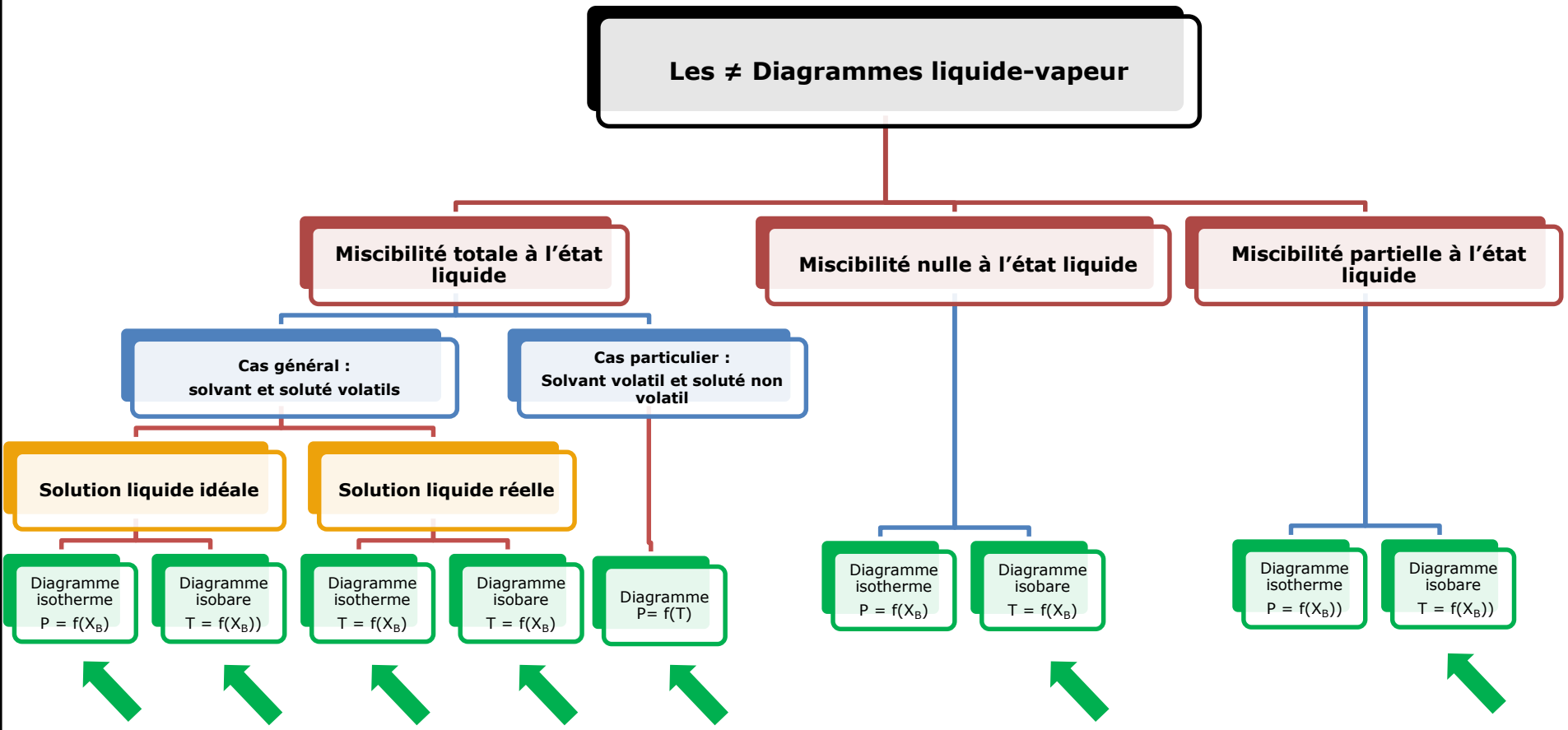


Miscibilité nulle à l'état liquide

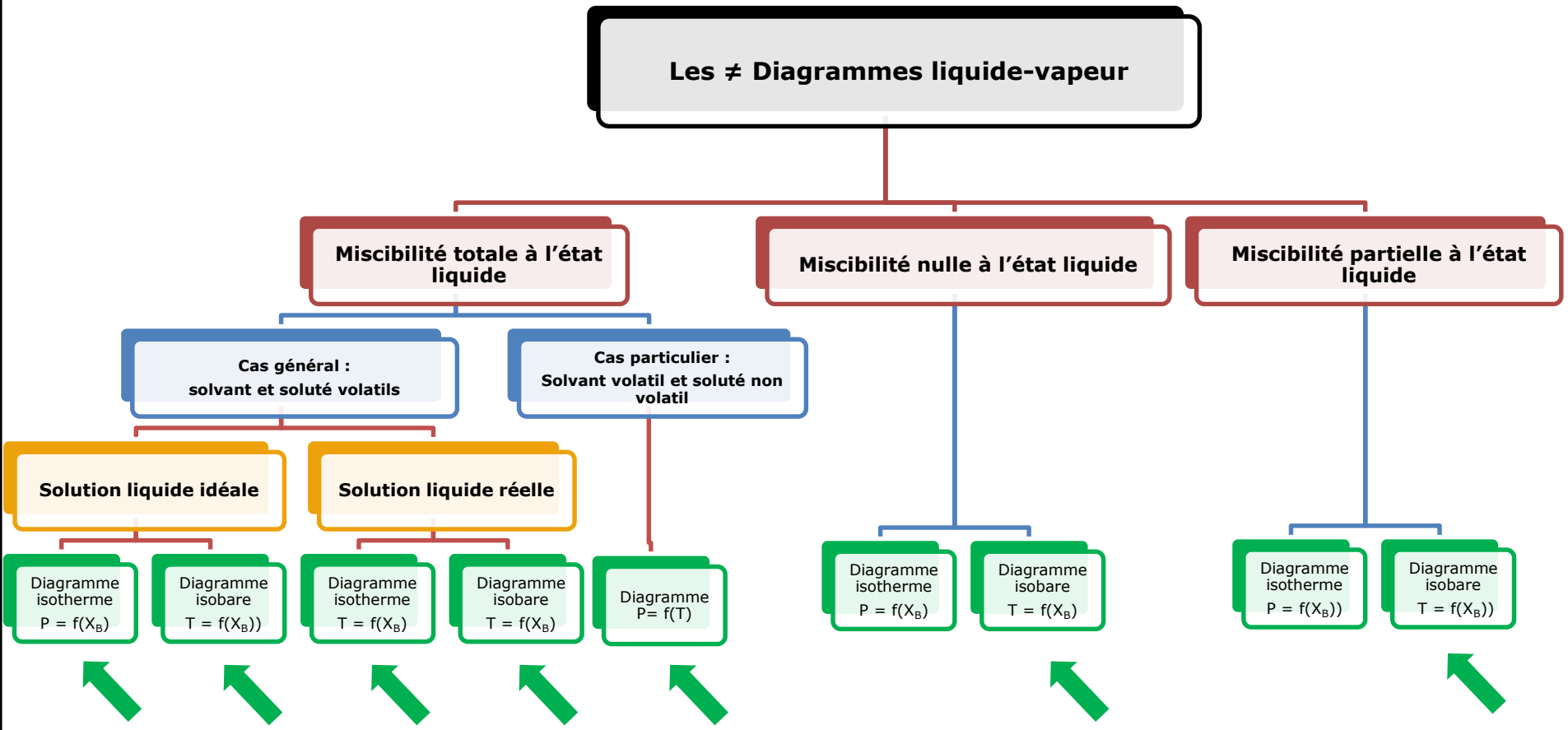
Deux liquides sont non miscibles lorsqu'ils forment un mélange hétérogène.
L'eau et l'huile sont non miscibles.

Miscibilité partielle à l'état liquide

Les différents diagrammes binaires liq-vap



Les différents diagrammes binaires liq-vap



Partie I:

Miscibilité totale à l'état liquide

a- Cas d'une solution liquide idéale

Diagramme isotherme

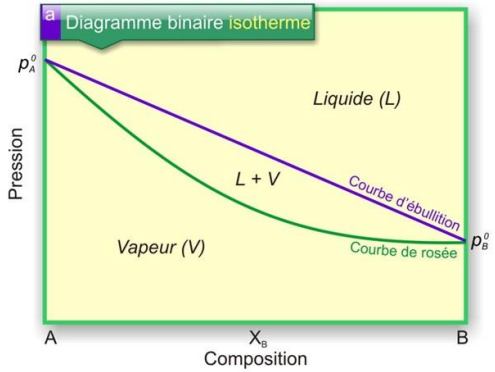
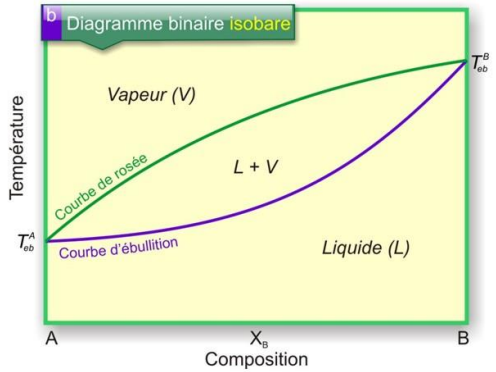
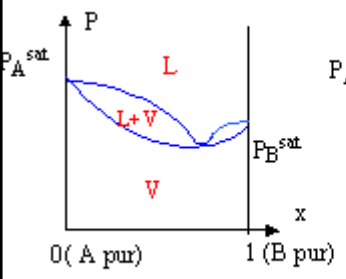


Diagramme isobare



b- Cas d'une solution liquide réelle

Diagramme isotherme



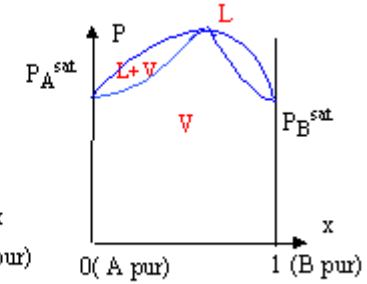
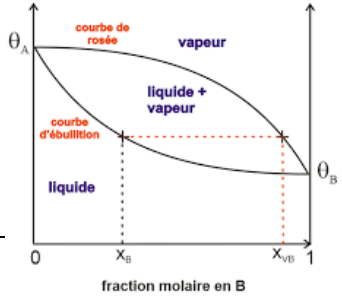
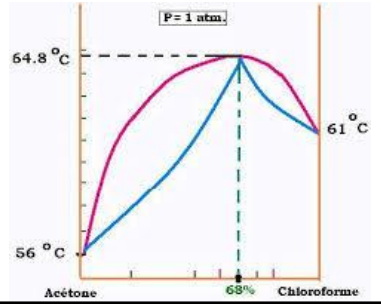


Diagramme isobare





a- Cas d'une solution liquide idéale

Expression des potentiels chimique

Gaz parfait
(A+B)
y_A ; y_B
P_A ; P_B
μ_A^{gaz} ; μ_B^{gaz}

Phase vapeur A+B
(gaz parfait)

$$\boldsymbol{\mu_i^{gaz}}(\mathbf{T}, \boldsymbol{P}) = \mu_i^{\mathbf{0,gaz}}(\boldsymbol{T}) + \mathbf{R.T.ln}\left(\frac{\boldsymbol{P_i}}{\boldsymbol{P^0}}\right)$$

avec P_i : Pression partiel du composé i dans la phase gaz

$P_i = y_i . P_{tot}$

y_i: fraction molaire du composé i dans la phase gaz

$$y_i = \frac{n_i(gaz)}{n_{Total}(gaz)}$$

Liquide
(solution idéale)
(A+B)
X_A ; X_B
μ_A^{liq} ; μ_B^{liq}

Phase liquide A+B
(solution idéale)

$$\boldsymbol{\mu_B^{liq}}(\mathbf{T}, \boldsymbol{P}) = \mu_i^{\mathbf{0,liq}}(\boldsymbol{T}) + \mathbf{R.T.ln}(\boldsymbol{x_i})$$

avec x_i: fraction molaire du composé i dans la phase liquide

$$x_i = \frac{n_i(liquide)}{n_{Total}(liquide)}$$

En chimie, une solution est dite ***solution idéale*** *si* ***les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques.***

a- Cas d'une solution liquide idéale

Loi de Raoult (énoncé)

A une température donnée et dans une solution idéale, la pression partielle en phase vapeur P_i d'un constituant i est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide x_i et sa pression de vapeur saturanteP_i^*.

$$P_i = x_i . P_i^*$$

La pression total (P) du mélange est égale à la somme des pressions partiels de tout ses constituants:

$$P = \sum_i P_i$$

Gaz parfait
(A+B)
P_A ; P_B
μ_A^{gaz} ; μ_B^{gaz}

Liquide (solution idéale)
(A+B)
X_A ; X_B
μ_A^{liq} ; μ_B^{liq}

La loi de Raoult n'est valable que si le liquide et sa vapeur sont tous deux des solutions idéales. Ceci est le cas de la phase gaz étant de surcroît un mélange de gaz parfaits.

a- Cas d'une solution liquide idéale

Loi de Raoult (démonstration)

$B(liquide) \rightleftarrows B(gaz)$ et $A(liquide) \rightleftarrows A(gaz)$

Condition d'équilibre

$\mu_B^{liq}(T,P) = \mu_B^{gaz}(T,P)$ et $\mu_A^{liq}(T,P) = \mu_A^{gaz}(T,P)$

Gaz parfait
(A+B)
P_A ; P_B
μ_A^{gaz} ; μ_B^{gaz}

Liquide (solution idéale)
(A+B)
X_A ; X_B
μ_A^{liq} ; μ_B^{liq}

$$\mu_B^{0,liq}(T) + R.T.ln(x_B) = \mu_B^{0,gaz}(T) + R.T.ln\left(\frac{P_B}{P^0}\right) \Rightarrow \frac{\mu_B^{0,liq}(T) - \mu_B^{0,gaz}(T)}{R.T} = ln\left(\frac{P_B}{P^0} * \frac{1}{x_B}\right)$$

Cas particulier : Si $X_B=1$ ➔ B Corps pur et $P_B=P_B^*$ (Pression de vapeur saturante de B)

$$\frac{\mu_B^{0,liq}(T) - \mu_B^{0,gaz}(T)}{R.T} = ln\left(\frac{P_B^*}{P^0} * \frac{1}{1}\right) = ln\left(\frac{P_B}{P^0} * \frac{1}{x_B}\right)$$

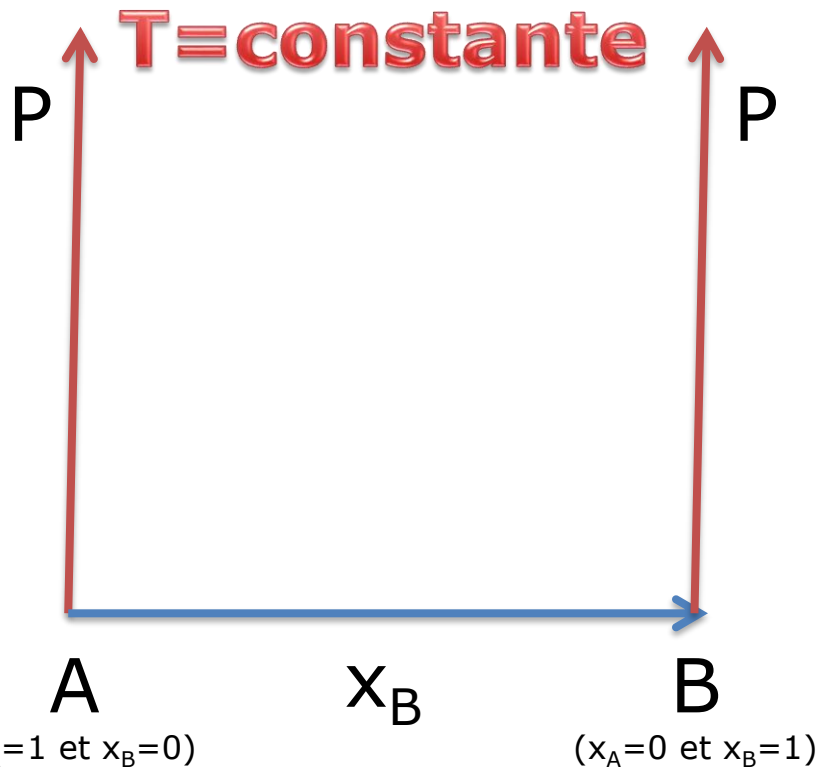
$$P_B = x_B.P_B^* \quad de\ même \quad P_A = x_A.P_A^*$$

Loi de Raoult

a- Cas d'une solution liquide idéale

Réalisation expérimentale d'un diagramme isotherme

Dans l'étude des mélanges binaires liquides donnant lieu aux équilibres liquide – vapeur, l'opérateur peut imposer la température , il mesure ensuite à l'aide d'un manomètre la pression totale P du système pour diverses composition globale x_B de celui-ci.

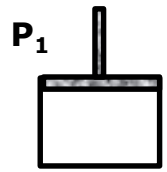


À une pression totale P et une composition globale x_B, correspondent en général une valeur de x_B^l et une valeur de x_B^v (y_B).
Avec $x_B^l \neq y_B$.

x_B^l et y_B peuvent être déterminées par des techniques d'analyses

a- Cas d'une solution liquide idéale

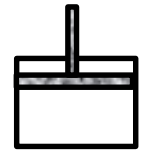
Compression isotherme de la vapeur



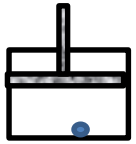
$X_B=0$ (A pur)

Compression de la Vapeur

$X_B=X_B^v=y_B$



$P_2>P_1$



$P_3=P_A^*$

Apparition de la 1ère goutte de liquide



$P_4=P_A^*$

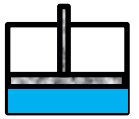
Augmentation de la quantité de liquide

(liquéfaction)



$P_5=P_A^*$

Une dernière bulle de vapeur reste dans le liquide



$P_6>P_A^*$

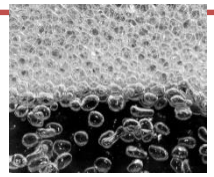
Compression du liquide

$X_B=X_B^l$

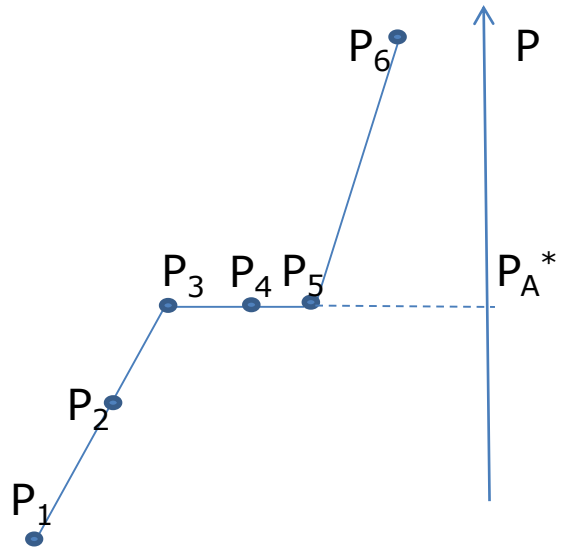


Point de rosée

Point d'ébullition



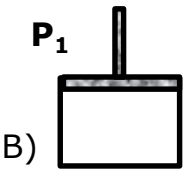
Cas d'un corps pur (A par exemple)



a- Cas d'une solution liquide idéale

Compression isotherme de la vapeur

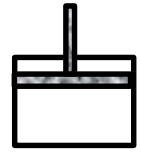
Cas d'un mélange (A et B par exemple)



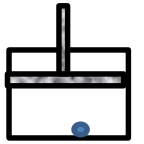
$X_B \neq 1$
(mélange A+B)

Compression de la Vapeur

$X_B = X_B^v = y_B$



$P_2 > P_1$



$P_3 > P_2$

Apparition de la 1ère goutte de liquide



Point de rosée



$P_4 > P_3$

Augmentation de la quantité de liquide

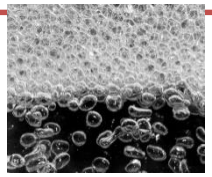
(liquéfaction)



$P_5 > P_4$

Une dernière bulle de vapeur reste dans le liquide

Point d'ébullition

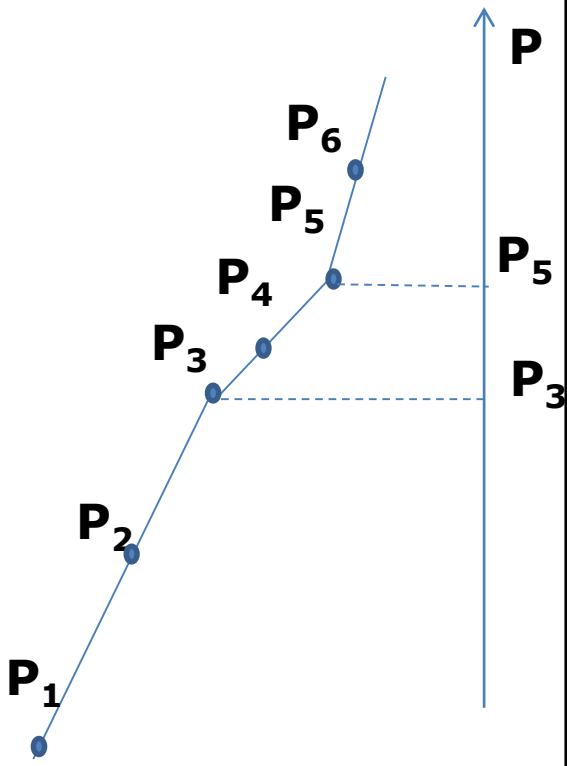




$P_6 > P_5$

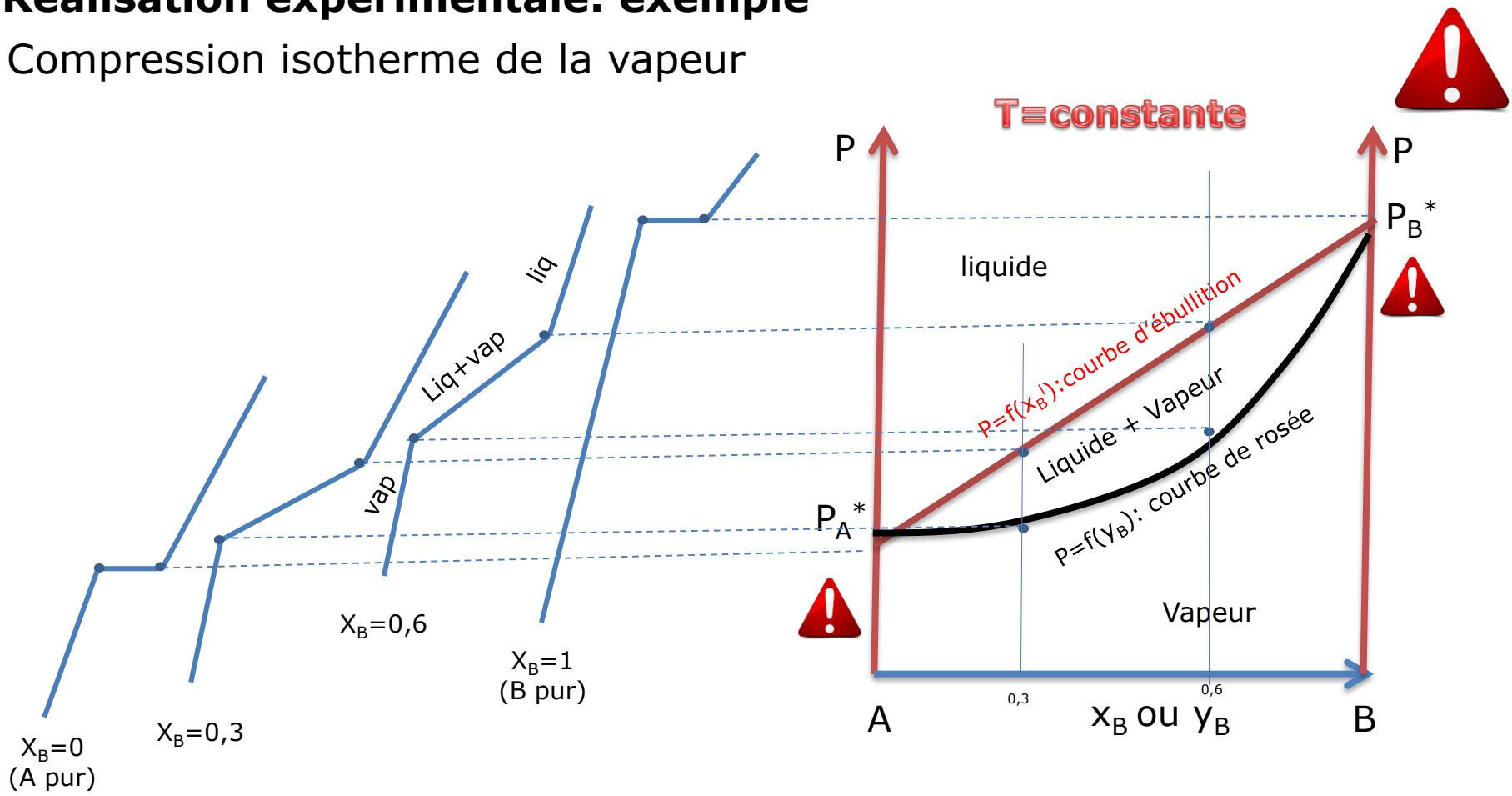
Compression du liquide

$X_B = X_B^l$



Réalisation expérimentale: exemple

Compression isotherme de la vapeur



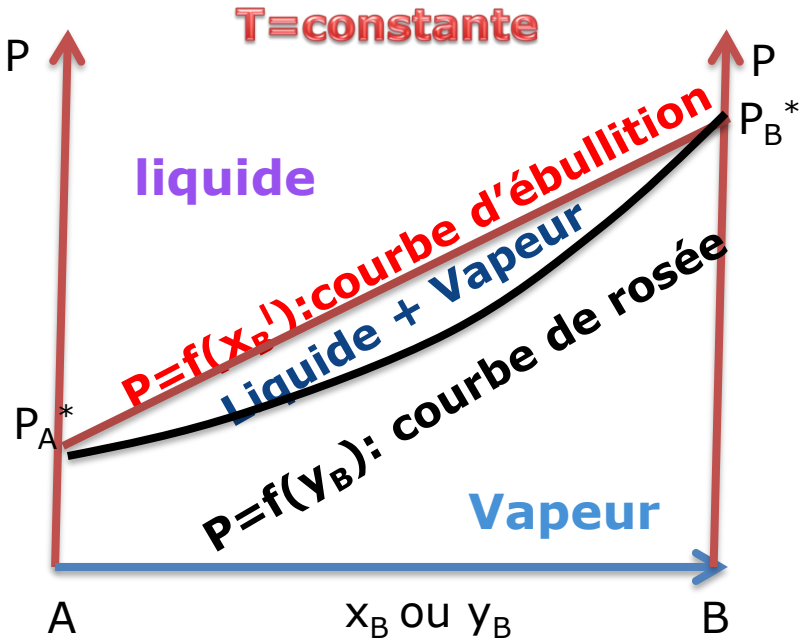
Indexation d'un diagramme isotherme:

Les deux courbes définissent trois domaines dans le plan p-x_B

***partie supérieure: phase liquide homogène**
Pour P > f(x_B^l):courbe d'ébullition: seule la phase liquide existe (φ=1; v=2)

*partie inférieure: phase vapeur homogène partie inférieure: phase vapeur homogène **Pour P < f(y_B): courbe de rosée** : seule la phase vapeur existe (φ=1; v=2)

*** partie comprise entre les deux courbes: 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément**
Pour f(x_B^l) ≤ P ≤ f(y_B): les phases liquide et vapeur sont en équilibre (φ=2; v=1)



P_A^* et P_B^* correspondent aux pression de vapeur saturantes des corps purs liquides A et B, à la température T.

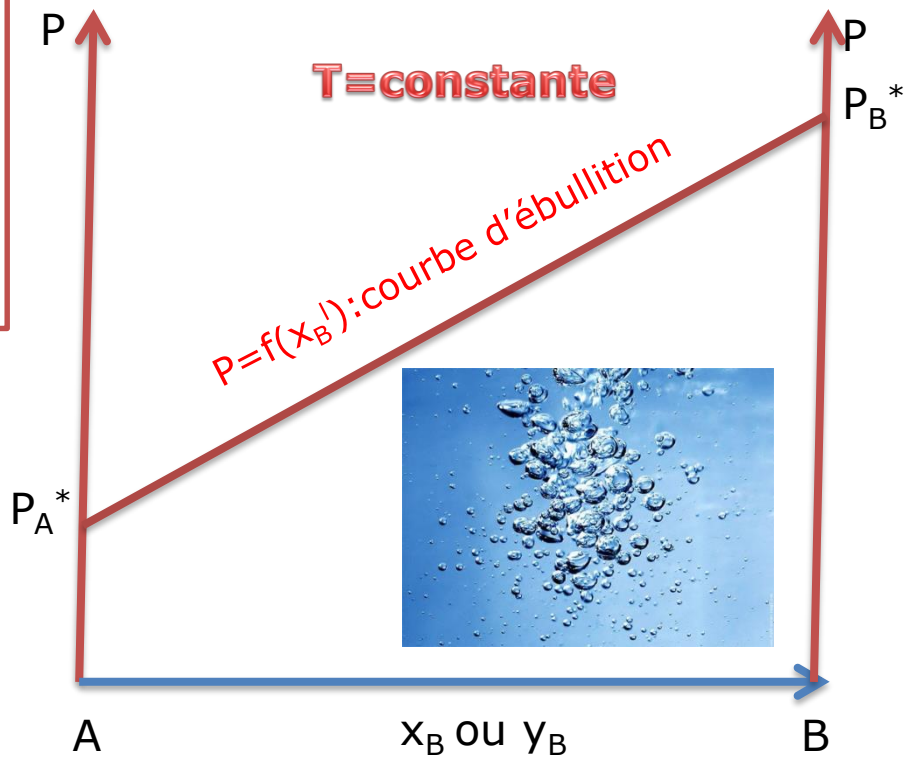
(Si $P_A^* < P_B^*$ alors B est plus volatil que A et B aura une température d'ébullition plus faible que A: $T_A^* > T_B^*$)

Établissement de l' équation de la courbe d'ébullition $p=f(x_B^l)$

Loi de Raoult

A une température donnée, la pression partielle P_A d'un constituant A dans la phase vapeur est proportionnelle à sa fraction molaire x_A et sa pression de vapeur saturante P_A^*.

$$P_A = x_A . P_A^*$$



A et B suivent la loi de Raoult :

$P_A = x_A . P_A^*$ et $P_B = x_B . P_B^*$

P_A^* et P_B^*étant les pressions de vapeur saturante de A et de B à la même température).

On en déduit la pression totale :

$$P = P_A + P_B = x_A . P_A^* + x_B . P_B^* = (1 - x_B) . P_A^* + x_B . P_B^*$$

$P = P_A^* + (P_B^* - P_A^*) . x_B$ **: il s'agit d'une droite**

Établissement de l'équation de la courbe de rosée p=f(y_B)

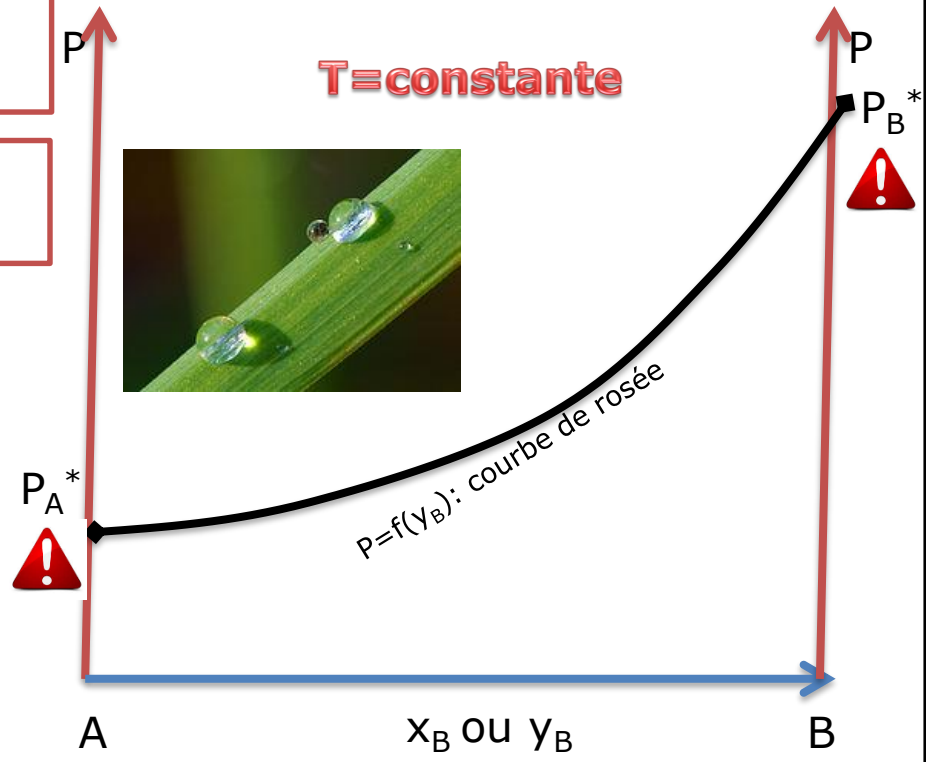
Loi de Dalton

$$P_i = y_i . P$$

(P : pression totale; y_i: fraction molaire du gaz i)

Loi de Raoult

$$P_A = x_A . P_A^*$$



A et B suivent la loi de Dalton :

$P_A = y_A . P = (1 - y_B) . P$

et $P_B = y_B . P$

$$P = \frac{P_B}{y_B}$$

A et B suivent la loi de Raoult :

$$P_A = x_A . P_A^* = (1 - x_B) . P_A^*$$

et

$$P_B = x_B . P_B^*$$

$$P = P_A^* + (P_B^* - P_A^*) . x_B \rightarrow x_B = \frac{P - P_A^*}{P_B^* - P_A^*}$$

$$P = \frac{P_A^* . P_B^*}{P_B^* + y_B . (P_A^* - P_B^*)}$$

Si y_B=0 alors $P = P_A^*$

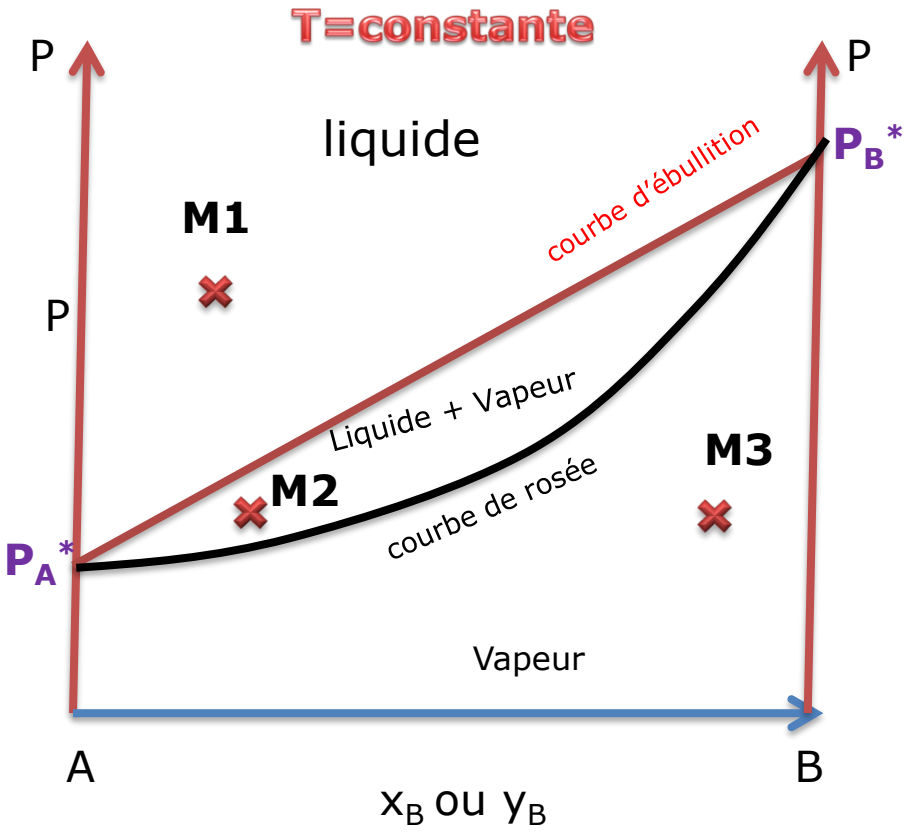
Si y_B=1 alors $P = P_B^*$

il s'agit d'une partie d'hyperbole.

Exploitation du digramme : Identification de la nature et du nombre des phases d'un système binaire

Connaissant la composition et la pression d'un mélange, on peut facilement déterminer le nombre et la nature des phases qui le composent.

Le point représentatif du système M1 est placé dans un domaine monophasé liquide: dans ces conditions le mélange M1 est constitué d'une seule phase liquide.
De même M3 est formé d'une seule phase vapeur.
Par contre le système M2 est formé de deux phases : phase liquide + phase gaz.



Exploitation du digramme :
Détermination de la composition d'un système binaire biphasé (Règle de l'horizontale)

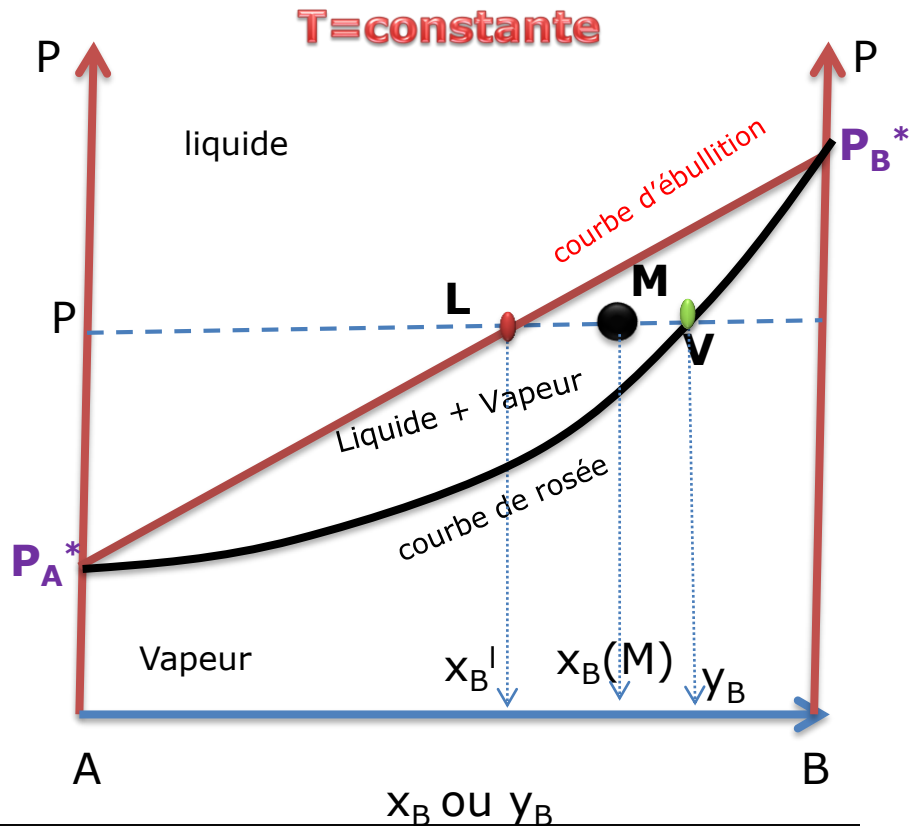
Dans un diagramme isotherme et dans un domaine diphasé, la composition de la phase liquide et celle de la phase vapeur sont déterminées par les abscisses des points d'intersection de l'horizontale isobare avec les courbes d'ébullition et de rosée.

On considère un mélange M de composition X_B et porté à une pression P. Son point représentatif est schématisé par le point M dans le diagramme.
À partir de ce diagramme on constate que le systéme est biphasé (contient 2 phases)

l'horizontale isobare (P) coupe la courbe de rosée en un point V et la courbe d'ébullition en un point L.

Le point L indique la composition de la phase liquide (x_B^l)

Le point V indique la composition de la phase vapeur (y_B)



Exploitation du digramme :

Détermination des quantités de matière en équilibre; théorème des moments chimiques

Les quantités de liquide et de vapeur en équilibre peuvent être déterminées à partir d'un diagramme binaire.

On considère un mélange M de composition $X_B(M)$ et porté à une pression P. Son point représentatif est schématisé par le point M dans le diagramme.
À partir de ce diagramme on constate que le système est biphasé (contient 2 phases)

l'horizontale isobare (P) coupe la courbe de rosée en un point V et la courbe d'ébullition en un point L.

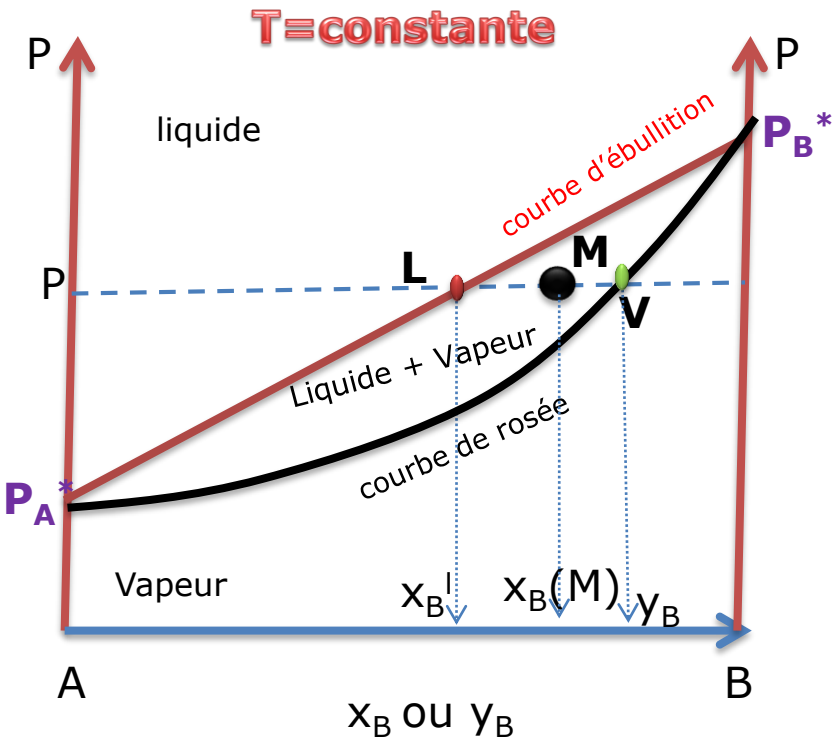
Le point L indique la composition de la phase liquide (x_B^{liq})

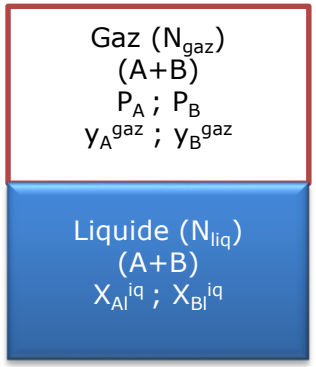
Le point V indique la composition de la phase vapeur (y_B^{gaz})

La phase liquide (A+B) contient N_{liq} moles

La phase gaz (A+B) contient N_{gaz} moles

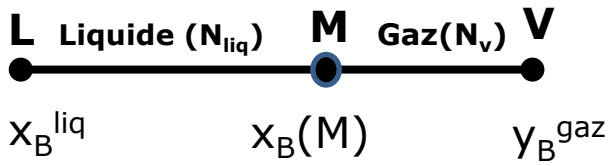
Les quantités de matière de chaque phase (N_{liq} et N_{gaz}) peuvent être déterminées par la règle des moments chimiques :





$$\overline{LM} * N_{liq} = \overline{MV} * N_{gaz}$$

$$N_{total} = N_{liq} + N_{gaz}$$





théorème des moments chimiques (démonstration)



En M : le système est le système est diphasé : qu'elle est sa composition ???

D'une part, le système étant fermé: le nombre de moles totale (N_{total}) est conservé : c'est la somme du nombre des moles de liquide (n_{Liq}) et celui de vapeur (n_{gaz})

$$N_{total} = N_A + N_B = N_{liq} + N_{gaz}$$

D'autres part, les quantité de B dans les deux phases s'exprime en fonction de n_{Liq}, de n_{gaz} et de la composition globale du système:

$$x_B = \frac{N_B}{N_{total}} = \frac{N_B}{N_A + N_B} = \frac{N_B}{N_{liq} + N_{gaz}} \qquad N(B) = N_{liq}(B) + N_{gaz}(B)$$

$N(B) = x_B(M).\ N_{total} = x_B(M).(N_{Liq}+N_{gaz})$

$N(B) = N_{Liq}(B)+N_{gaz}(B)$

$N_{Liq}(B) = x_B(liq).\ N_{Liq}$

$N_{gaz}(B) = y_B(gaz).\ N_{gaz}$

$N(B) = x_B(M).N_{Liq} + x_B(M).N_{gaz}$

$N(B) = x_B(liq).\ N_{Liq} + y_B(gaz).\ N_{gaz}$

L Liquide (N_{liq}) **M** Gaz(N_v) **V**

x_B^{liq} $x_B(M)$ y_B^{gaz}

$(x_B(M)-x_B(Liq)).N_{Liq} = (y_B(gaz)-x_B(M)).N_{gaz}$

$$\overline{LM} * N_{liq} = \overline{MV} * N_{gaz}$$

a- Cas d'une solution liquide idéale

théorème des moments chimiques (énoncé)

La règle des moments permet, à toute température intermédiaire de déterminer les quantités respectives de liquide et de vapeur en équilibre:

$$\left(x_B(M) - x_B^{liq}\right) * N_{liq} = \left(y_B^{gaz} - x_B(M)\right) * N_{gaz}$$

$$\overline{LM} * N_{liq} = \overline{MV} * N_{gaz}$$

$$N_{total} = N_{liq} + N_{gaz}$$

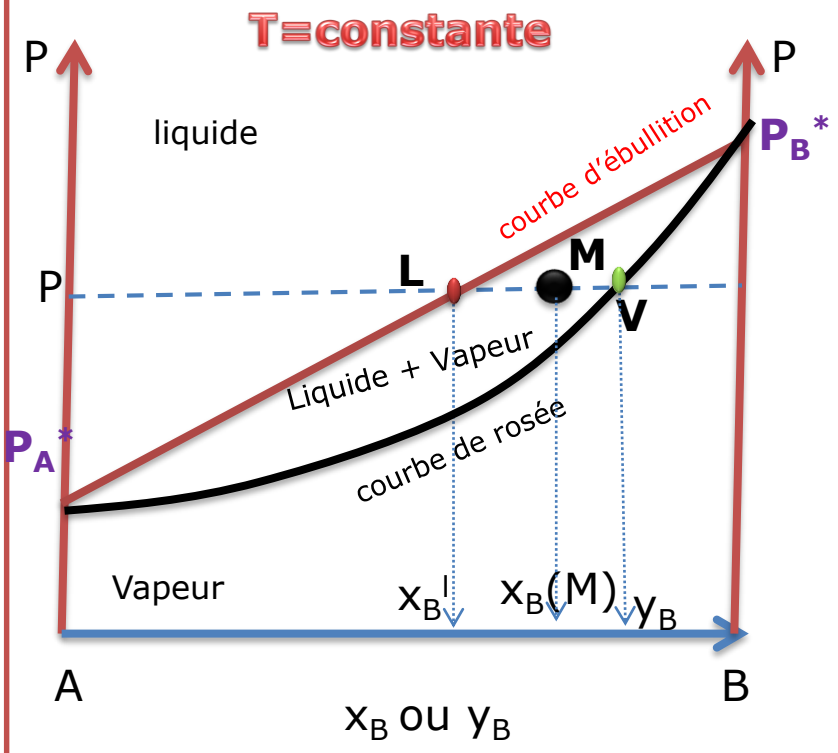
Avec :

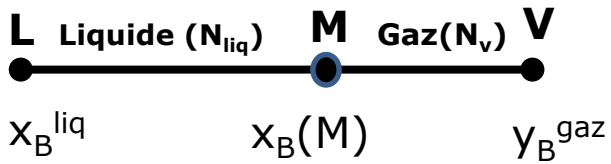
N_{liq} **et** N_{gaz} **: quantité de matières respectives dans la phase liquide et la phase vapeur d'un mélange liquide-vapeur.**

$x_B(M)$**:Fraction molaire initiale du composé B**

x_B^{liq} **:Fraction molaire du composé B dans le liquide**

y_B^{gaz} **:Fraction molaire du composé B dans la vapeur**





Remarque : si l'on dispose d'un **diagramme utilisant les fractions massiques**, la relation **reste exploitable** en substituant les quantités de matière par les masses des phases en présence.

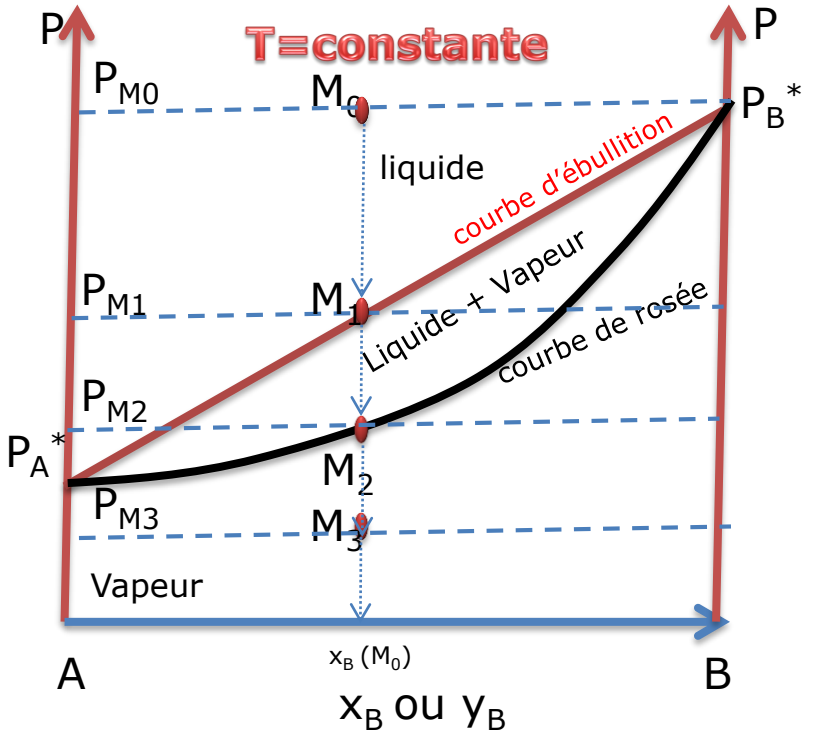
Exploitation du digramme :

Étude de la décompression isotherme d'une solution binaire liquide

On considère, à la température T constante, un mélange idéale de constituants A et B totalement miscible en phase liquide. Soit M_0 le point représentatif de ce système dans le diagramme.

On réalise une **détente isotherme** pour ce système fermé.

Le système étant fermé donc sa composition globale est constante et le point représentatif se déplace verticalement en passant par M0.



- **En M_0 :** le système est entièrement liquide.

- **de M_0 à M_1:** le système reste monophasé et la composition du système n'évolue pas

- **En M_1 :** une première bulle de vapeur apparait: le liquide commence à bouillir.

- **de M_1 à M_2:** le système est diphasé et la composition du système évolue. La phase vapeur augmente en détriment de la phase liquide. Elle s'enrichie du composé le moins volatil (A dans ce cas)

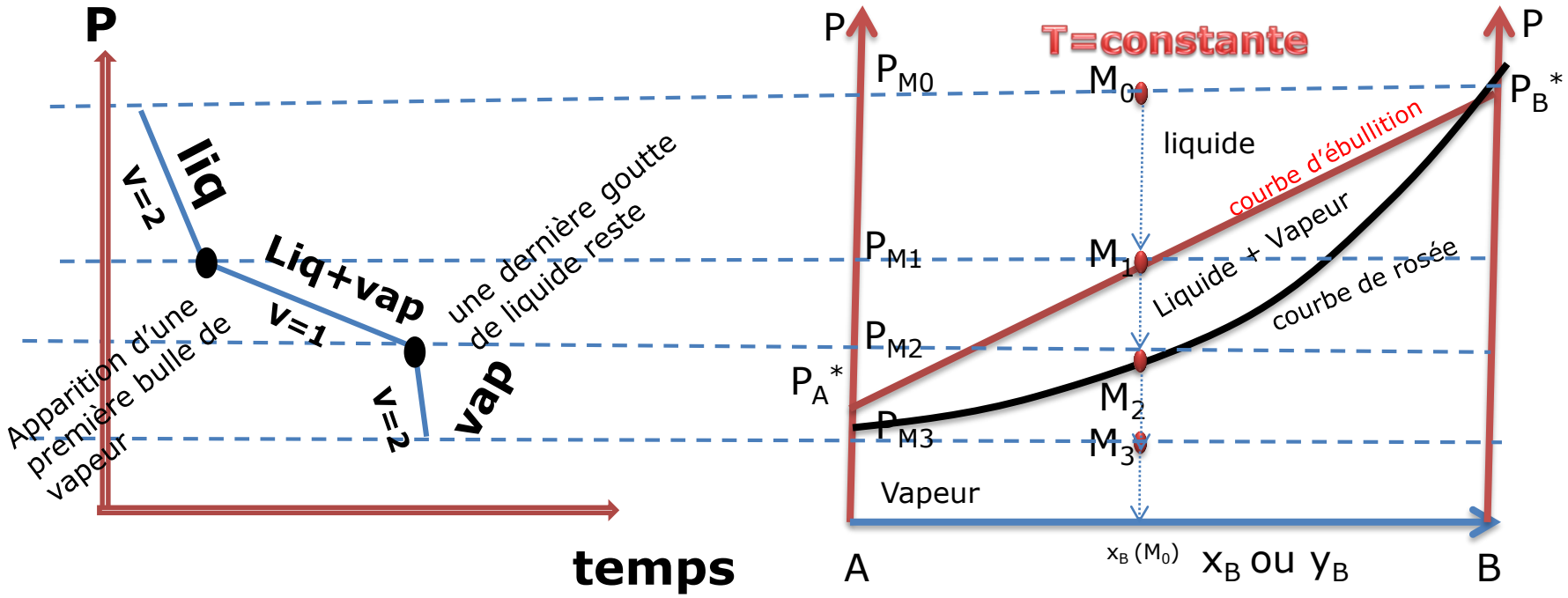
- **En M_2 :** une dernière goutte de liquide reste,

- **de M_2 à M_3:** le système est monophasé (vapeur) et la composition du système n'évolue plus. La phase vapeur a la même composition que la phase liquide initiale.

Exploitation du digramme :

Construction de l'allure des courbes p=f(temps) de la décompression isotherme d'une solution binaire liquide

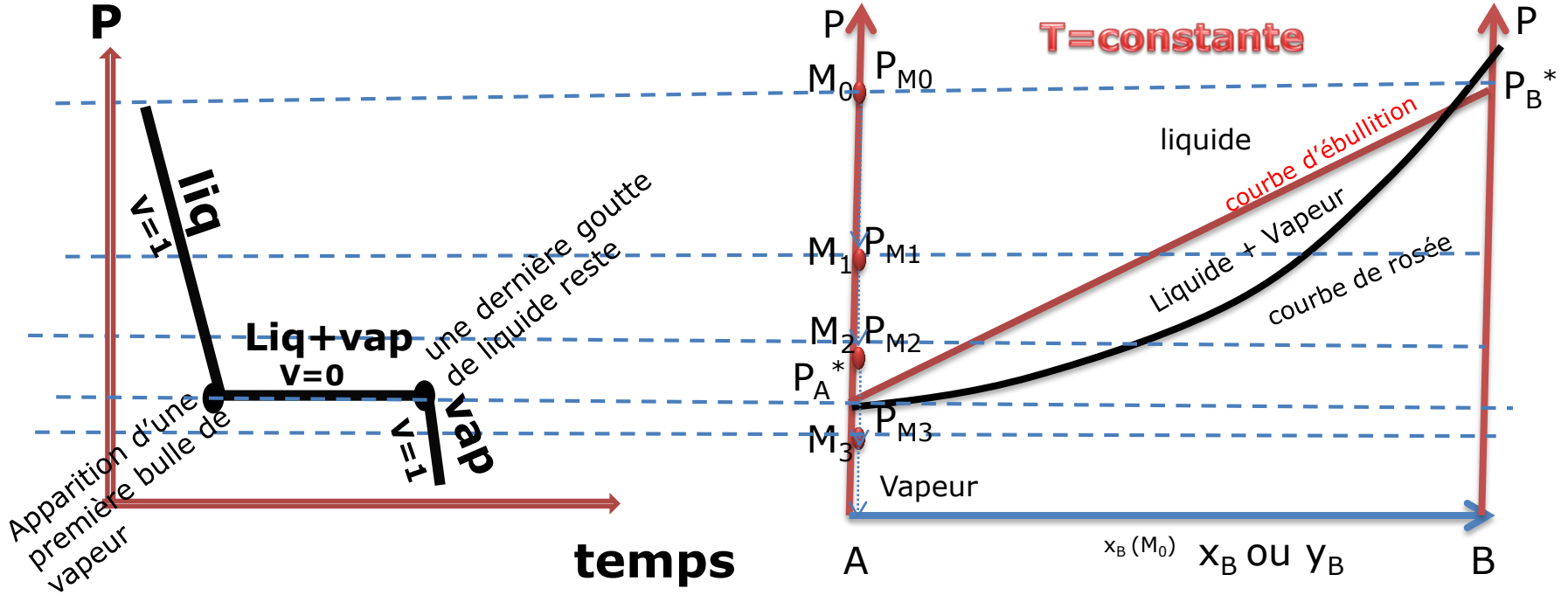
Un diagramme isotherme permet aussi de tracer l'allure de la courbe de la variation de la pression d'un système au cours du temps lors de sa décompression (ou aussi compression) isotherme.
Le changement de pente des segments correspond à un changement de la vitesse de la variation de la pression au cours du temps. Ceci indique une modification de la composition de la solution et plus précisément la nature et le nombre des phases en présence. En effet la vitesse de décompression d'un liquide n'est pas la même que celle d'un gaz par exemple.
L'apparition ou disparition d'une phase peut se traduire par une variation de la pente du segment de la courbe p=f(temps). Ce phénomène est traduit aussi par une variation de la variance du système.



Exploitation du digramme :

Construction de l'allure des courbes p=f(temps) de la décompression isotherme d'un corps pur (A par exemple)

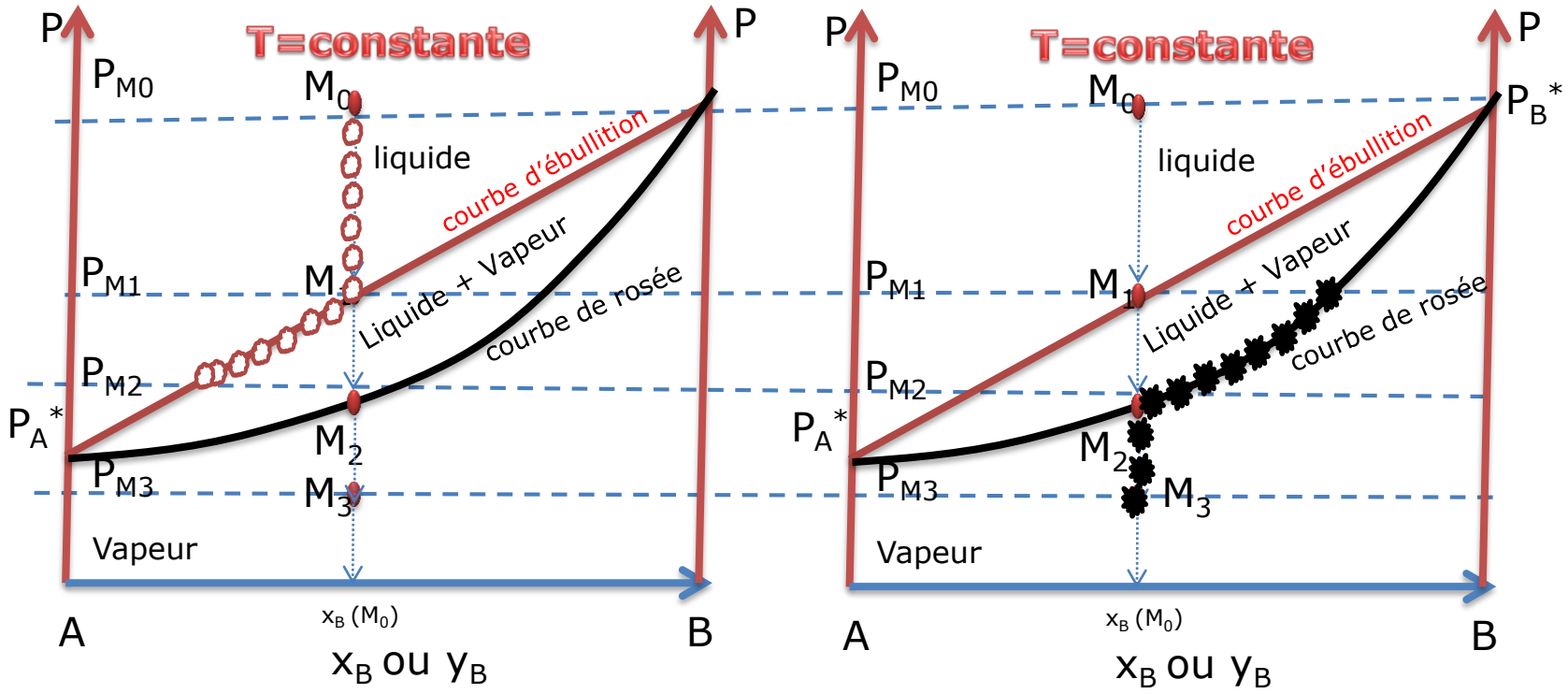
Un diagramme isotherme permet aussi de tracer l'allure de la courbe de la variation de la pression d'un système au cours du temps lors de sa décompression (ou aussi compression) isotherme d'un corps pur.
On étudie par exemple la détente du corps pur A : $X_A=1$ et $X_B=0$. la pression du système varie de P_{M0} à P_{M3}
La variance d'un système contenant un corps pur est $v=1+1-0-0-\varphi=2-\varphi$.
D'après le diagramme le système est composé d'une seule phase liquide entre P_{M0} et P_A^* (v=1). À cette pression particulière (intersection de la courbe d'ébullition et de rosée), le système est biphasé et correspond à un équilibre liquide vapeur. Sa variance est donc nulle. Ainsi le corps pur subit un changement de phase à pression et à température constante jusqu'à la disparition de l'une des deux phase. En dessous de la pression P_A^* tout le liquide disparait et on aura une seule phase vapeur (v=1).



Exploitation du digramme :

Chemin suivi du point représentatif d'une phase lors de la détente (décompression) isotherme d'une solution binaire liquide

Au cours d'un processus de décompression isotherme d'un liquide (ou compression d'un gaz) la composition des phases changent. Le chemin suivi par la composition d'une phase peut être déterminé par un diagramme isotherme.



Le chemin suivi par le point représentatif de la composition de **la phase liquide**

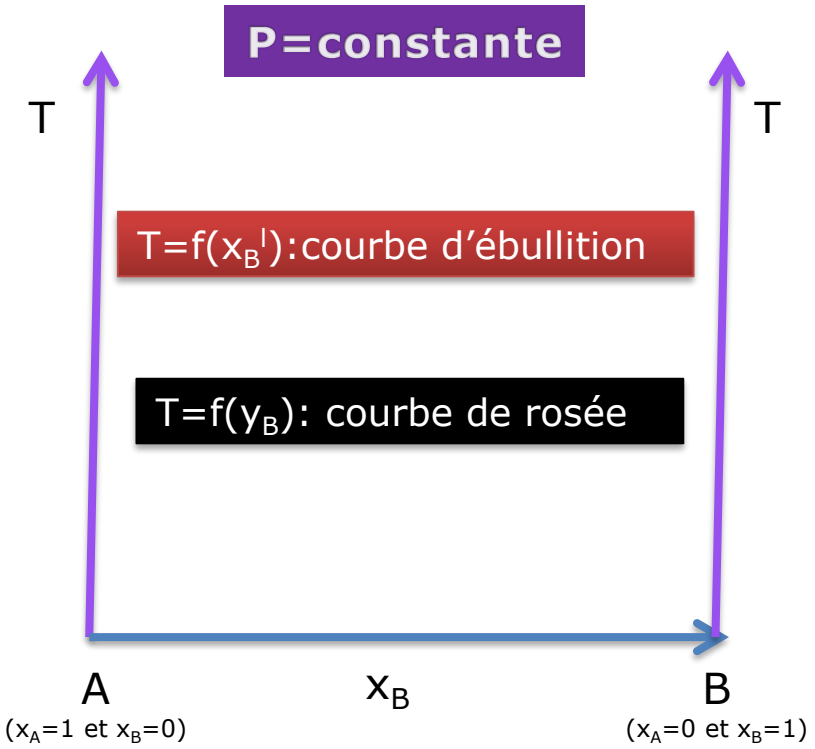
Le chemin suivi par le point représentatif de la composition de **la phase gaz**

Diagramme isobare

Étude expérimentale:

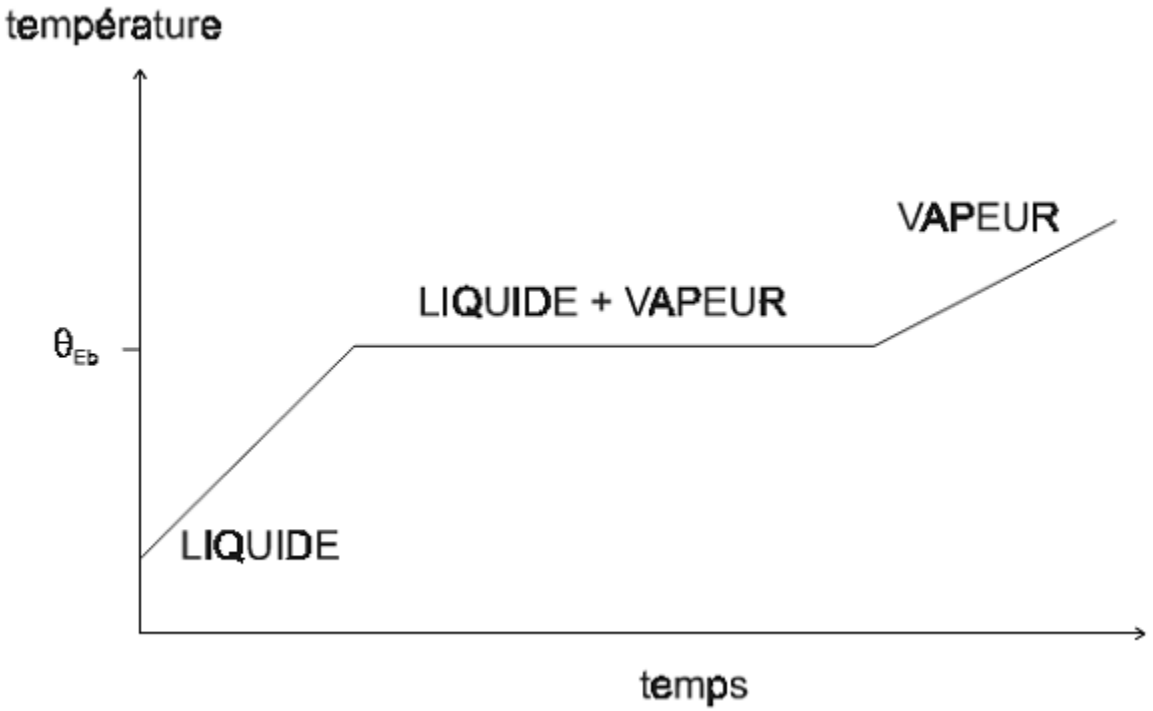
Dans l'étude des mélanges binaires liquides donnant lieu aux équilibres liquide – vapeur, l'opérateur peut imposer la pression , il mesure ensuite à l'aide d'un thermomètre la température T du système pour diverses composition globale x_B de celui-ci.

Généralement on utilise **les courbes d'analyses thermique** pour le tracé de ces diagrammes isobare.



Courbe d'analyse thermique d'un corps pur (pression constante)

Si on chauffe de l'eau liquide (par exemple) à pression constante, la courbe d'analyse thermique montre un palier une fois que la température d'ébullition du corps pur $T_{éb}$ est atteinte.
L'ébullition s'effectue donc à une température de changement d'état constante sous la pression considérée. La température n'augmente ensuite que lorsque toute l'eau liquide s'est transformée en vapeur.

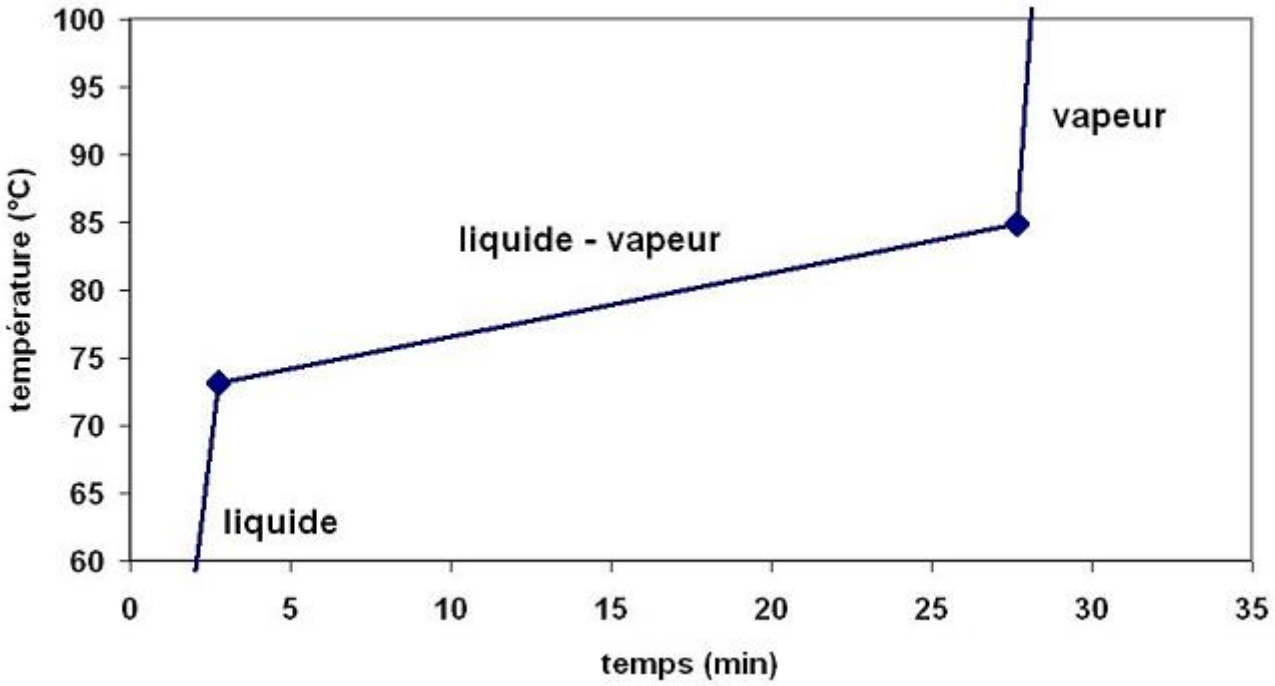


Courbe d'analyse thermique d'un mélange binaire A- B (pression constante)

Le chauffage à pression constante d'un mélange binaire A- B liquide conduit à l'apparition de la première vapeur pour une température dite d'ébullition commençante. Cette température ne reste pas constante : l'ébullition se poursuit à des températures croissantes. Deux phases en équilibre coexistent alors : une phase liquide et une phase vapeur.

A la disparition de la dernière goutte de liquide, la température continue d'augmenter mais avec une pente différente, correspondant au chauffage d'une seule phase vapeur.

On en conclut que contrairement à un corps pur, l'ébullition ne s'effectue pas à une température fixe mais dans un intervalle de température.



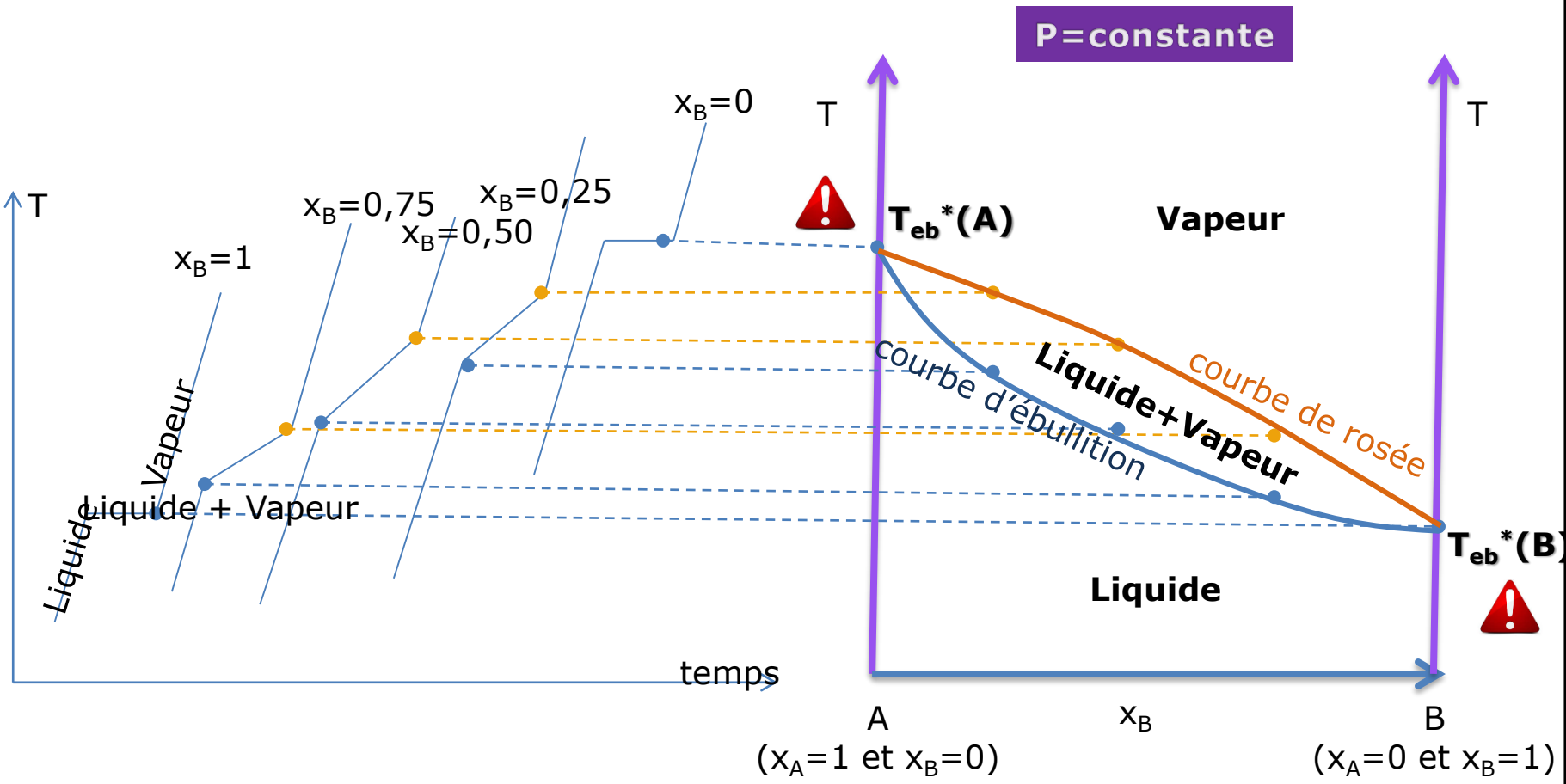
a- Cas d'une solution liquide idéale

Tracé d'un diagramme binaire isobare

Le diagramme isobare peut être construit en utilisant les courbes d'analyse thermique isobare de solution de différentes composition.

Deux courbes sont tracées en reliant les points correspondant à des compositions différentes :

- **Courbe des températures d'ébullition commençante (courbe inférieure)**
- **courbe des températures de fin d'ébullition (courbe supérieure)**



a- Cas d'une solution liquide idéale

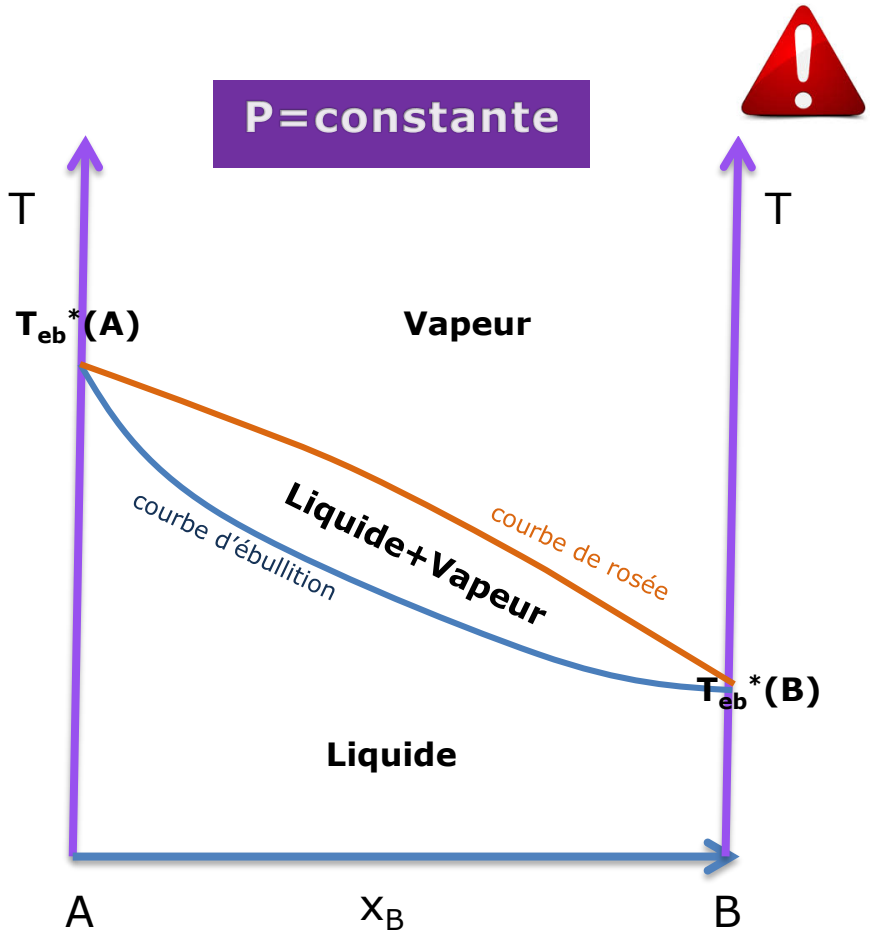
Allure:

Trois zones peuvent être distinguées :

– partie supérieure : phase vapeur homogène
– partie comprise entre les deux courbes : 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément
– partie inférieure : phase liquide homogène.

La courbe inférieure se nomme la **courbe d'ébullition** **et la courbe supérieure se nomme la courbe de rosée.**

Le composé le plus volatil est celui qui a la température d'ébullition la plus basse.



Remarque:
Changement de position des courbes de rosée et d'ébullition entre le diagramme isotherme et le diagramme isobare

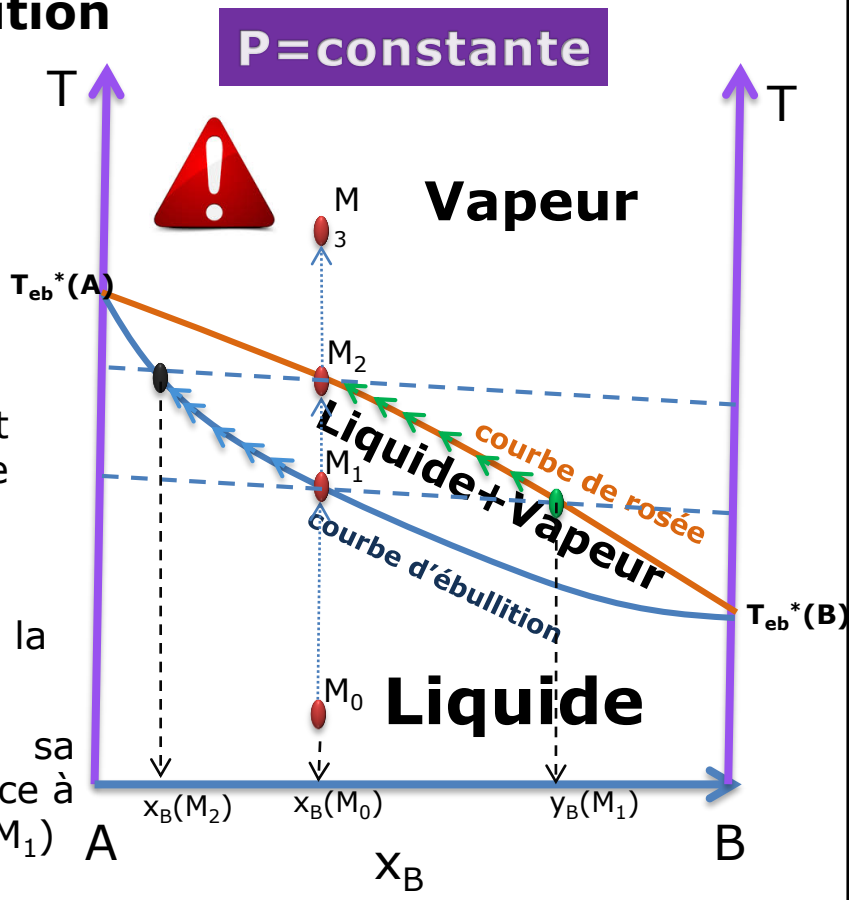
Diagramme isobare

Étude du chauffage isobare d'une solution binaire liquide

On considère, à la pression P constante, un mélange idéale de constituants A et B totalement miscible en phase liquide. Soit M_0 le point représentatif de ce système dans le diagramme.

On réalise **un chauffage isobare** pour ce système fermé.

Le système étant fermé donc sa composition globale est constante et le point représentatif se déplace verticalement en passant par M_0.



En M_0 : le système est entièrement liquide.

de M_0 à M_1: le système reste monophasé et la composition du système n'évolue pas

En M_1 : une première bulle de vapeur apparait, sa composition est donnée par $y_B(M_1)$: le liquide commence à bouillir (sa composition étant donnée par l'abscisse de M_1)

de M_1 à M_2: le système est diphasé et la composition du système évolue. La phase vapeur augmente en détriment de la phase liquide. Elle s'enrichie du composé le moins volatil (A dans ce cas)

En M_2 : une dernière goutte de liquide reste, sa composition est donnée par $x_B^l(M_2)$.

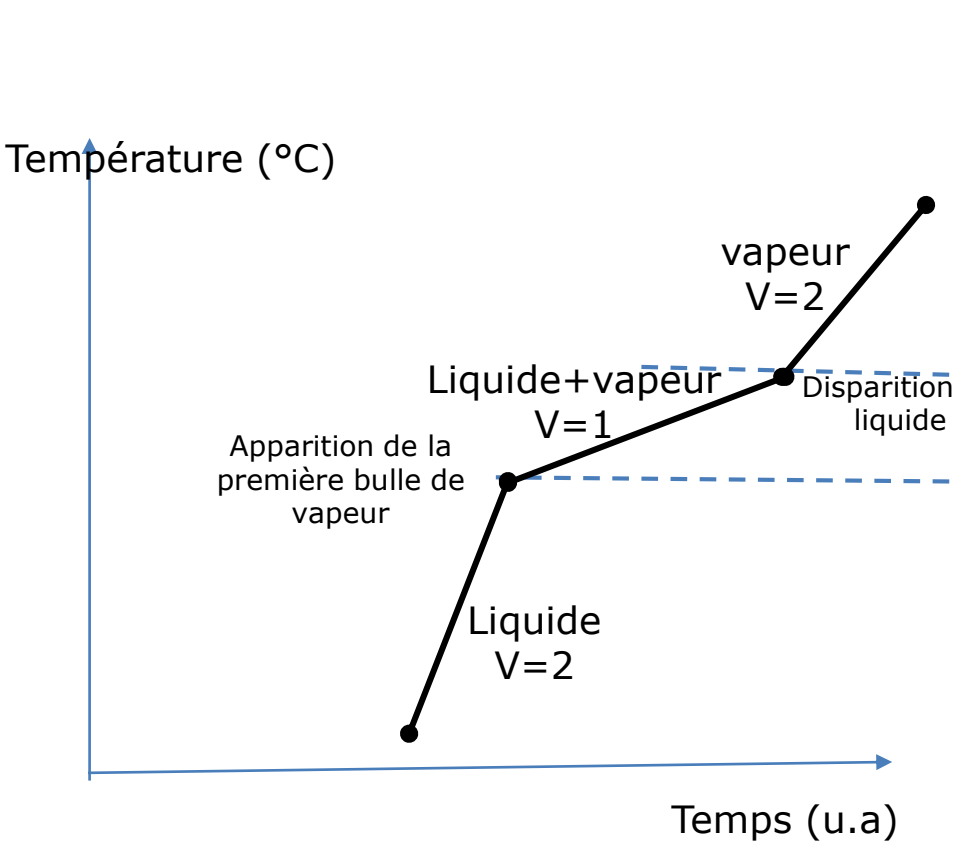
de M_2 à M_3: le système est monophasé (vapeur) et la composition du système n'évolue plus. La phase vapeur a la même composition que la phase liquide initiale.

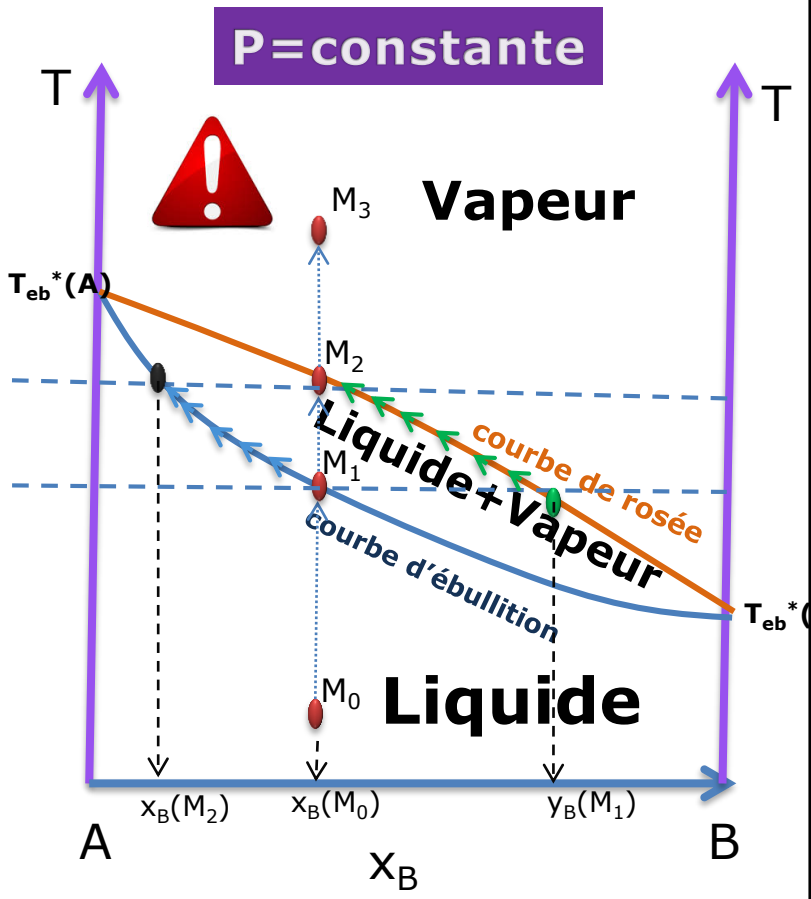
a- Cas d'une solution liquide idéale

Exploitation du diagramme :Allure de la courbe de chauffage isobare d'une solution binaire liquide en fonction du temps

On considère, à la pression P constante, un mélange idéale de constituants A et B totalement miscible en phase liquide. Soit M_0 le point représentatif de ce système dans le diagramme.

On réalise **un chauffage isobare** pour ce système fermé.



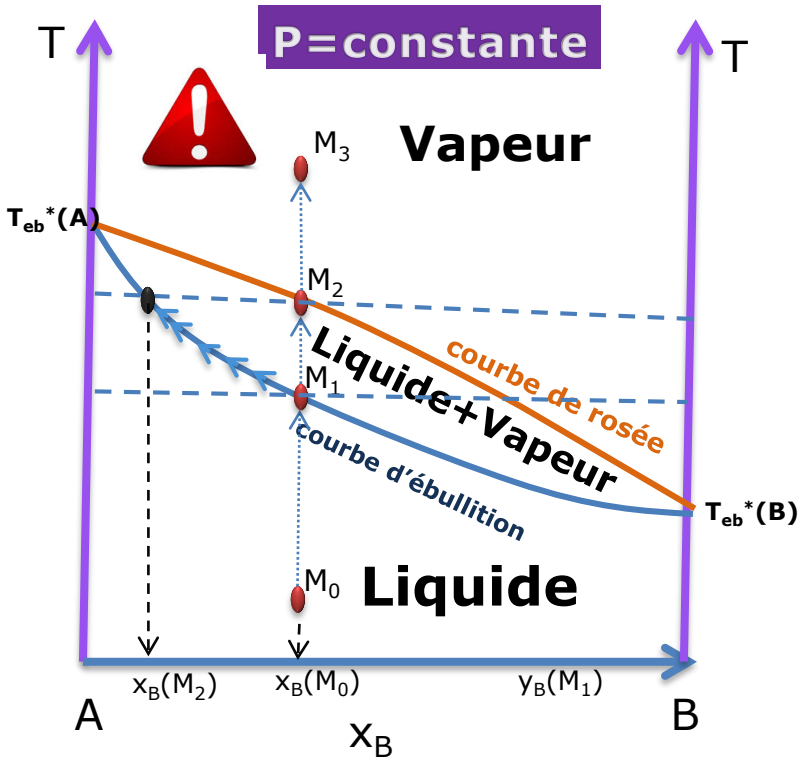


a- Cas d'une solution liquide idéale

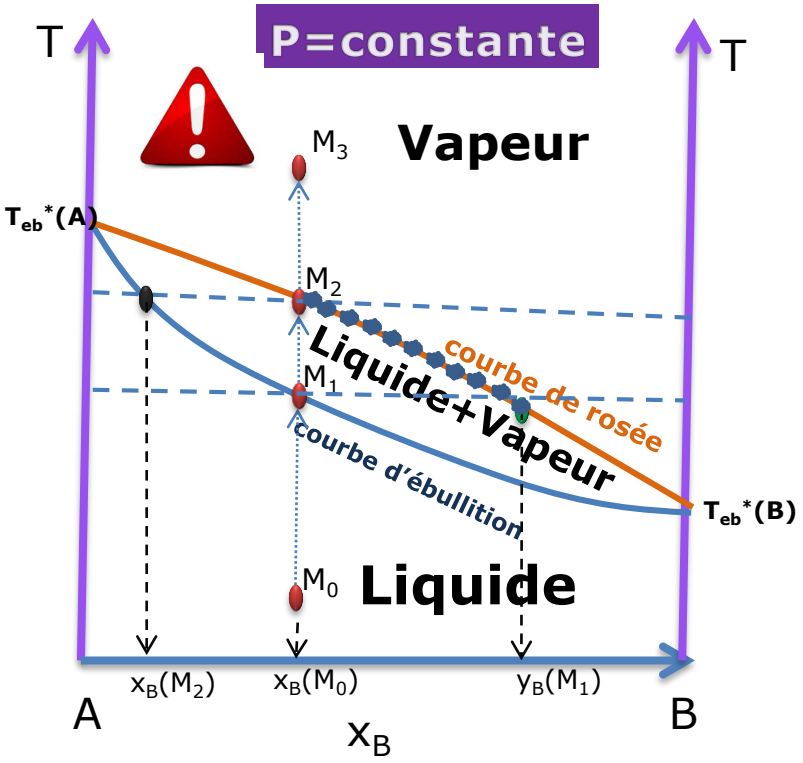
Exploitation du digramme : Chemin suivi du point représentatif d'une phase lors de chauffage isobare d'une solution binaire liquide en fonction du temps

On considère, à la pression P constante, un mélange idéale de constituants A et B totalement miscible en phase liquide. Soit M_0 le point représentatif de ce système dans le diagramme.

On réalise **un chauffage isobare** pour ce système fermé.



Le chemin suivi par le point représentatif de la composition de **la phase liquide**



Le chemin suivi par le point représentatif de la composition de **la phase gaz**

a- Cas d'une solution liquide idéale

Quantités de matière en équilibre; théorème des moments chimiques

La règle des moments permet, à toute température intermédiaire de déterminer les quantités respectives de liquide et de vapeur en équilibre:

$$\frac{n_V}{n_L} = \frac{x_B(0) - x_B(L)}{y_B(V) - x_B(0)}$$

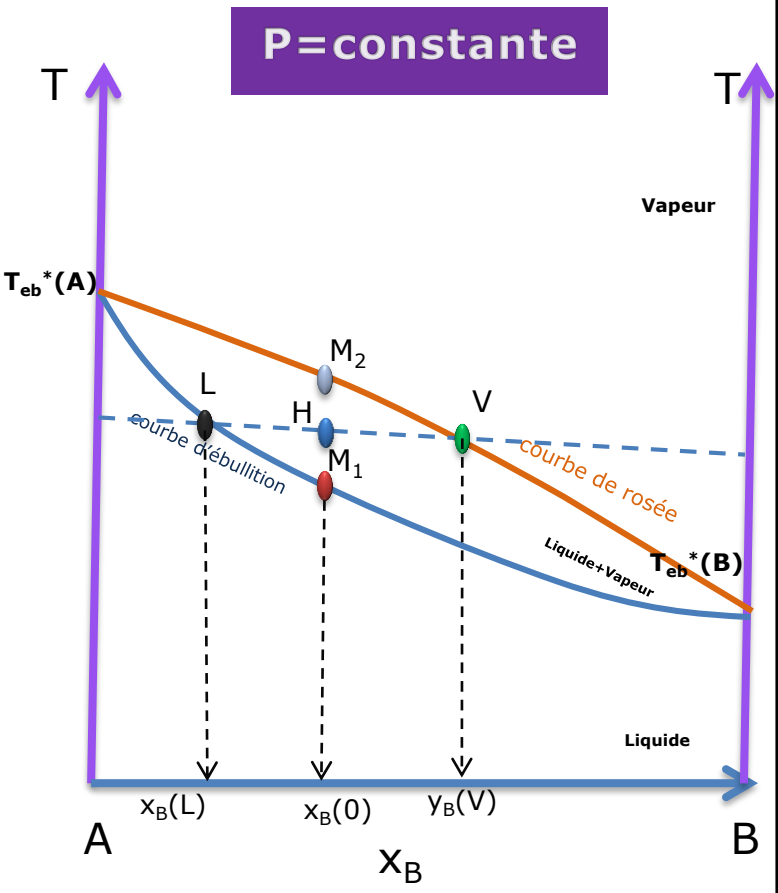
Avec :

n_V **et** n_L **: quantité de matières respectives dans la phase liquide et la phase vapeur d'un mélange liquide-vapeur.**

$x_B(0)$ **:Fraction molaire initiale du composé B**

$x_B(L)$ **:Fraction molaire du composé B dans le liquide**

$y_B(V)$ **:Fraction molaire du composé B dans la vapeur**



<u>Remarque :</u> si l'on dispose d'un **diagramme utilisant les fractions massiques**, la relation **reste exploitable** en substituant les quantités de matière par les masses des phases en présence.

Application

Application 1 **L'air liquide**

On refroidit de l'air sous la pression atmosphérique. L'air est un mélange binaire de dioxygène et de diazote tel que $y_{O_2} = 0{,}21$.

En s'aidant du diagramme isobare, répondre aux questions suivantes.

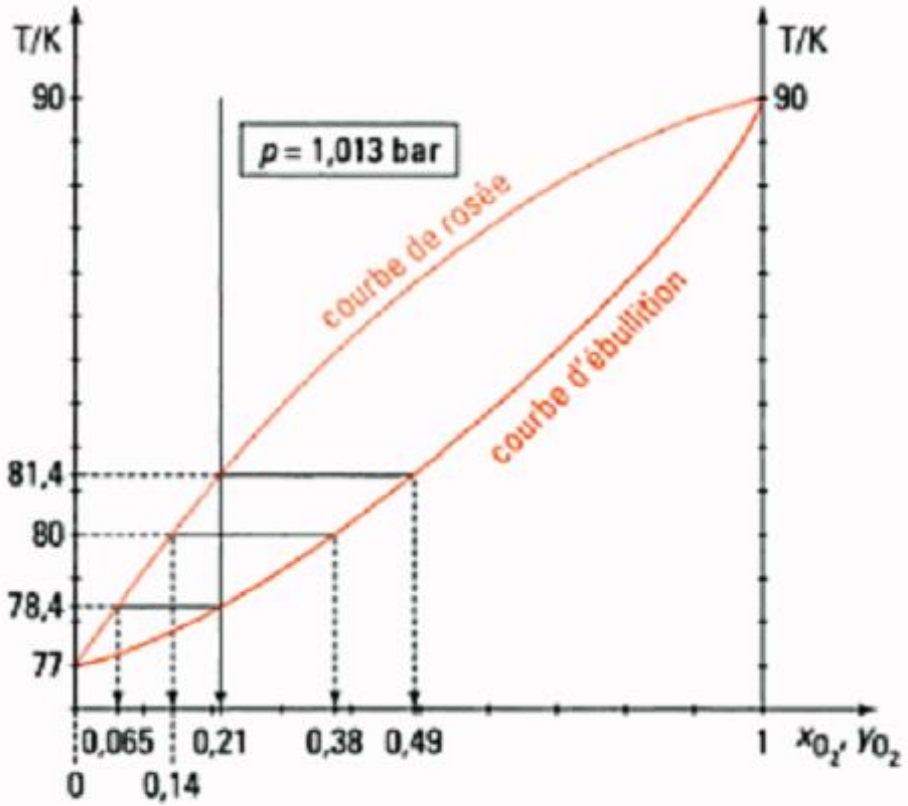
a) Quelle sera la température de liquéfaction commençante de l'air ?

b) Quelle sera la fraction molaire en dioxygène de la première goutte de liquide ?

c) À quelle température l'air est-il totalement liquéfié ?

Quelles sont alors les compositions du liquide et de la vapeur ?

d) On part de 1 000 moles d'air. Quelle est la composition du système à 80 K ?

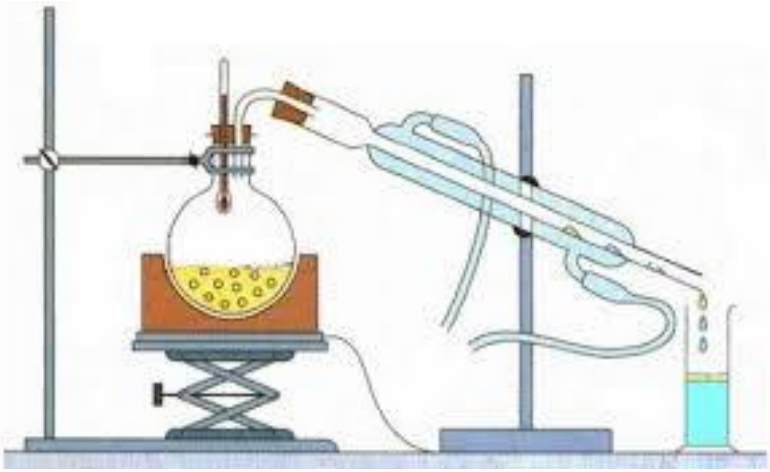


Application à la distillation simple

La distillation est une technique de séparation importante pour le chimiste organicien. Elle est également très utile en chimie minérale chaque fois que les constituants à séparer peuvent être transformés en composés volatils.

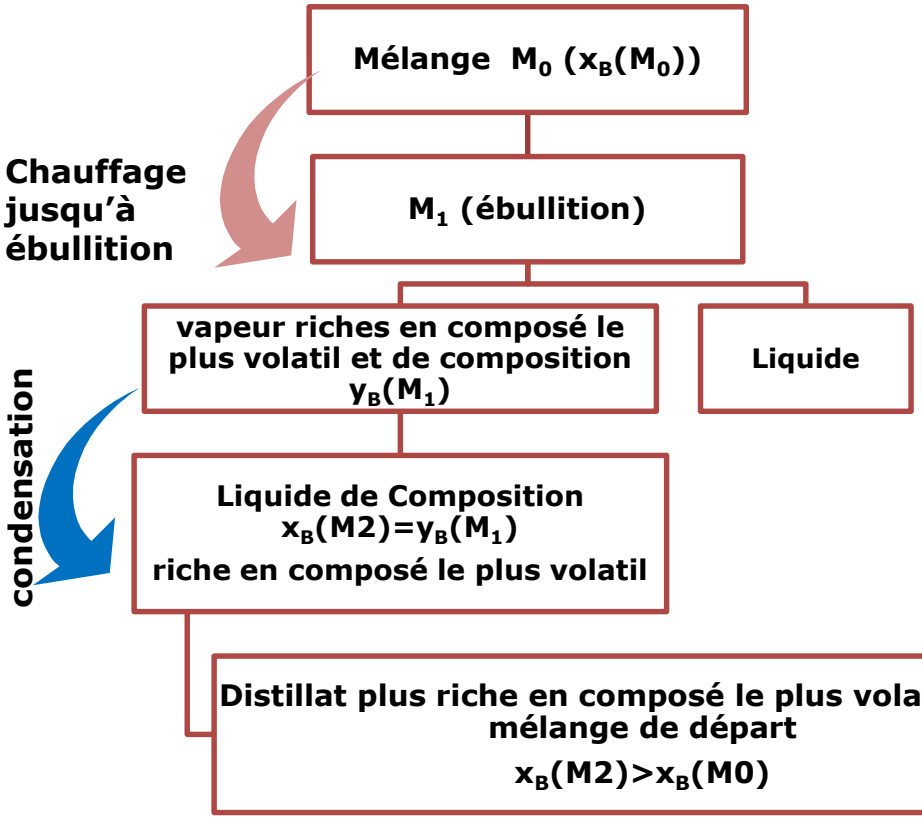
La technique de distillation est basée sur le principe élémentaire qui dit que dans un mélange, « c'est le composé le plus volatil qui s'évapore en premier ».

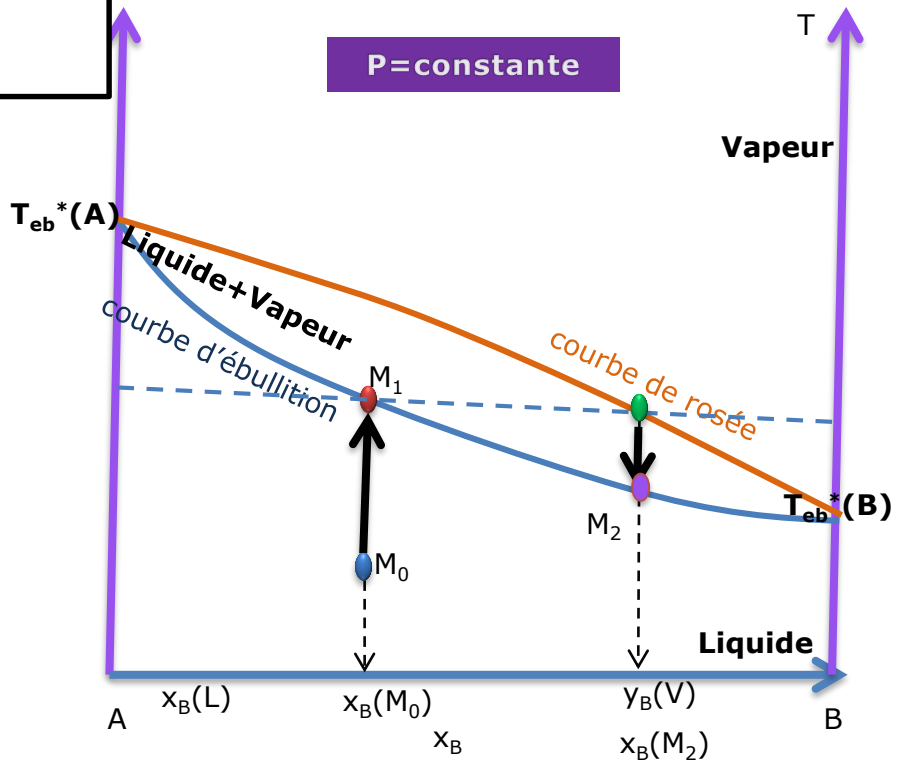
Elle se résume en deux actions :
-Chauffer un liquide impur ou un mélange de liquides pour les transformer en vapeurs par ébullition.
-Condenser ensuite les vapeurs par refroidissement et isoler les liquides purs.



Application à la distillation simple

But: séparation des deux constituants d'un mélange





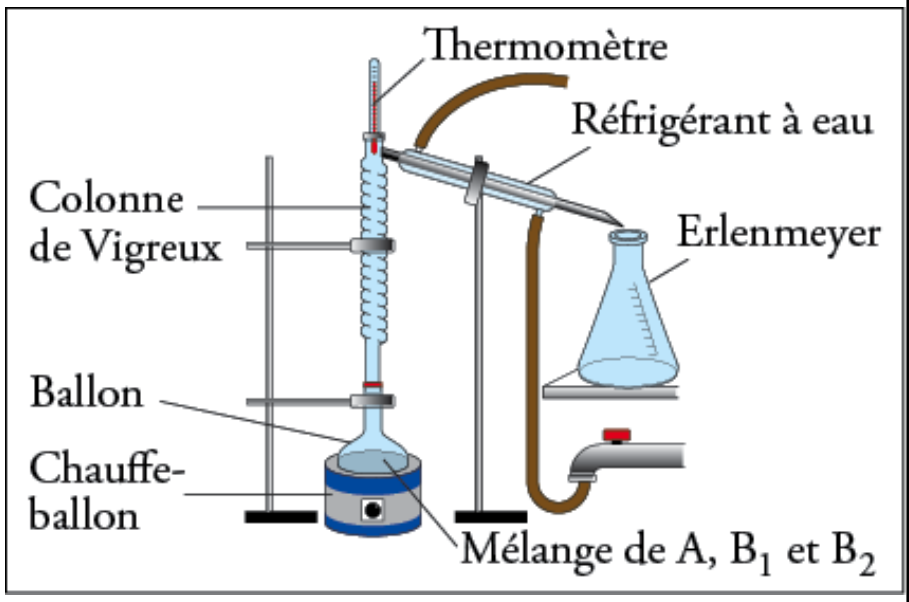
Généralement la séparation des deux des deux constituants n'est pas totale.

Solution : distillation fractionnée

Application à la distillation fractionnée

Une distillation fractionnée est une suite de distillations élémentaires dans un appareil unique appelé colonne à distiller, par exemple une colonne de Vigreux dans laquelle les pointes de verre favorisent les équilibres successifs liquide-vapeur.

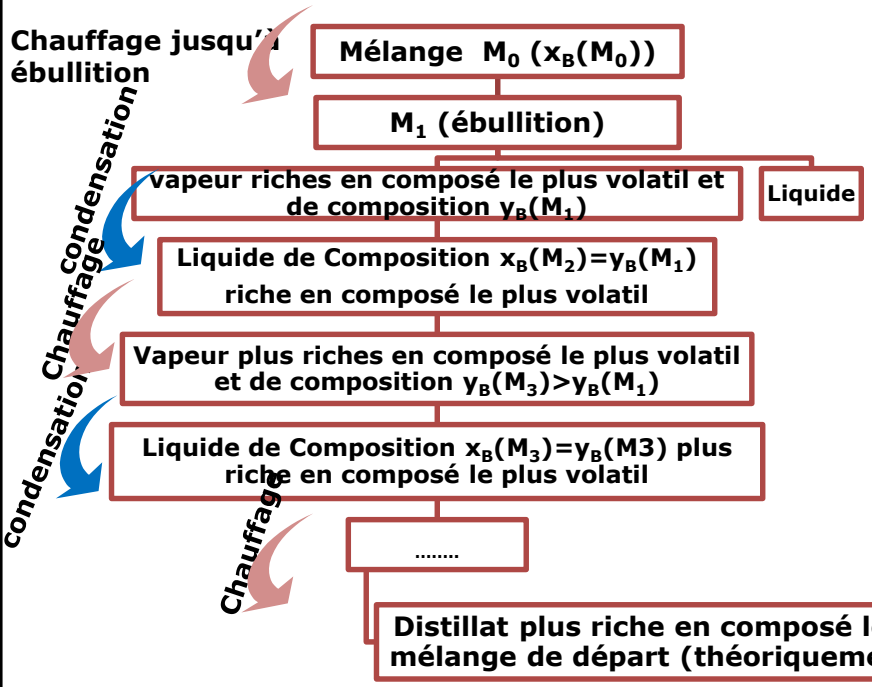
Le mélange à séparer est placé un ballon (bouilleur) surmonté d'une colonne de distillation (Vigreux par exemple).
En tête de colonne, on place un réfrigérant droit en position inclinée de façon à permettre l'écoulement des liquides qui se condensent vers une allonge de recette.

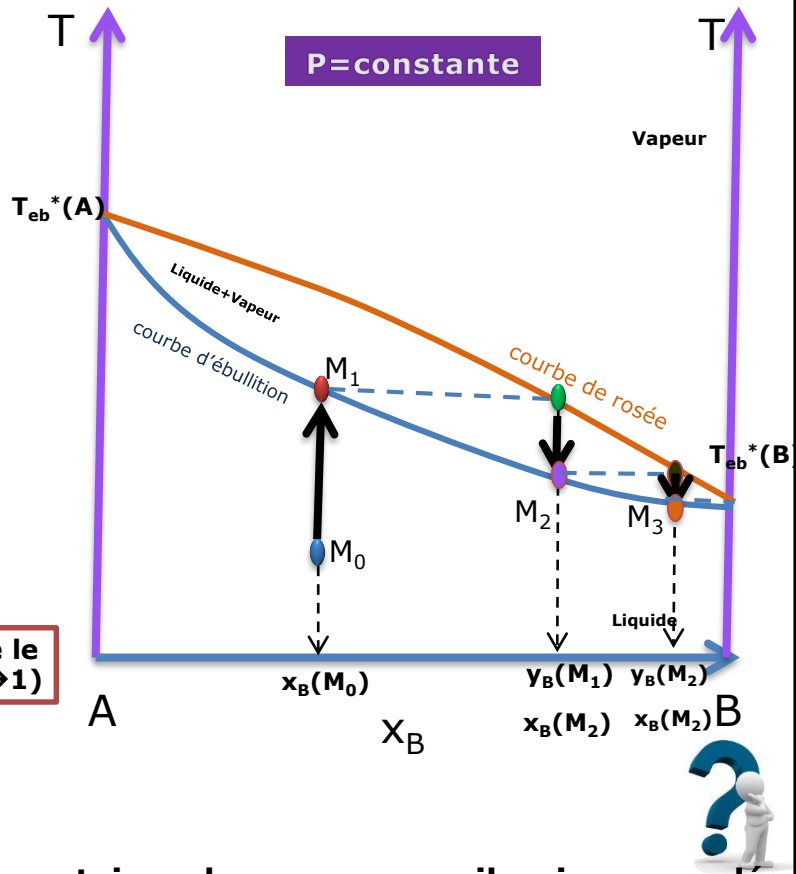


On chauffe de façon à obtenir l'ébullition et que les vapeurs atteignent le haut de la colonne de Vigreux. Lorsque la température est stable, on place un récipient propre pour recueillir le distillat qui est alors constitué d'un composé pur.

Application à la distillation fractionnée

distillation fractionnée





Une distillation fractionnée est une suite de distillations élémentaires dans un appareil unique appelé colonne à distiller, par exemple une colonne de Vigreux dans laquelle les pointes de verre favorisent les équilibres successifs liquide-vapeur.

b- Cas d'une solution liquide réelle

Diagramme isotherme

Diagramme isobare

Préambule

un mélange de composés A et B peut constituer des solutions idéales sur toutes l'échelle de concentration, ce n'est certes pas la généralité. Dépendant de la présence ou non d'interactions entre les diverses molécules A et B, il peut exister des écarts importants, positifs ou négatifs par rapport à l'idéalité.

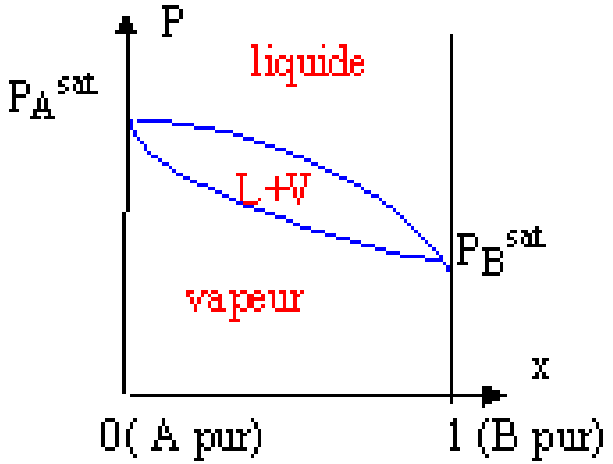
Une solution liquide réelle correspond à un mélange de deux ou plusieurs liquides suivi d'une variation de volume et d'un transfert thermique.
Exemple : Eau–méthanol (si on mélange 50 mL d'eau et 50 mL de méthanol, on obtient 96,2 mL de solution)

b- Cas d'une solution liquide réelle

Diagramme isotherme

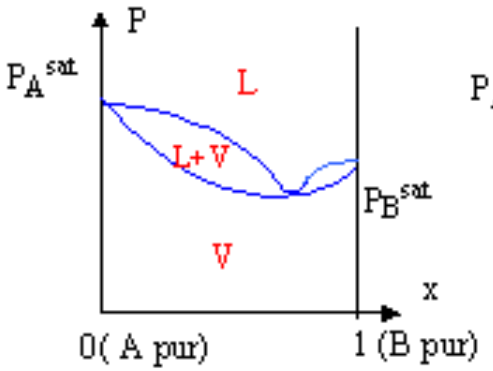
L'étude expérimentale de mélanges réels fait apparaître deux types de diagrammes:

- Des diagrammes présentant **un seul fuseau**. Leur étude rassemble à celle effectuée pour des mélanges idéaux; (cas de mélanges de substances ayant une structure et des propriétés voisines, comme les mélanges méthanol-eau et eau-ammoniac, ces mélanges s'éloignent peu de l'idéalité).

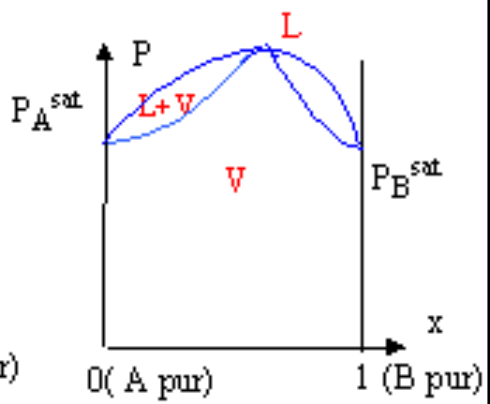


- Des diagrammes présentant **deux fuseaux** (cas de solutions dont le comportement est nettement éloigné de l'idéalité). Les courbes d'ébullition et de rosée peuvent présentées un extremum commun. Elles sont tangentes en ce point appelé « point d'azéotrope » et noté A_z. Le mélange correspondant à cette composition constitue un mélange azéotrope.

Ex: mélange chloroforme-acétone



écart négatif à l'idéalité

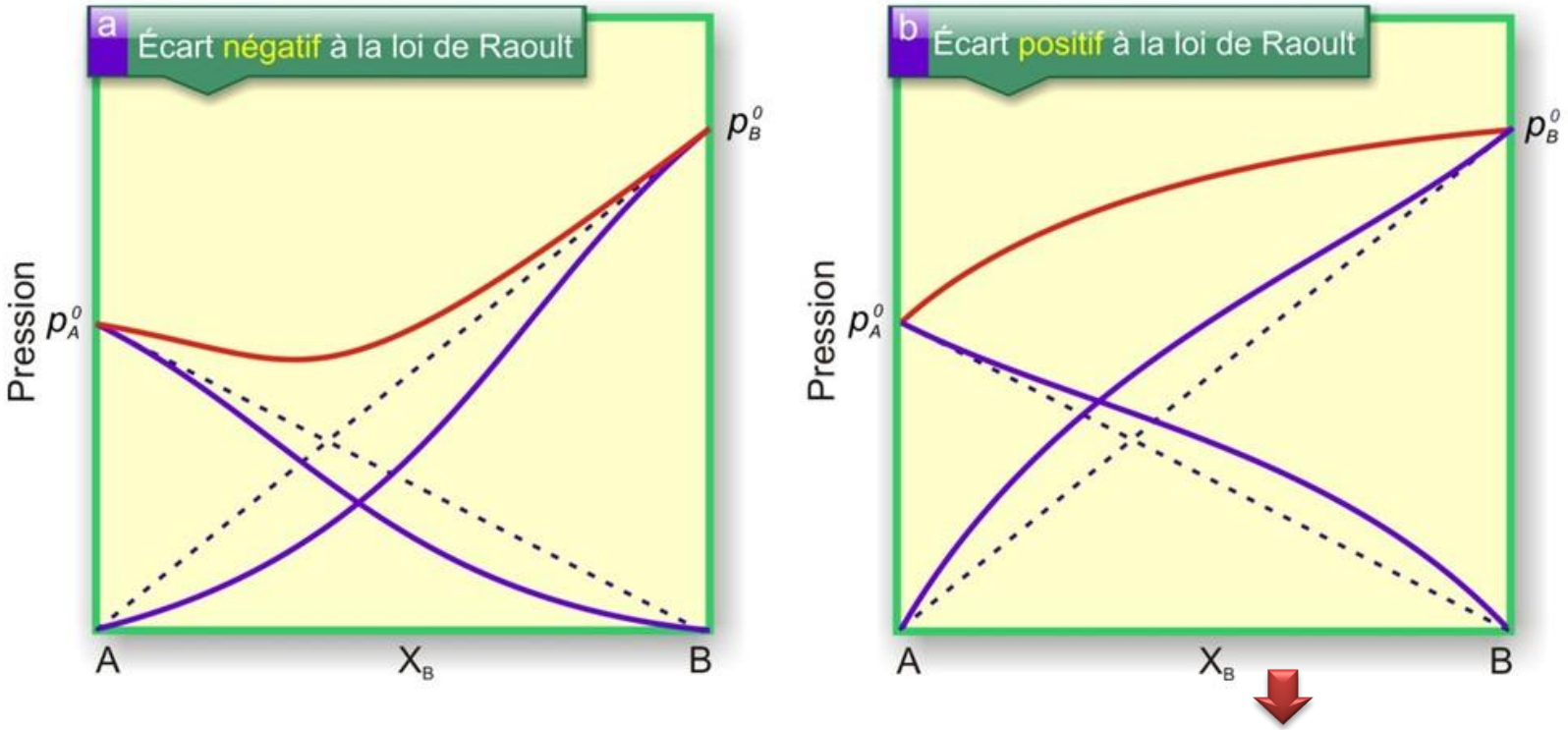


écart positif à l'idéalité

b- Cas d'une solution liquide réelle

Diagramme isotherme et Déviation à la loi de Raoult

Pour les solutions réelles, lorsque les molécules d'un mélange sont en interaction, un écart à la loi de Raoult est observé et les diagrammes de phase présentent des distorsions.



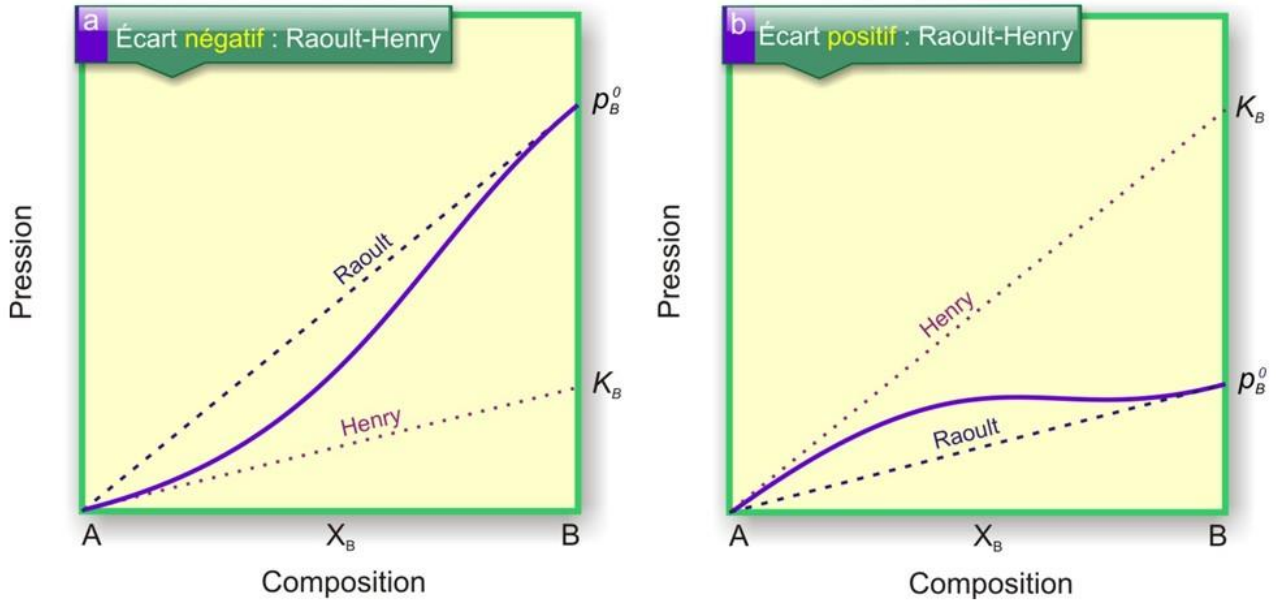
a) il s'agit d'une déviation négative à la loi de Raoult. La pression **au-dessus** de la solution est plus faible que celle attendue selon les relations déjà données (pointillés). Ceci s'explique par le fait que les liaisons entre les molécules dans la phase liquide sont plus fortes d'où plus faible évaporation et ainsi une pression moins élevée.

En **b) c'est l'inverse.**

b- Cas d'une solution liquide réelle

Déviation à la loi de Raoult

La loi de Raoult est une loi limite quand $x_i \rightarrow 1$, autrement dit, elle est observée quand l'une des fractions du mélange est le solvant (x_A proche de 1). ($Pi=X_i.P_i^*$)



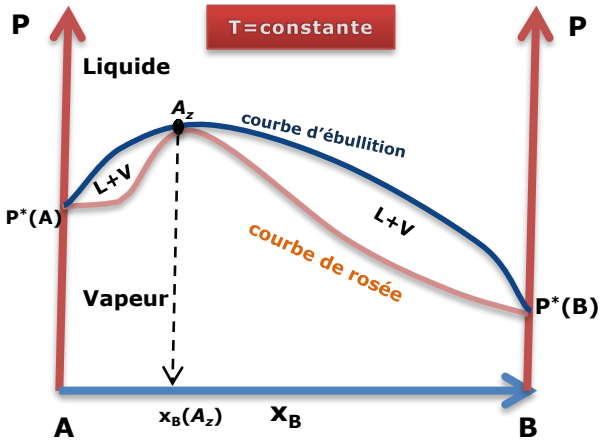
À faibles fractions de *i* (assimilable à une dilution infinie), le mélange suit la loi de Henry qui devient une loi limite quand $x_i \rightarrow 0$ et traduit le comportement limite des solutions très diluées, autrement dit, elle est observée quand une des fractions du mélange est le soluté . Dans ce cas, la pression partielle du soluté est proportionnelle à sa fraction molaire : $P_i=X_i.K_i$

Avec K_i, la constante de Henry (La loi de Henry est souvent appliquée à la dilution des gaz).

La **Loi de Henry**, formulée en 1803 par William Henry, énonce que « À température constante et à l'équilibre, la quantité de gaz dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. »

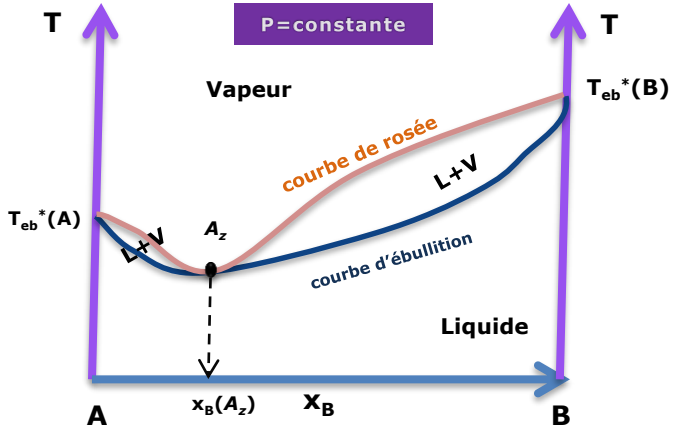
b- Cas d'une solution liquide réelle

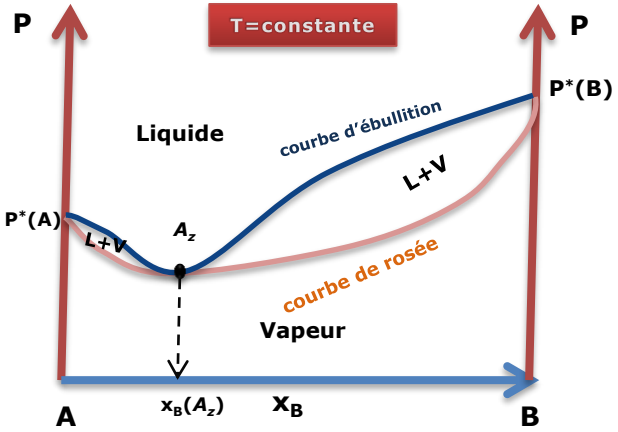
Allure des diagrammes isothermes et isobare



Isotherme présentant un maximum

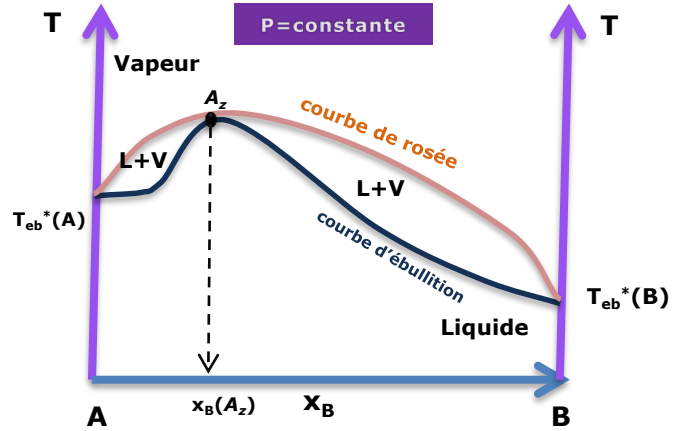
Isobare présentant un minimum





Isotherme présentant un minimum

Isobare présentant un maximum

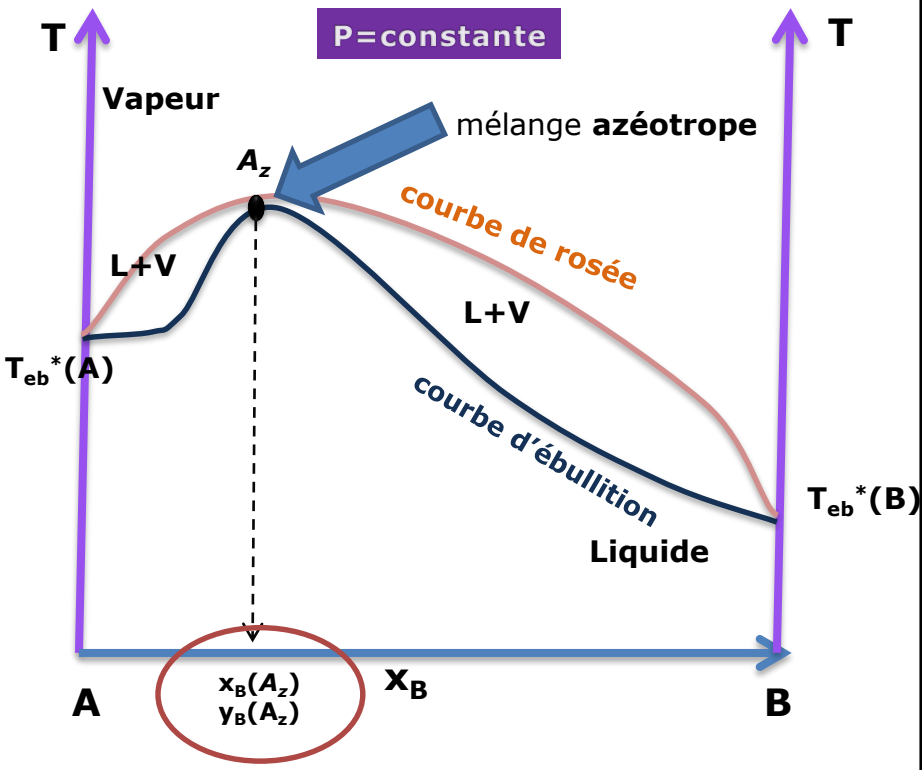


b- Cas d'une solution liquide réelle

La signification du mélange azéotropique.

Un mélange **azéotrope** ou **azéotropique** (du grec bouillir sans changer) est un mélange liquide qui bout à température fixe en gardant une composition fixe.

En effet, lors de l'ébullition isobare d'un mélange azéotrope, le liquide et la vapeur ont exactement la même composition ($y_B(A_z)=X_B^l(Az)$): **(théorème de Gibbs – Konovalov)**

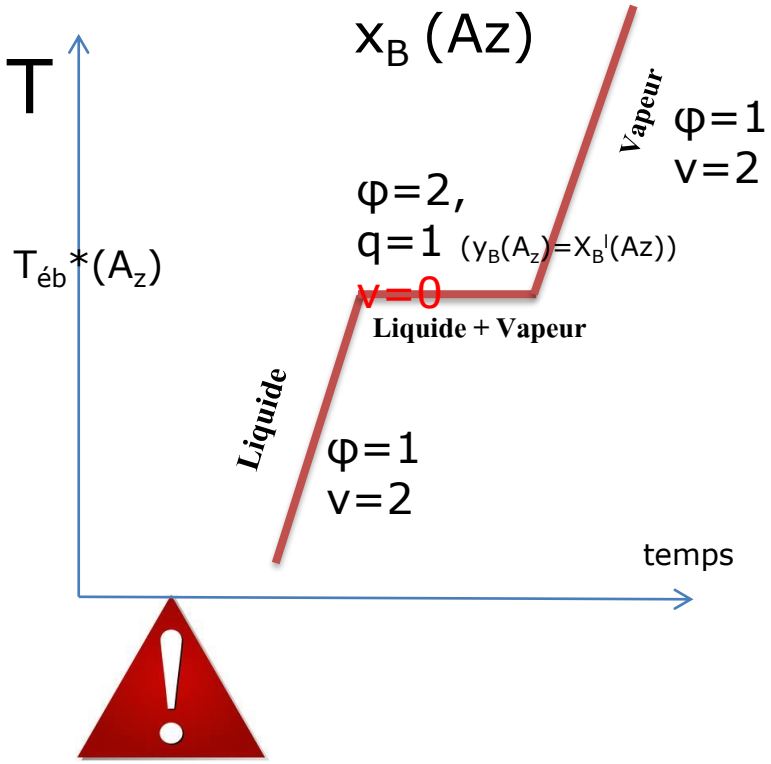


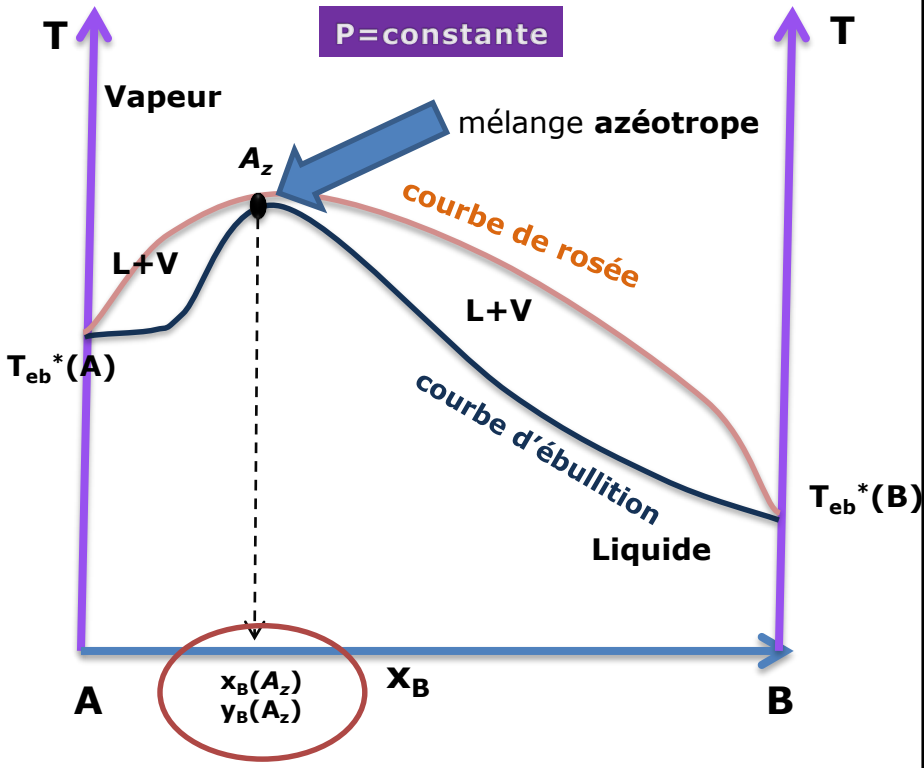
La variance du système est alors nulle: la température et la composition du système restent constante. De même lors de l'ébullition isotherme d'un mélange azéotrope, la composition et la pression restent constante.

b- Cas d'une solution liquide réelle

La signification du mélange azéotropique.

Courbes d'échauffement d'un mélange azéotrope

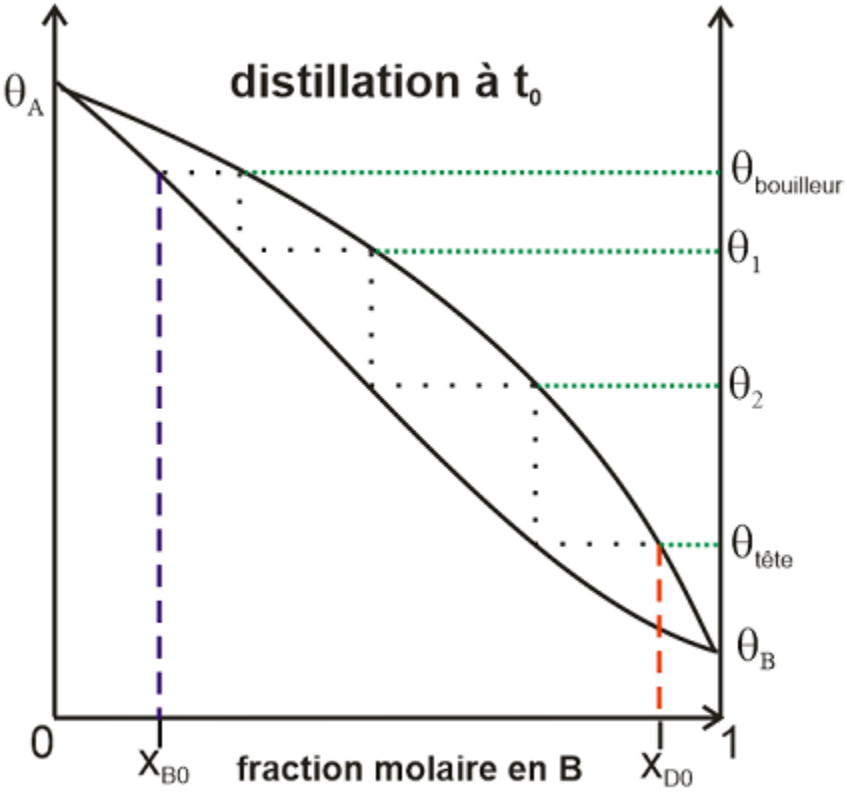




Il ne faut pas confondre **un mélange azéotrope** à **un corps pur**. Les coordonnées du point d' azéotrope dépendent de la pression pour un diagramme isobare et de la température pour un diagramme isotherme. Il est donc possible qu' un mélange soit azéotrope à une certaine température (ou pression) et ne le soit plus à une autre température ou pression.

Distillation fractionnée d'un mélange sans azéotrope

Sur la figure suivante, un mélange binaire A- B ne présentant pas d'azéotrope est soumis à une distillation fractionnée. Pour une distillation de ce type, une série de vaporisations et de condensations se déroule tout au long de la colonne.
Au démarrage de la distillation (temps t 0), les vapeurs sont émises à une température □ bouilleur . Les condensations successives dans la colonne correspondent aux segments verticaux. Les vaporisations produisent des vapeurs dont les compositions se lisent sur la courbe de rosée.

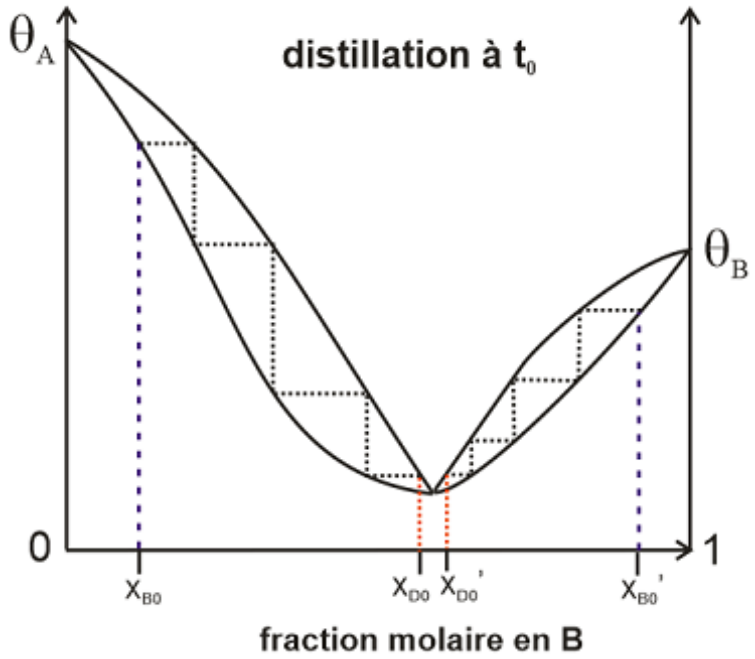


La distillation fractionnée est donc capable de séparer les composés A et B car on peut obtenir un distillat contenant uniquement le composé B.

Distillation et prévision des produits obtenus

Distillation fractionnée d'un mélange avec azéotrope

Sur les figures suivantes, un mélange binaire A- B présentant un azéotrope à point d'ébullition minimum est soumis à une distillation fractionnée.



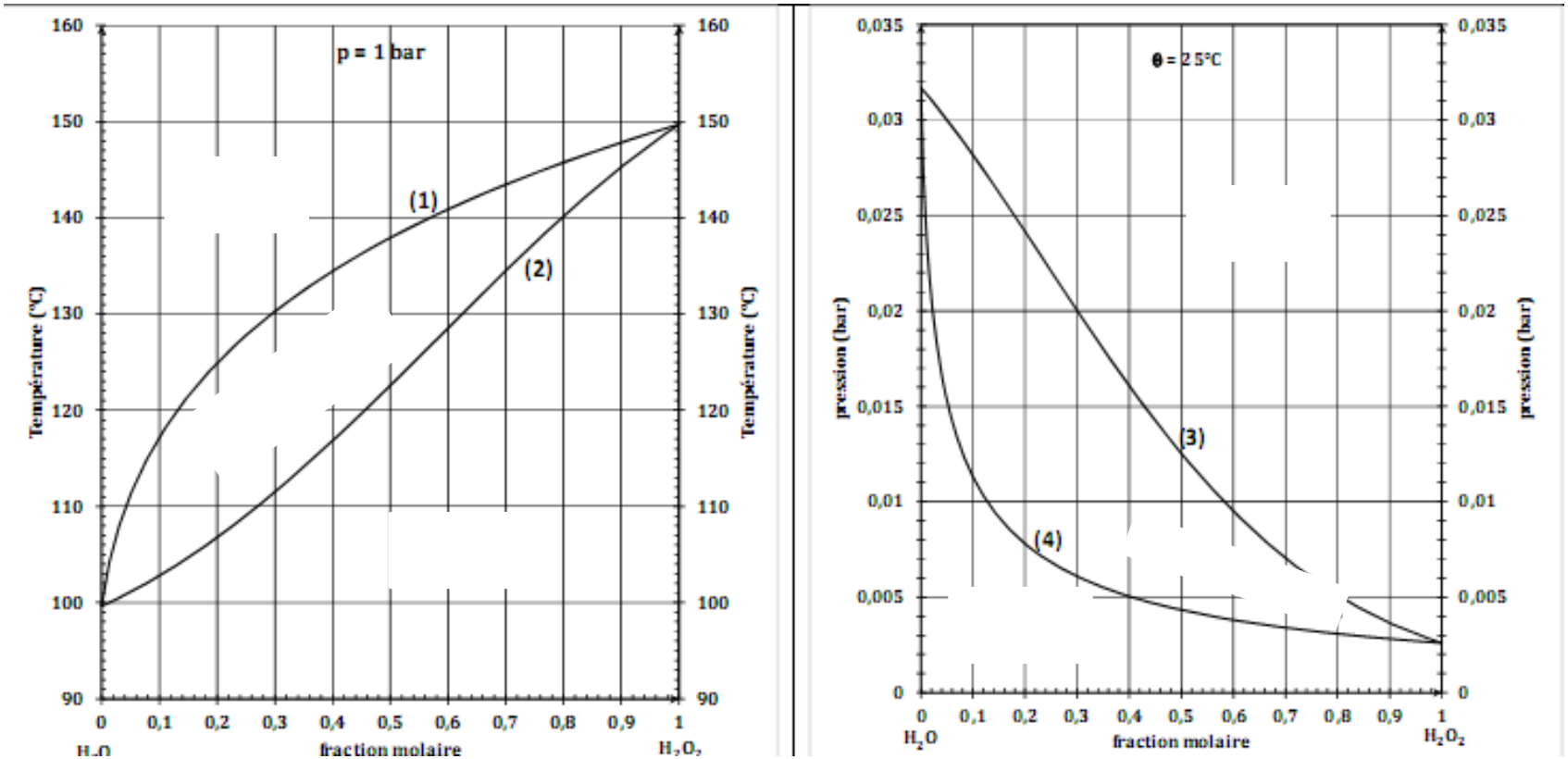
Dans le premier cas, la composition initiale du bouilleur x_{B0} est inférieure à celle du mélange correspondant à la composition azéotropique.
On obtient :
Résidu : A pur
Distillat : mélange azéotropique

Dans le second cas, la composition initiale du bouilleur x_{B0}' est supérieure à celle du mélange correspondant à la composition azéotropique.
On obtient :
Résidu : B pur
Distillat : mélange azéotropique

En conclusion, dans le cas de la distillation d'un mélange avec azéotrope, il n'est jamais possible d'obtenir un produit pur comme distillat.

Exercice

On se propose d'étudier l'équilibre liquide-vapeur du mélange eau (H_2O)-peroxyde de dihydrogène (H_2O_2) appelé aussi eau oxygénée. Les diagrammes isobare et isotherme sont donnés ci-dessous :



1) Indiquer sur les deux diagrammes la nature des phases en présence dans chaque domaine.

2) Nommer les courbes (1), (2), (3) et (4).

3) Le mélange liquide eau-eau oxygénée est-il idéal ? Justifier la réponse.

Exercice

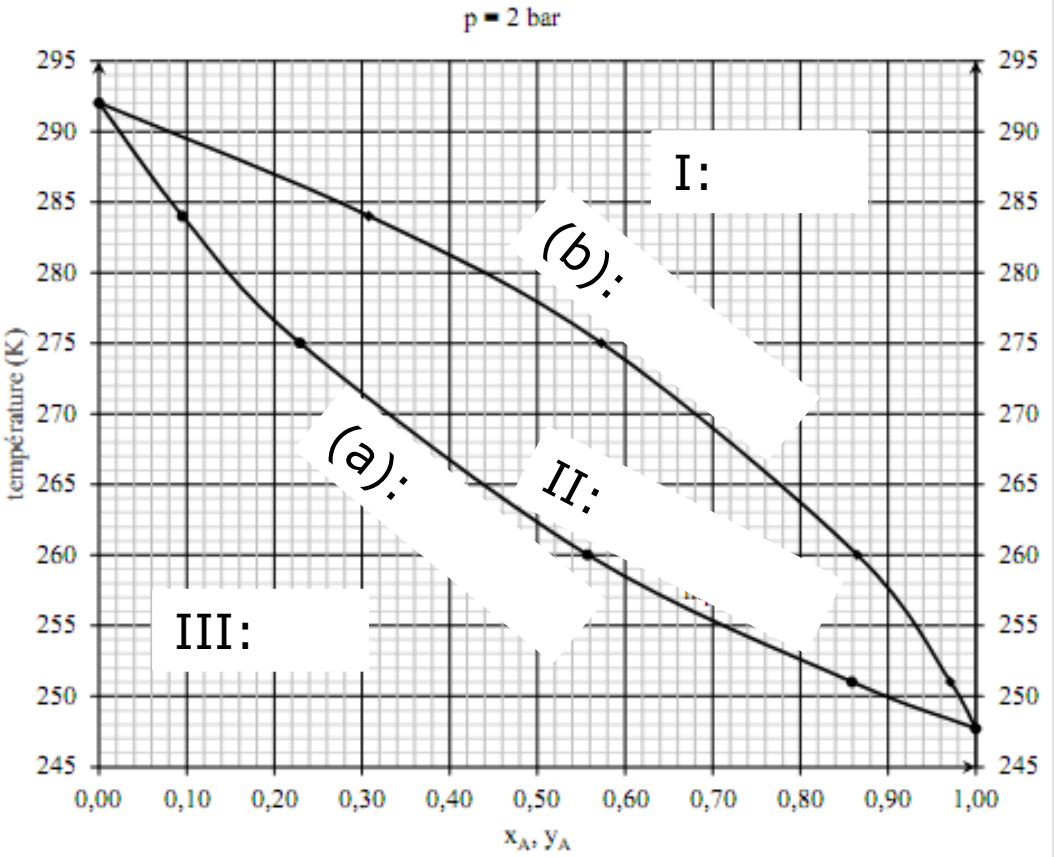


diagramme liquide-vapeur du système propane (A)-butane (B).

1/ a votre avis, s'agit t'il d'un diagramme binaire d'équilibre liquide vapeur isotherme ou isobare? Justifier.

2/ Indexer le diagramme en précisant la nature des phases présentes dans les différents domaines numérotés de (I) à (III).

3/ Nommer les courbes (a) et (b)

4/ à quoi correspondent les température :
292 K:……..
248 K:……..

5/ quel est le composé le plus volatil ? justifier

6/ à T =250 K, on considère un mélange de constitution x_A=0,60. Est-ce qu'on séparer les deux composé (A &B) par une distillation fractionnée ? Si oui préciser le résidu et le distillat.

Exercice :

A) MÉLANGE IDÉAL :

L'argent (noté A) et le cuivre (noté B) sont deux composés miscibles en phase liquide et ayant un comportement supposé idéal. En phase gazeuse, le mélange est considéré comme un gaz parfait.

1) Sachant que la phase gazeuse est en équilibre avec le mélange liquide.

1-a) Donner l'expression des pressions partielles p_A de (A) et p_B de (B) en fonction de la fraction molaire de B dans la phase liquide x_B .

1-b) Déduire de ce qui précède, l'expression donnant la pression totale p en fonction de la fraction molaire x_B en phase liquide, à une température constante.

2) Représenter sur la figure de la page suivante, les courbes : $p_A = f(x_B)$, $p_B = f(x_B)$ et $p = f(x_B)$.

3) Quel est le composé le plus volatil ? Justifier la réponse.

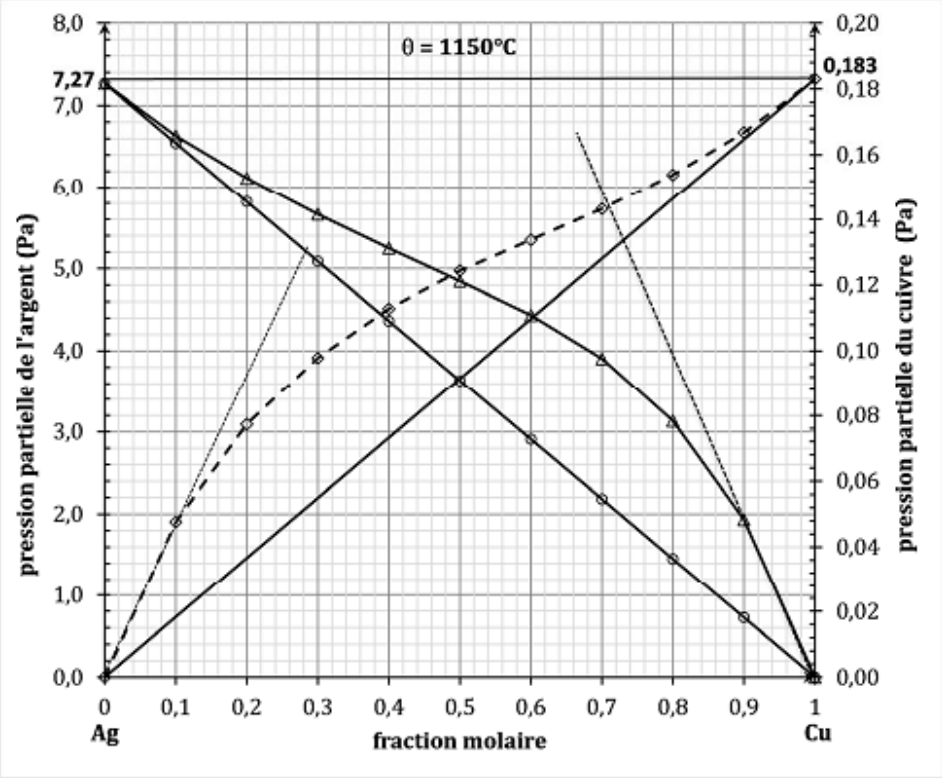
B) MÉLANGE RÉEL :

Le mélange réel s'éloigne cependant de l'idéalité précédente et à l'aide des mesures expérimentales effectuées à 1150°C, on a pu construire les courbes donnant les variations des pressions partielles pA et p B en fonction de la fraction molaire x_B en phase liquide (voir page suivante).

4) Le mélange cuivre-argent se fait-il avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier.

5) Déterminer les constantes de Henry de (A) et de (B) à 1150°C.

Exercice : rép



La loi de Raoult : $p_A = x_A \times p_A^* = (1 - x_B) \times p_A^*$

$p_B = x_B \times p_B^*$

$p_B = x_B \times p_B^*$

$p_A = (1 - x_B) \times p_A^*$

$p = p_A + p_B = (1 - x_B) \times p_A^* + x_B \times p_B^* = p_A^* + x_B \times (p_B^* - p_A^*)$

Répondre sur la figure

$p_A^* >> p_B^*$ ➔ $T_{eb}(A) << T_{eb}(B)$ ➔ A est plus volatil

Écart positif par rapport à la loi de Raoult ➔ $\Delta_{mel}H > 0$ ➔ absorption de chaleur.

Les constantes de henry sont les pentes des tangentes aux courbes auvoisinage de x =0.

$$k_{Ag}^H = \frac{6-0}{0,3-0} = 20\ Pa \qquad k_{Cu}^H = \frac{0,10-0}{0,22-0} = 0,45\ Pa$$

Cas particulier : solvant volatil et soluté non volatil

Diagramme T=f(P)

Préambule

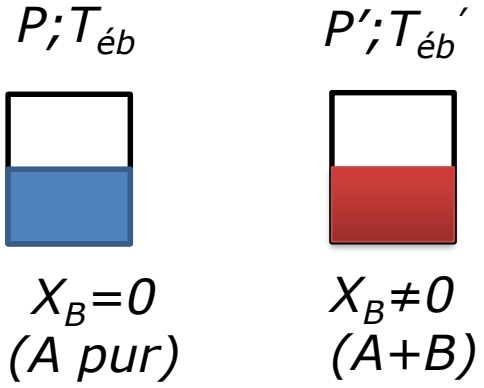
Dépendant de la présence ou non d'interactions entre les diverses molécules A et B, il peut exister des écarts importants, positifs ou négatifs par rapport à l'idéalité.

Dans le cas général où on observe de tels écarts, dans le cas ou **un soluté est suffisamment dilué**, on observe que la solution se comporte comme une solution idéale. C'est l'objet spécifique de ce paragraphe d'en établir les principales propriétés, propriétés appelées **colligatives**.

Quelles sont les lois qui gouvernent les solutions diluées ?

Les propriétés colligatives

1. abaissement de la pression de vapeur



Si X_B=0 (A est pur) alors : $P=P_A=P_A^*$

Si $X_B \neq 0$ (avec A solvant et B soluté)

Si le soluté est non volatil, il ne contribue pas à la pression P.
Et si la solution se comporte comme une solution idéale, alors d'après la loi de Raoult:

$$P'=P_A=X_A.P_A^*$$

La variation de la pression de vapeur du solvant A est tel que :

$$\Delta P = P-P' = P_A^* - X_A.P_A^* = P_A^*.(1 - x_A)$$

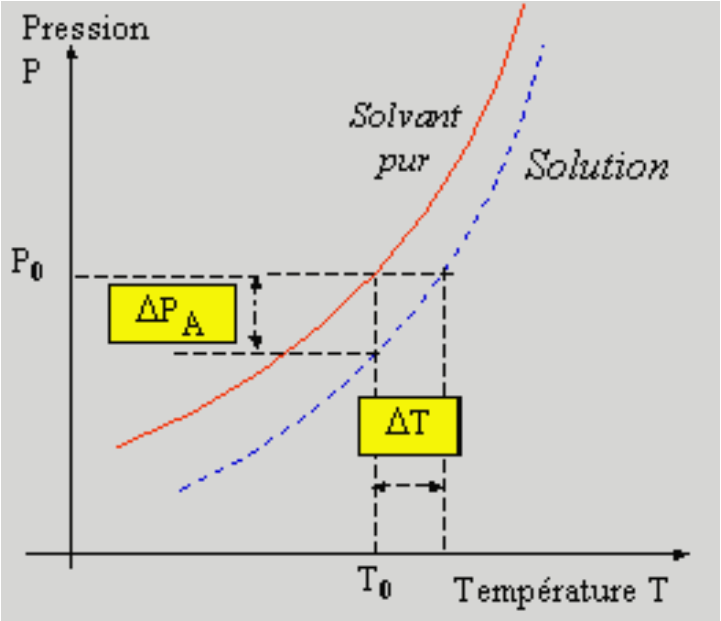
$$\boxed{\Delta P = P_A^*.X_B}$$

L'abaissement relatif de la tension de vapeur du solvant dépend uniquement de la concentration du soluté.

Les propriétés colligatives

2. Élévation du point d'ébullition

On vient de montrer que l'ajout d'un soluté B en faible concentration dans un solvant A diminue la pression de vapeur du solvant.
Graphiquement, dans un diagramme pression en fonction de la température, la courbe de la tension de vapeur est déplacée vers le bas.



D'une manière générale :

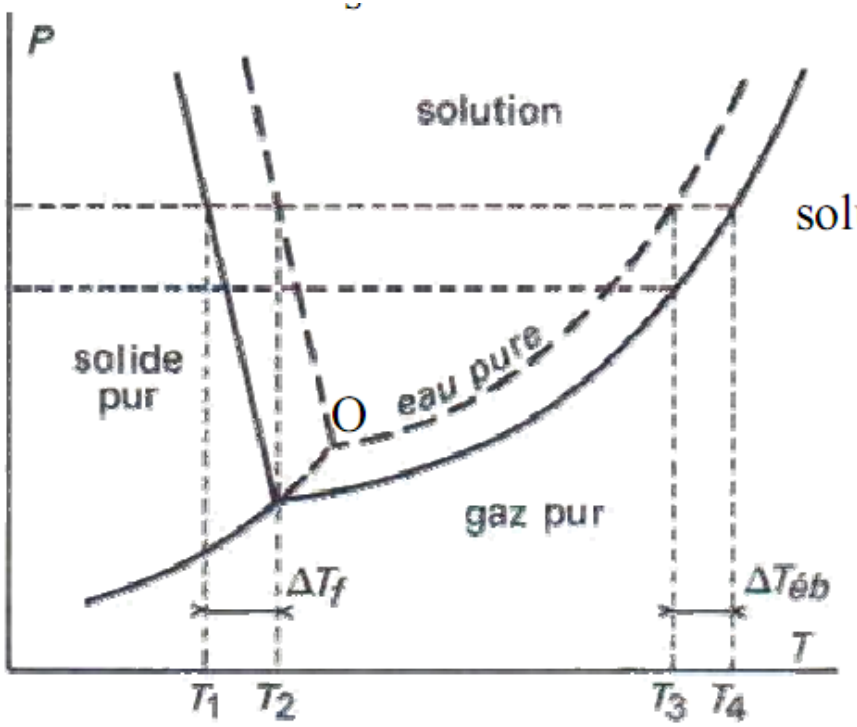
$$\Delta T_{ébull.} = [(R.\ T^{*2}_{éb})/\Delta H_{vap}\ ].X_B = k\ x_B$$

3. Diminution du point de fusion

$$|\Delta T_{fus}\ | = k'\ x_B$$

Cas particulier : solvant volatil et soluté non volatil

diagramme P=f(T)



1. abaissement de la pression de vapeur

$$\Delta P = P_A^* . X_B$$

2. Élévation du point d'ébullition

$$\Delta T_{ébull.} = k . x_B$$

3. Diminution du point de fusion

$$|\Delta T_{fus}| = k' . x_B$$

Note : les constantes k et k' *sont généralement données dans les tables en kg*$_{(de\ solvant)}$ */mol*
Donc
$|\Delta T_{fus}| = k' \mathcal{m}_B$ **et** $|\Delta T_{ebu}| = k \mathcal{m}_B$
Avec $\mathcal{m}_B$: molalite de (nombre de moles de soluté B dans 1 kg de solvant A)

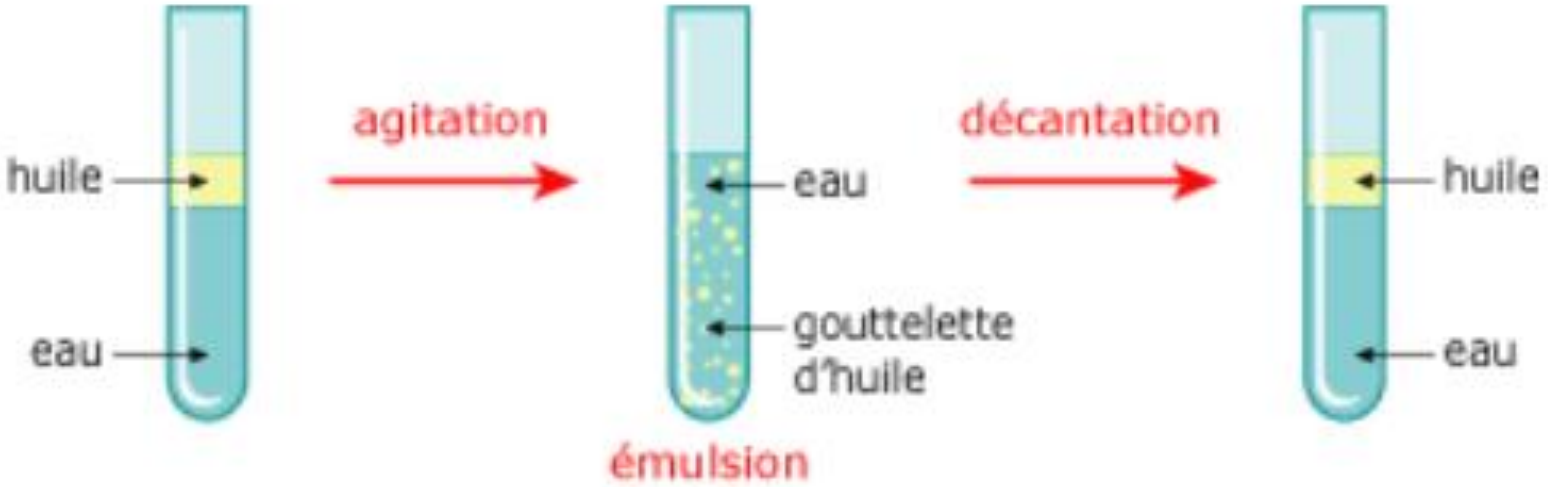
Miscibilité nulle à l'état liquide

Diagramme isobare

Rappel

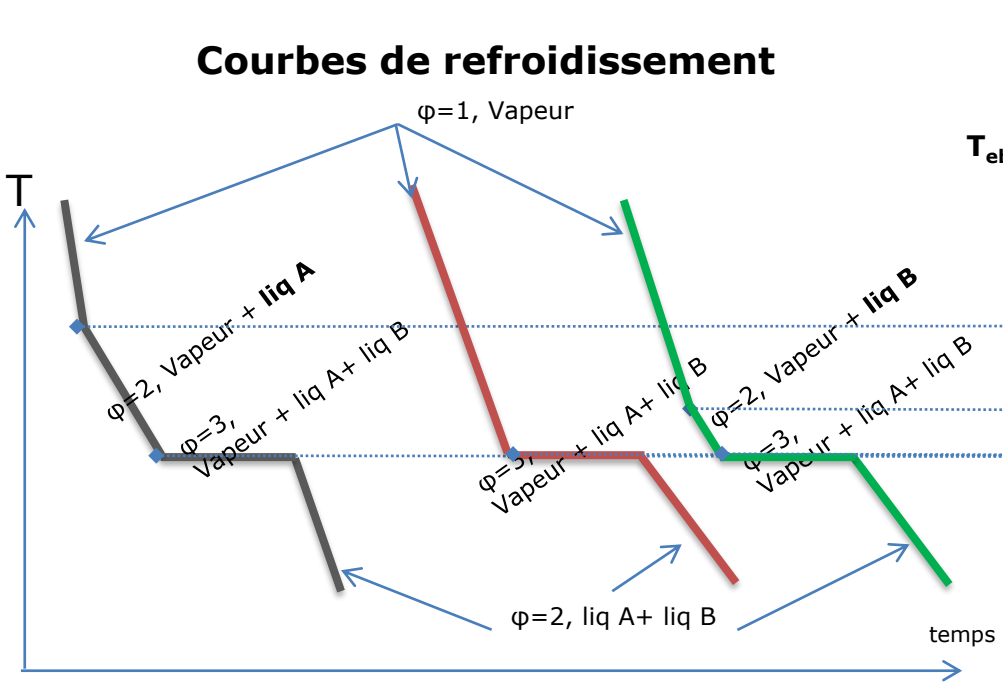
Lorsque les constituants du mélange sont très différents, ce qui est le cas lorsque l'un des constituants est fortement polaire, l'autre étant apolaire, les liquides forment souvent deux phases distinctes: **leur miscibilité est alors nulle.**

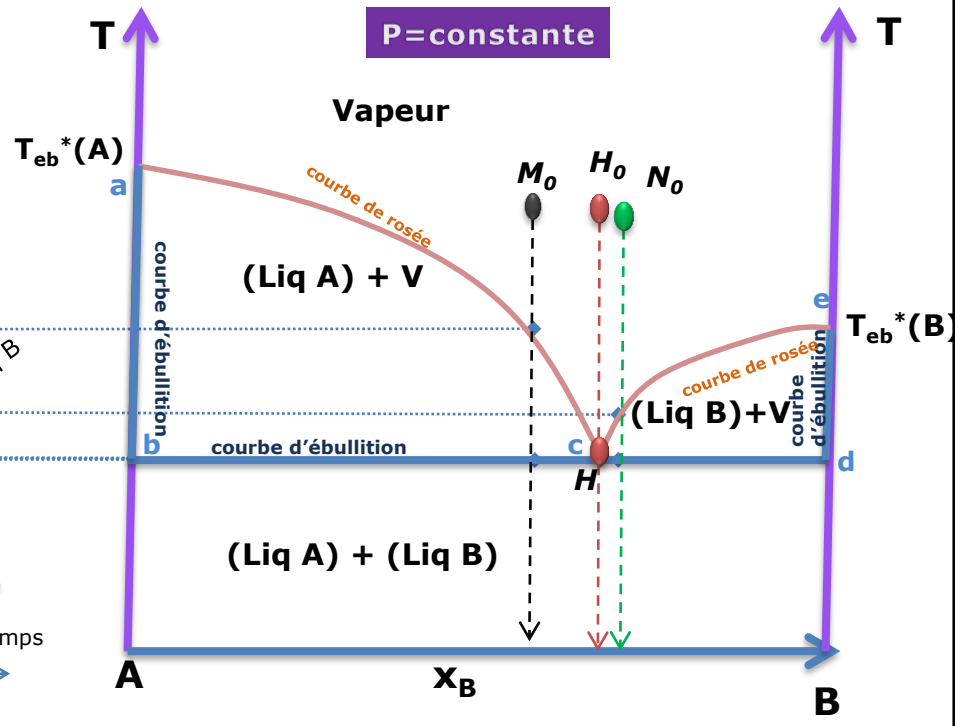
C'est le cas des systèmes eau-benzéne ou eau-tétrachlorométhane, par exemple.



Exemple de miscibilité nulle: huile- eau

Diagramme isobare: réalisation





L'ensemble des points anguleux déterminés par les courbes d'analyse thermique constitue le diagramme binaire isobare liquide-vapeur.

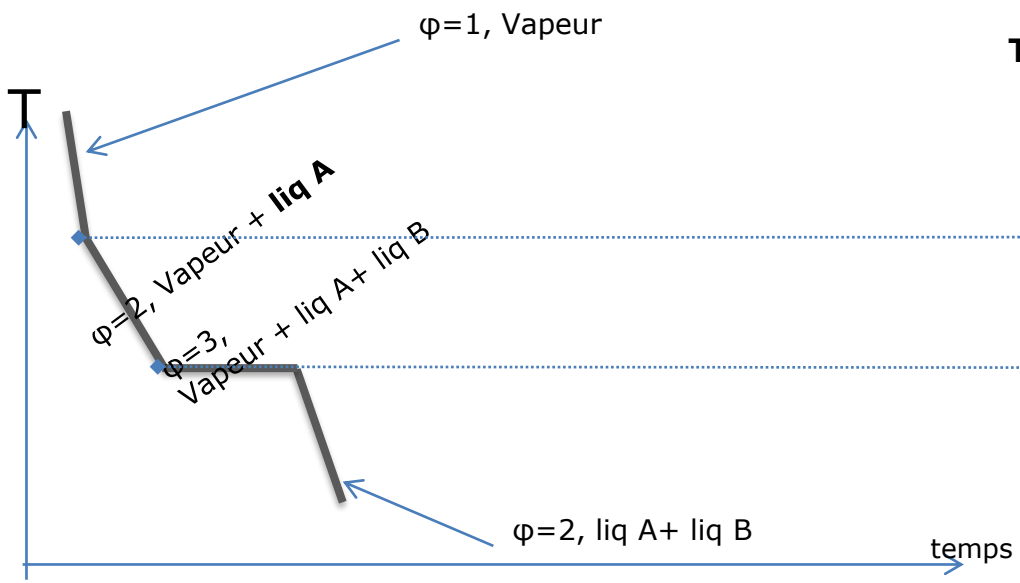
La courbe de rosée est formé par deux branches **(ac et ce)**.

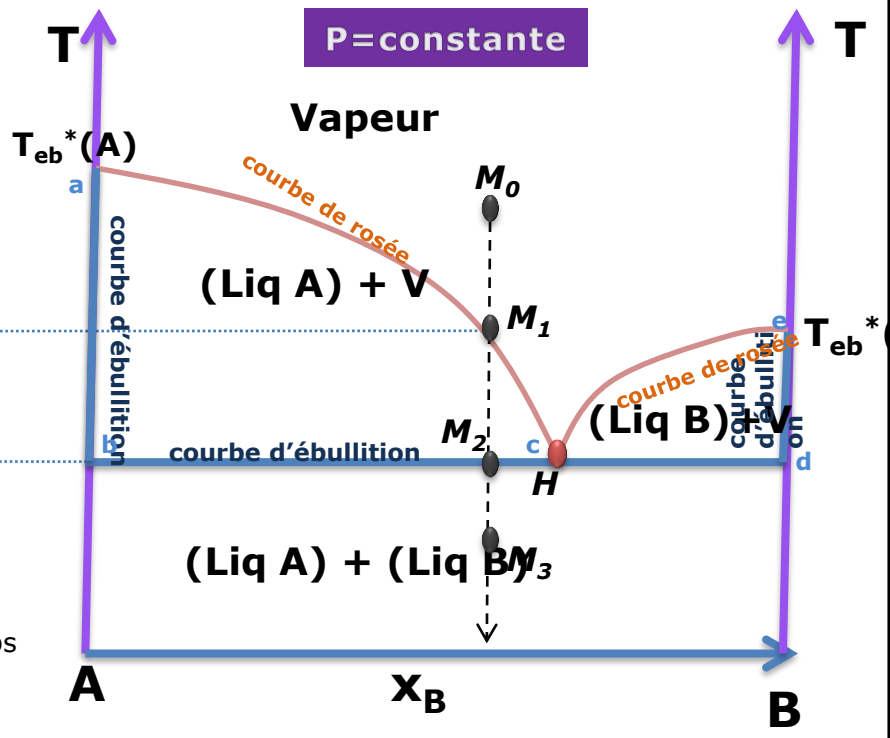
Le point H, point d'intersection des deux branches de la courbe de rosée, est appelé point **hétéroazéotropique** ou hétéroazéotrope : le mélange correspondant à cette composition particulière, appelé mélange hétéroazéotropique, change d'état physique à température constante.

L'ensemble des segments **ab, bc , cd et de** constitue **la courbe d'ébullition**, dans le sens où, au dessous de cette courbe, tout est liquide.

Diagramme isobare: lecture du diagramme

Courbes de refroidissement de M_0





En M0 : le système est entièrement à l'état vapeur

En M1 : une première goutte de liquide apparait dont on lit la composition sur la courbe d'ébullition : c'est le liquide A pur.

De M1 à M2 : le liquide A pur se condense, en équilibre avec la phase vapeur. La composition de cette dernière est décrite par la courbe de rosée.

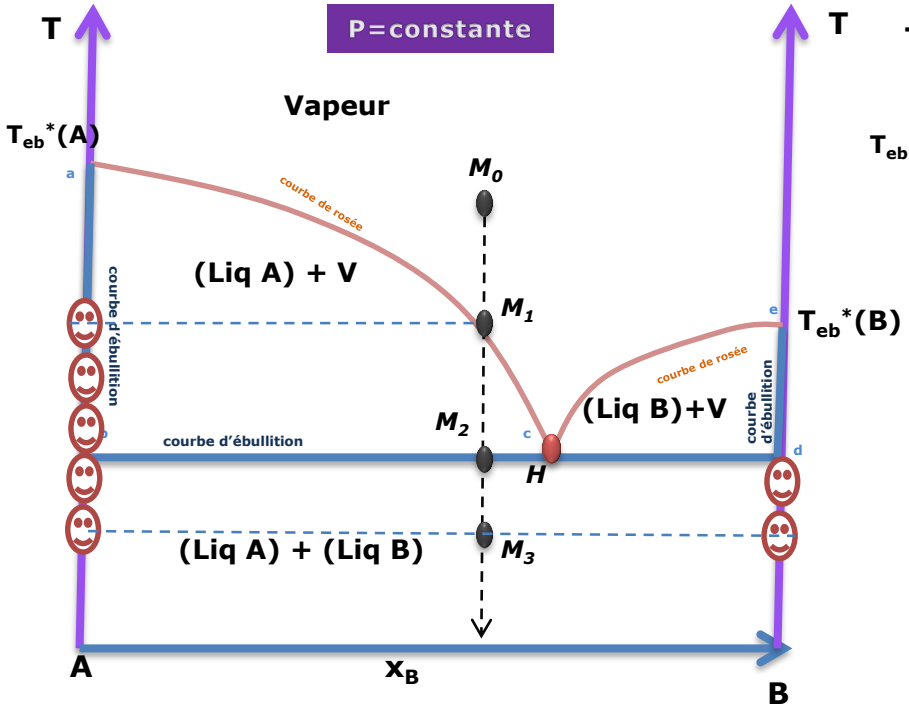
On peut appliquer le théorème des moments dans les différents domaines biphasés :

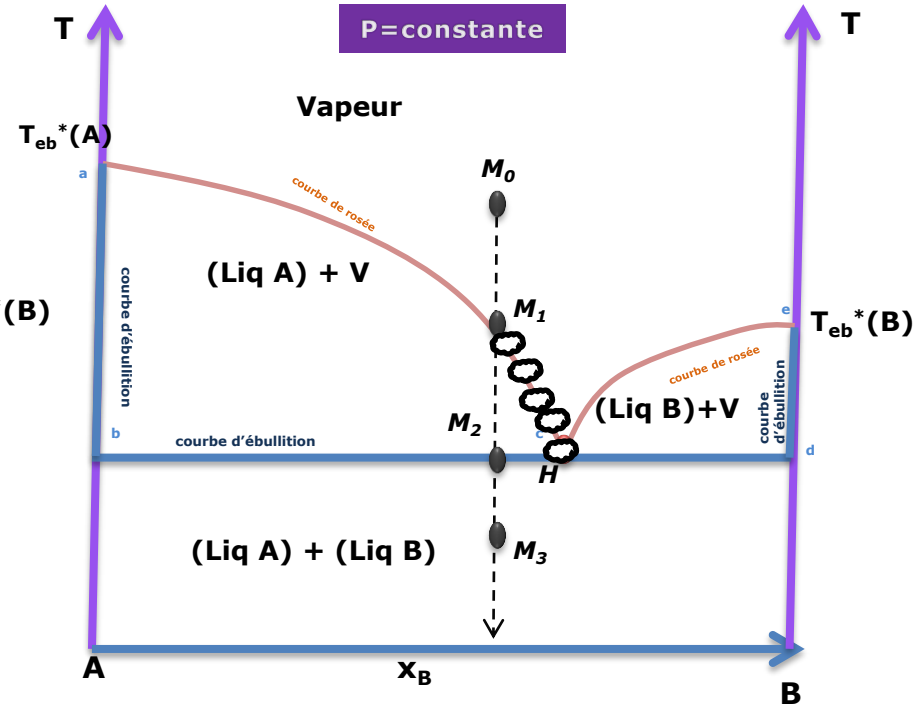
En M2, les deux phases liquide et la vapeur sont en équilibre, la variance est nulle et le système est défini (en particulier les coordonnées du point H

À partir de M2, les deux phases liquides sont en équilibre et on refroidit le système.

Chemin suivi du point représentatif d'une phase lors de refroidissement isobare d'une solution binaire vapeur en fonction du temps (exemple)

On considère, à la pression P constante, un mélange de constituants A et B non miscible en phase liquide. Soit M_0 le point représentatif de ce système dans le diagramme.
On effectue un refroidissement isobare de ce mélange,





Le chemin suivi par le point représentatif de la composition de **la phase liquide**

Le chemin suivi par le point représentatif de la composition de **la phase gaz**

Miscibilité partielle à l'état liquide

Voir section suivante…

Chapitre 5 : Systèmes binaires condensés

Liquide - Liquide

Institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Nabeul

Cours de chimie Inorganique
(2ème année)

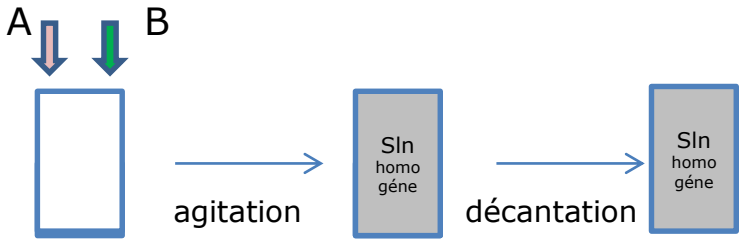
Mourad BEN SIK ALI
(2020-2021)

Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

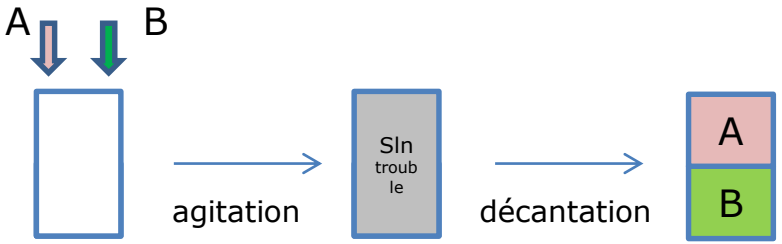
Introduction

La miscibilité (cas de mélange liquide) désigne usuellement la capacité de divers liquides à se mélanger.

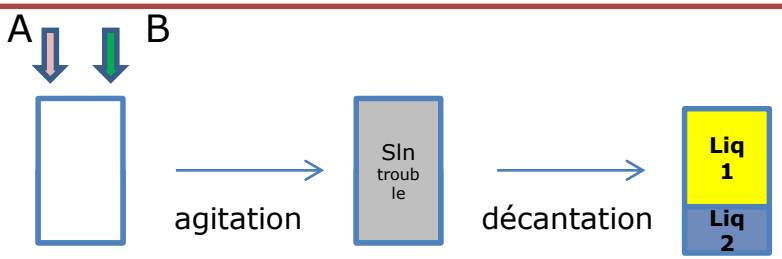
Si le mélange obtenu est homogène, les liquides sont qualifiés de miscibles.



Inversement, les liquides sont dits **non-miscibles** s'ils **ne peuvent pas se mélanger** et forment un mélange hétérogène : on observe alors plusieurs phases. Le liquide de densité plus faible sera alors placé au-dessus de l'autre. C'est le cas par exemple de l'eau et de l'huile.



Deux composés **peu miscibles** (ou non-miscibles) sont des **liquides qui ne se mélangent pas en toutes proportions.** Les liquides de masses volumiques semblables risquent de former à leur frontière une émulsion.



Des phases liquides peuvent donc former une solution liquide et présenter un caractère de miscibilité totale, partielle ou d'immiscibilité, étudié au travers de diagrammes de phase.

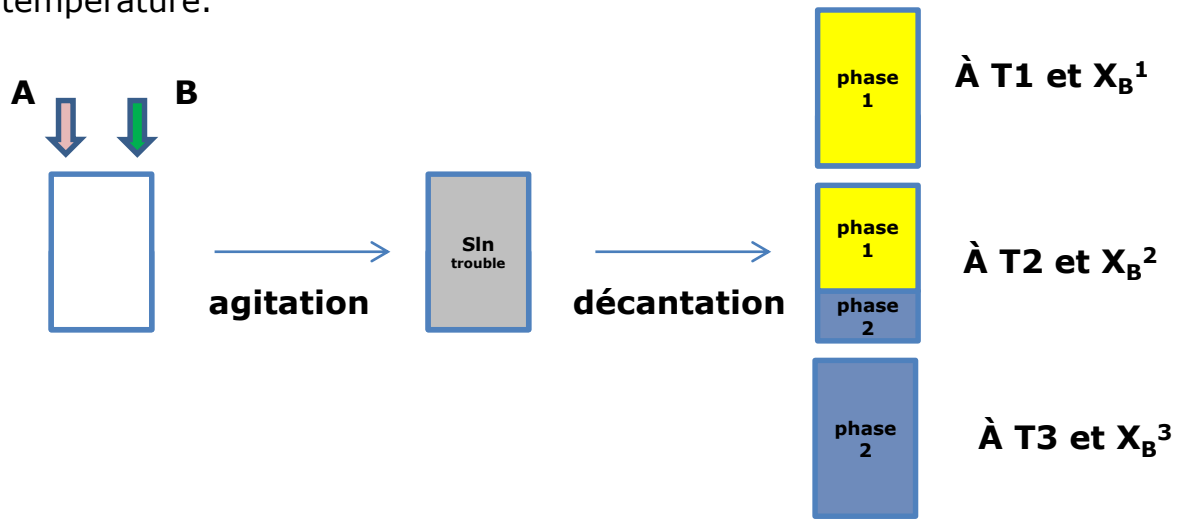
Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

Introduction

On définit : **La solubilité** d'un composé (appelé soluté) est la concentration maximale de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier dans un autre composé (solvant) à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors saturée.

Exemple: Le mélange hexane - nitrobenzène

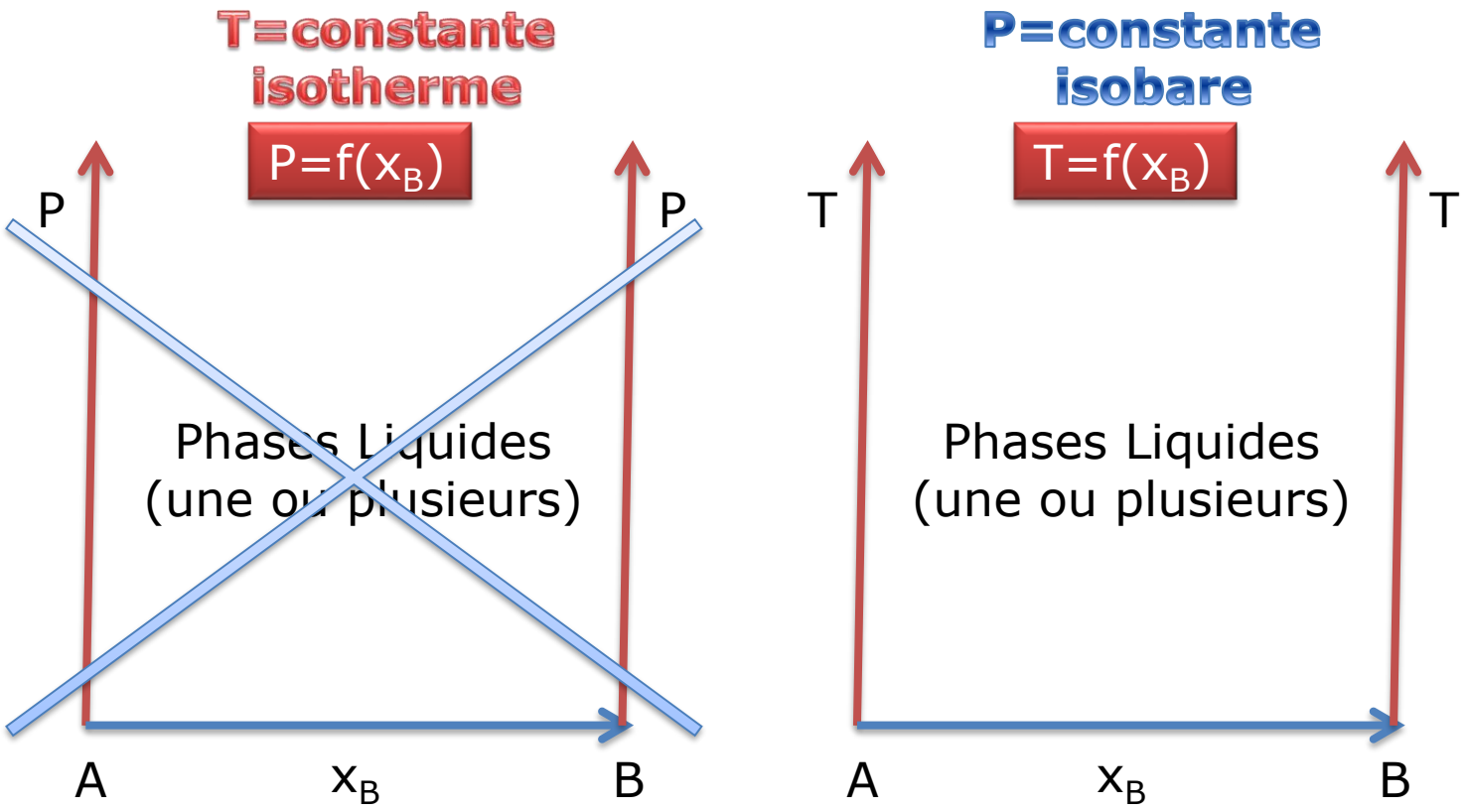
La solubilité du nitrobenzène dans l'hexane ainsi que celle de l'hexane dans le nitrobenzène varie avec la température et par conséquent, les compositions et les proportions des deux phases changent en même temps que la température.



Les diagrammes de phases peuvent être utilisés pour analyser la composition de liquides partiellement miscibles.

Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

Types de diagrammes



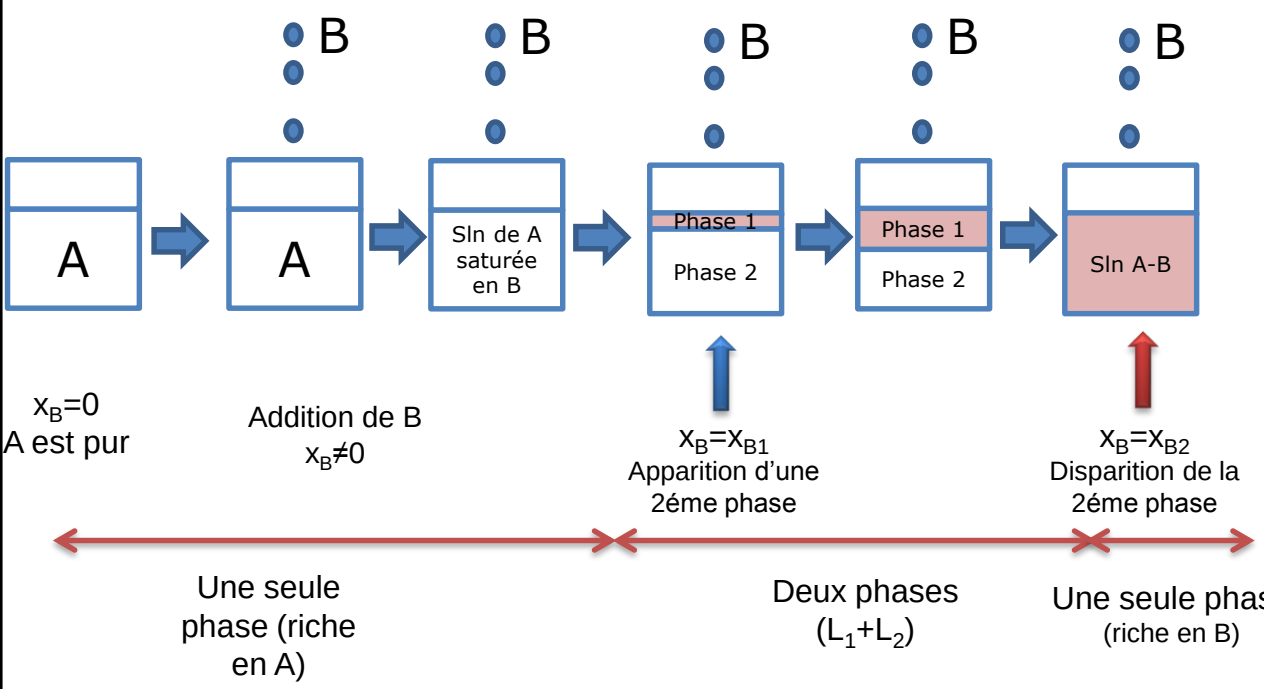
Influence non significative de la pression dans le cas d'un système formé uniquement par des phases condensées (liquide ou solide).

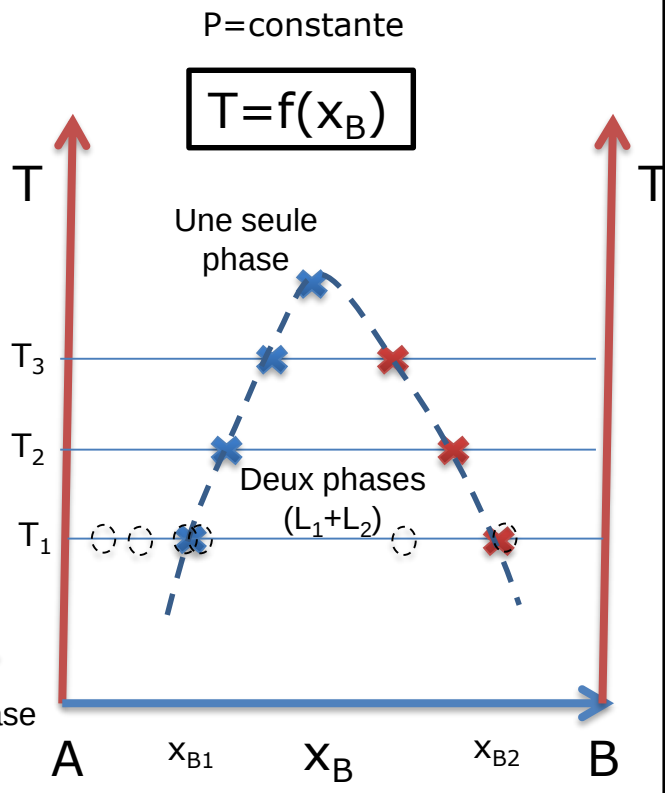
Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

étude experimental

1ère méthode

À T fixe (T_1)





En ajoutant progressivement un liquide pur B à un liquide pur A à la température T1, on constate :

Le mélange reste homogène pour des faibles teneurs de B (domaine du **liquide L_1: une seule phase riche en A**)

À partir d'une certaine composition de B indiquée par x_{B1} on observe l'apparition d'un trouble dans le mélange suivi par une séparation de **deux phases liquide L1 et L2**: on dit qu'il y a **démixtion** du mélange.

À partir d'une certaine composition de B indiquée par x_{B2} on observe que la solution redevient homogène (domaine du **liquide L_2: une seule phase riche en B**)

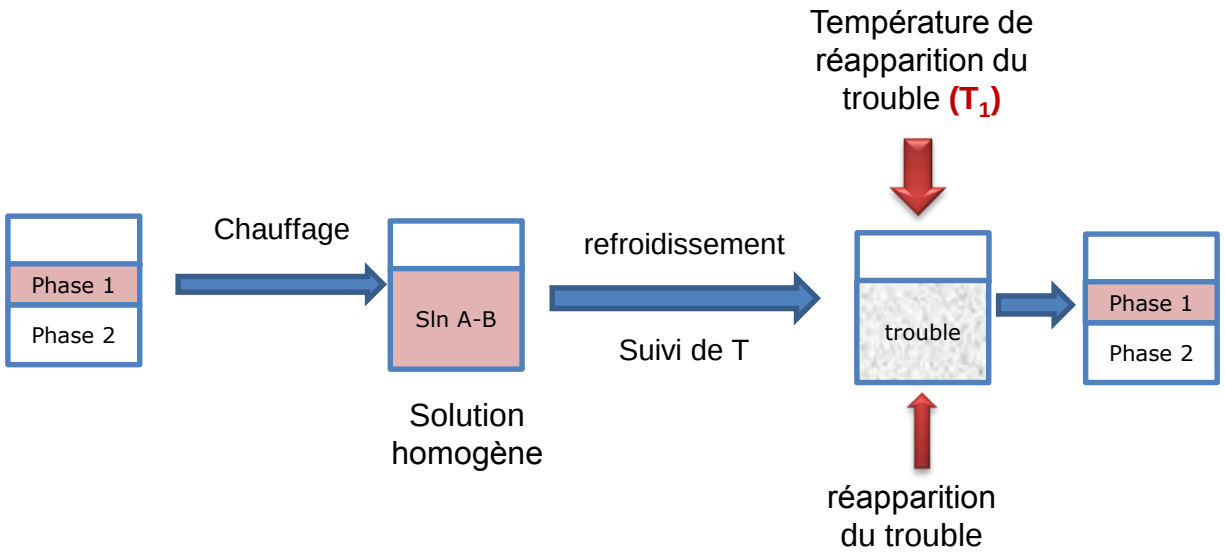
.

Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

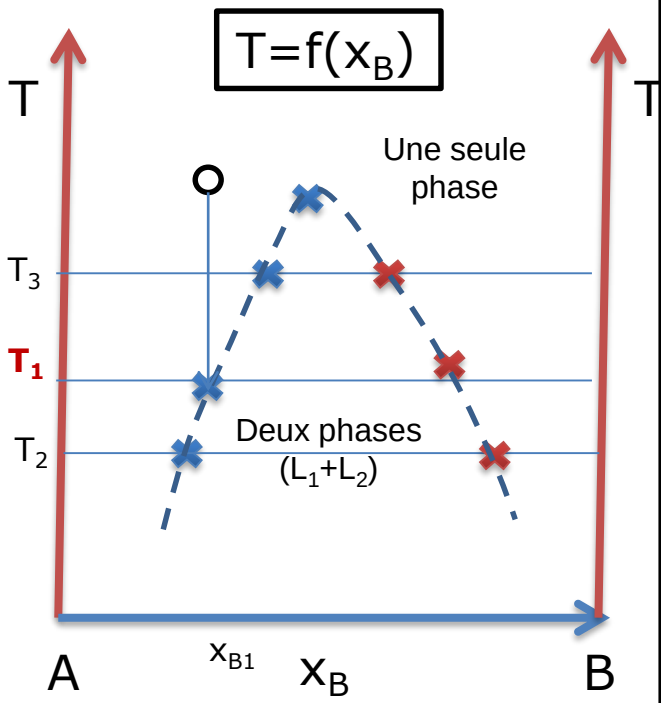
III-3-étude experimentale

2ème méthode

À x_B fixe (x_{B1})



P=constante

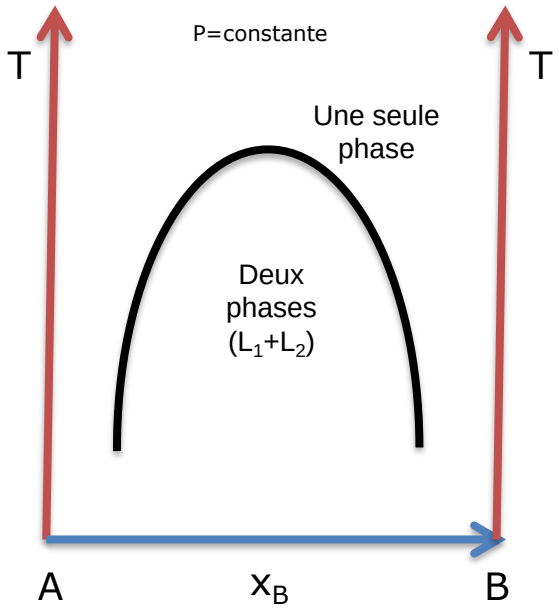


La méthode utilisée pour la détermination expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide-liquide est celle de l'apparition du point de trouble. Cette méthode consiste à abaisser la température du mélange et à déterminer la température à laquelle apparaît un trouble (début de démixtion).

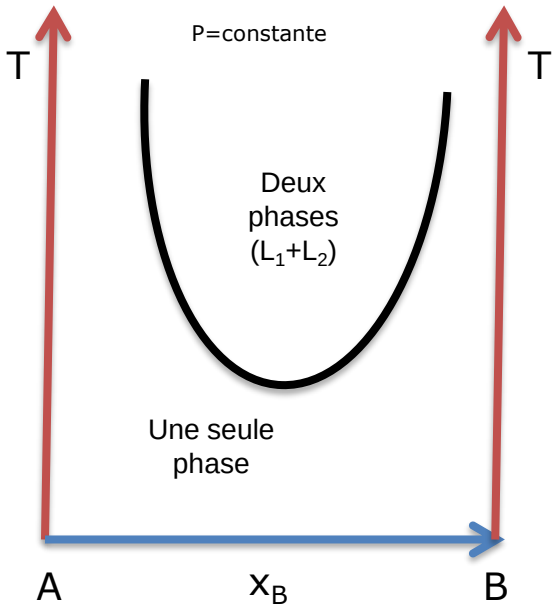
L'expérience est reproduite pour plusieurs solutions de compositions différentes (x_{B2}, x_{B3}, …)

Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

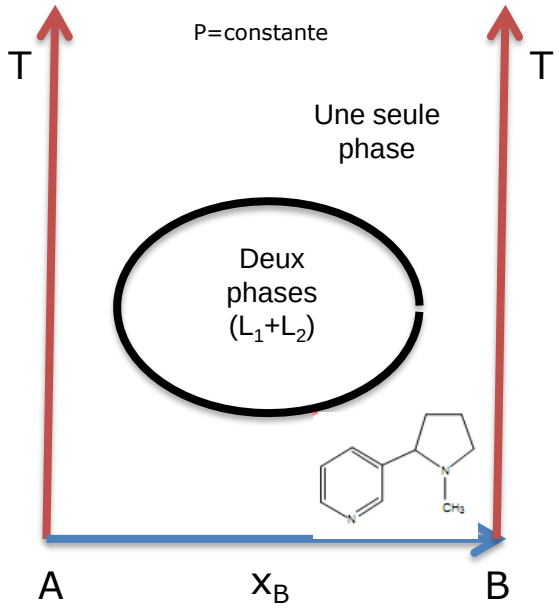
III-4-Types de diagrammes



mélange eau et phénol



mélange eau et triéthylamine



mélange eau et nicotine

Cas le plus fréquent

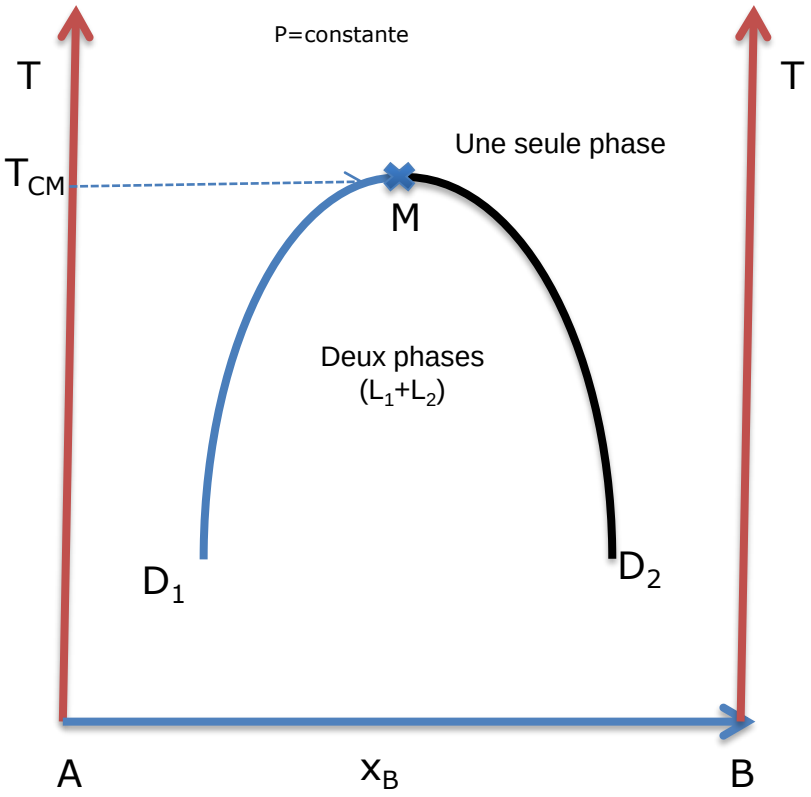
Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

Allure

La courbe de démixtion (miscibilité réciproque est formée par deux branches:

D1M : courbe de solubilité de B dans A

D2M : courbe de solubilité de A dans B



Les courbes de solubilité se rejoignent au point M correspondant à la température critique maximale (T_{CM}).

Au dessus de la TCM, le système est monophasé quelque soit la composition du mélange

La région limitée par la courbe de solubilité s'appelle lacune de miscibilité. Chaque mélange représenté par un point situé dans cette zone se sépare en deux phases

Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

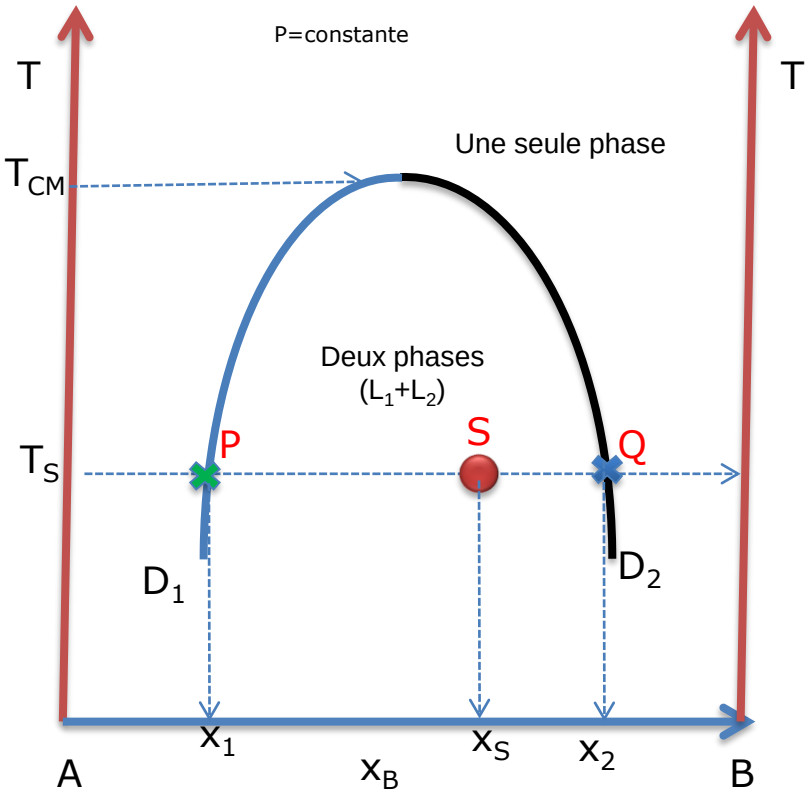
Étude quantitative – règle des moments chimiques

On prend un mélange représenté par un point (S) situé dans la zone des lacunes de miscibilité. Donc ce mélange est formé par deux phases.
- Une phase riche en A (L1)
- Une phase riche en B (L2)

La composition de ces deux phases peut être déterminée par les abscisses des points d'intersection de l'horizontale correspondante à la température T_s et la courbe de solubilité.

intersection avec D_1M : le point P → x_1 composition de la phase L_1 (riche en A)

intersection avec D_2M : le point Q → x_2 composition de la phase L_2 (riche en B)

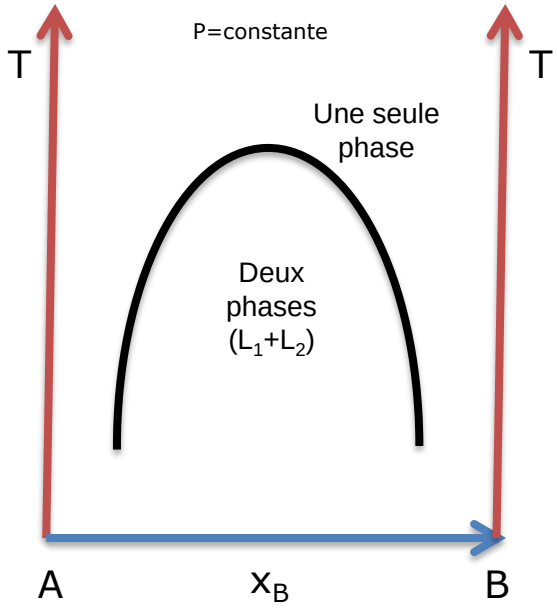


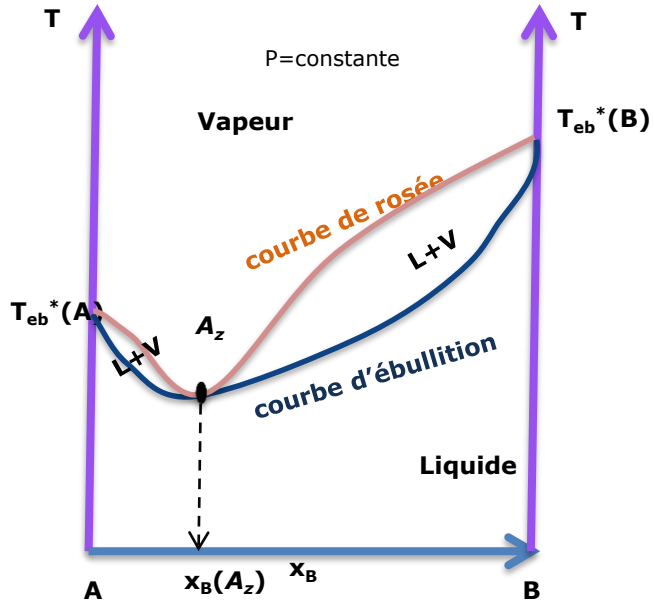
Les quantités de matières (masse ou nombre de moles) $n(L_1)$ et $n(L_2)$ de chacune des deux phases sont telles que **n(L1). SP = n(L2). SQ** (règle des moments chimiques)

Connaissant **n =n(L1)+ n(L2)** (quantité de matière du mélange initiale) on peut déterminer la composition de tout le système

Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

Diagrammes Liquide-vapeur :(liquides partiellement miscibles)





Nous nous plaçons dans des conditions compatibles avec l'existence d'équilibres liquides vapeurs.

Deux types de diagrammes sont alors à considérer:

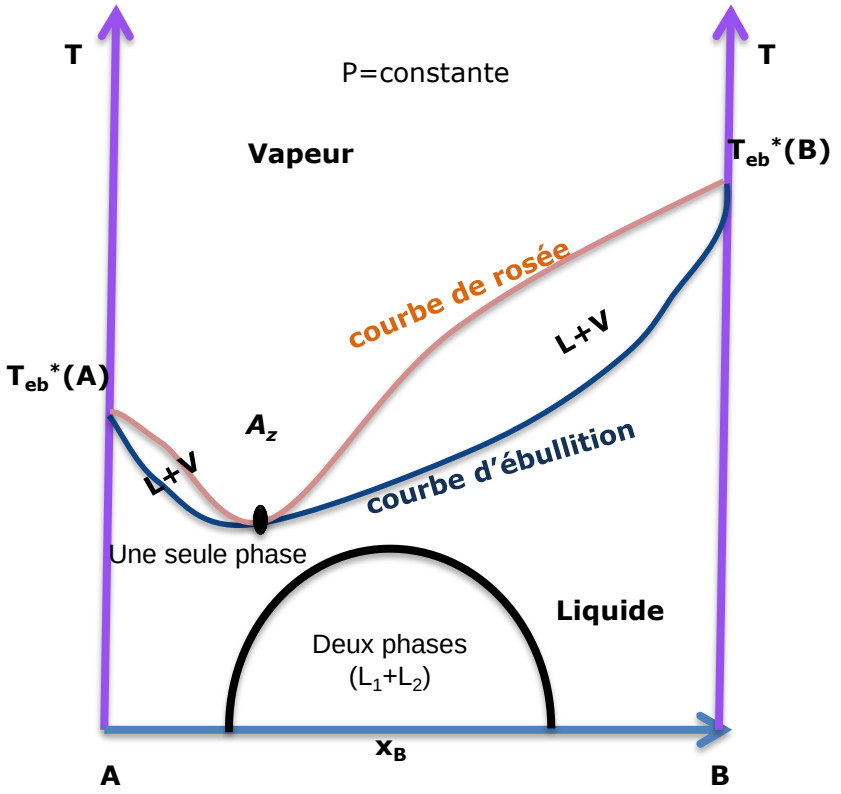
- La courbe de démixtion du milieu liquide ne coupe pas la courbe d'ébullition,
- La courbe de démixtion du milieu liquide est interrompue pas la courbe d'ébullition.

Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

Diagrammes Liquide-vapeur :(liquides partiellement miscibles)

1er cas : La courbe de démixtion du milieu liquide ne coupe pas la courbe d'ébullition

Le système ne présente pas des zones triphasées et peut être décrit de façon classique.



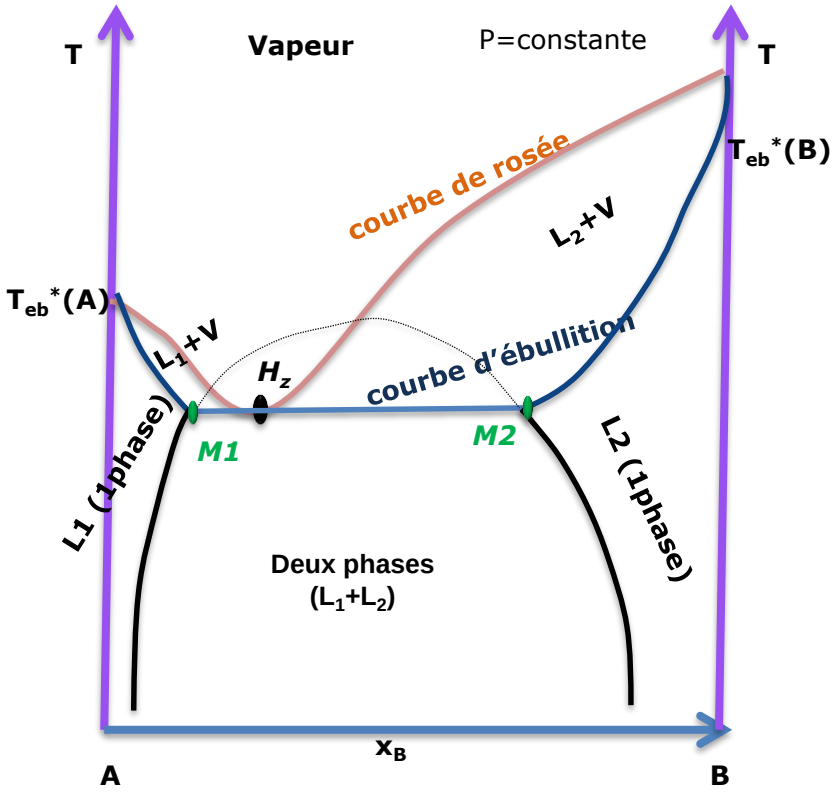
Systèmes binaires condensés (liquide-liquide)

Diagrammes Liquide-vapeur :(liquides partiellement miscibles)

2ème cas : La courbe de démixtion du milieu liquide est interrompue par la courbe d'ébullition et de rosée

Au domaine mono et biphasé habituels vient alors s' ajouter un domaine triphasé (on peut trouver deux phases liquides en équilibre avec la phase vapeur).

Ce domaine triphasé apparait dans le diagramme comme un segment de droite horizontal(M_1M_2)



Chapitre 6 : Systèmes binaires condensés

Solide - Liquide

Institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Nabeul

Cours de chimie Inorganique
(2ème année)

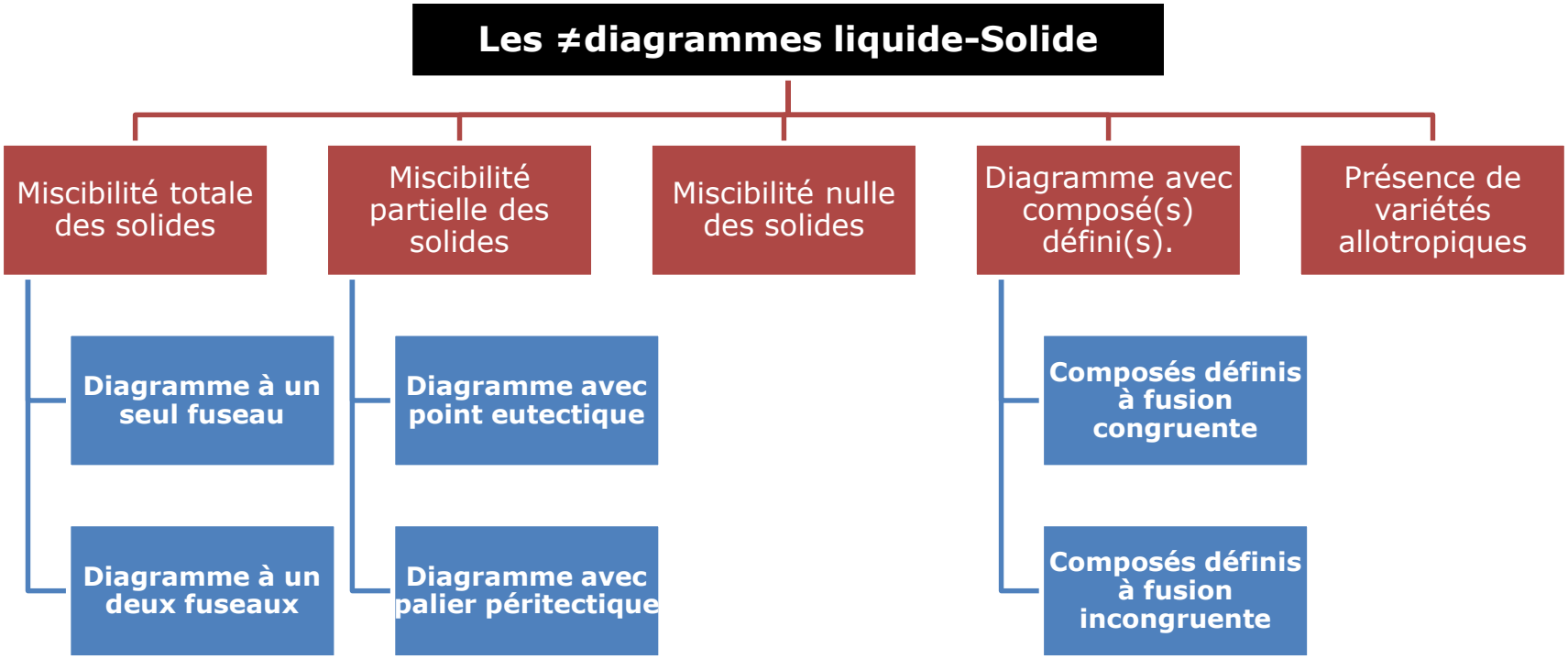
Mourad BEN SIK ALI
(2020-2021)

Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

I. Introduction

Dans cette étude, nous supposons que:

- La miscibilité est totale à l'état liquide,
- La pression n'a pas une influence significative sur le comportement des phases condensées (liquide et solides): seule les diagrammes isobares seront étudiés).



Remarque: Toutes les considérations générales vues dans le cas des diagrammes liquide-vapeur, restent largement valables (allures des diagrammes et des courbes d'analyse thermique, variance, règles de l'horizontal et des moments etc…).

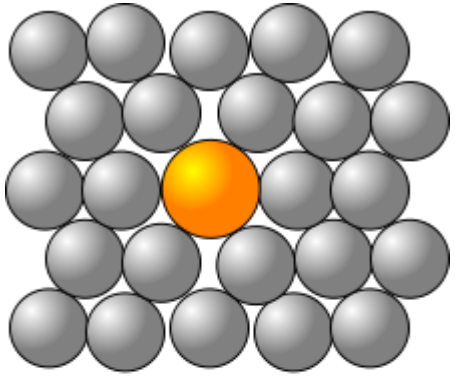
Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

I. Introduction

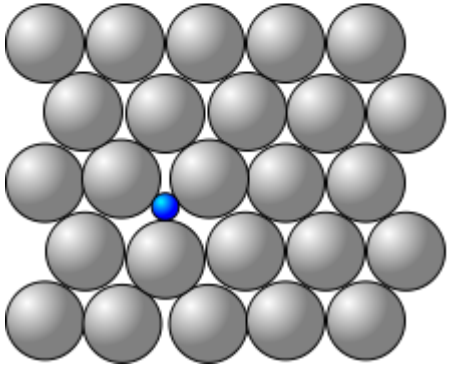
Les solutions solides

Une solution solide est une situation où un élément est dispersé au sein d'un cristal. L'élément est sous forme d'atomes interstitiels ou de substitution.

On peut cependant classer les solutions solides en deux catégories que sont les solutions interstitielles et les solutions par substitution.



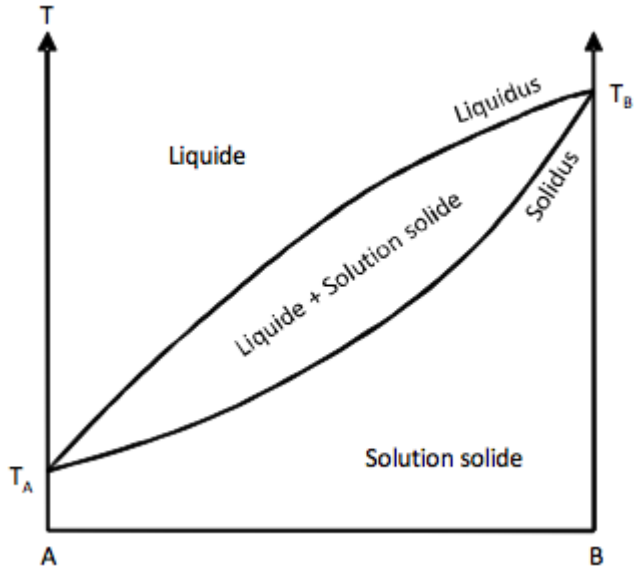
Formation d'une solution solide par substitution (ex: Cu-Sn):
Les atomes B, viennent substituer les atomes A dans le réseau cristallin . Cette situation ne peut pas toujours se réaliser .

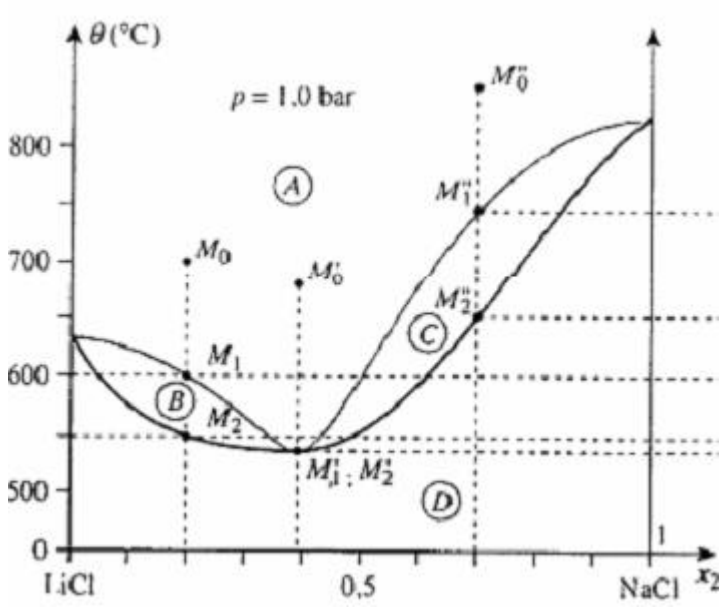


Formation d'une solution solide interstitielle(ex: Fer-C):
Les atomes d'un soluté B viennent s'installer dans les interstices, dans les cavités disponibles entre les atomes du solvant A. Ces solutions ne sont possibles que si le diamètre des individus B est très inférieur à celui des cavités disponibles dans le réseau cristallin du solvant A. En général, les atomes ou molécules B ont un diamètre beaucoup plus petit que ceux ou celles de A.

Solides totalement miscibles

Dans certains cas, les deux éléments forment une solution solide de même structure cristalline, au paramètre de maille près. C'est le cas si
- les éléments pur cristallisent dans le même réseau ;
- ont des rayons atomiques proches (écart inférieur à 15 %) ;
- et ont des propriétés physiques et chimiques proches, en particulier des électronégativités (capacité à attirer les électrons) proches.





Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

Solides totalement miscibles

Il peut y avoir deux types de diagrammes:

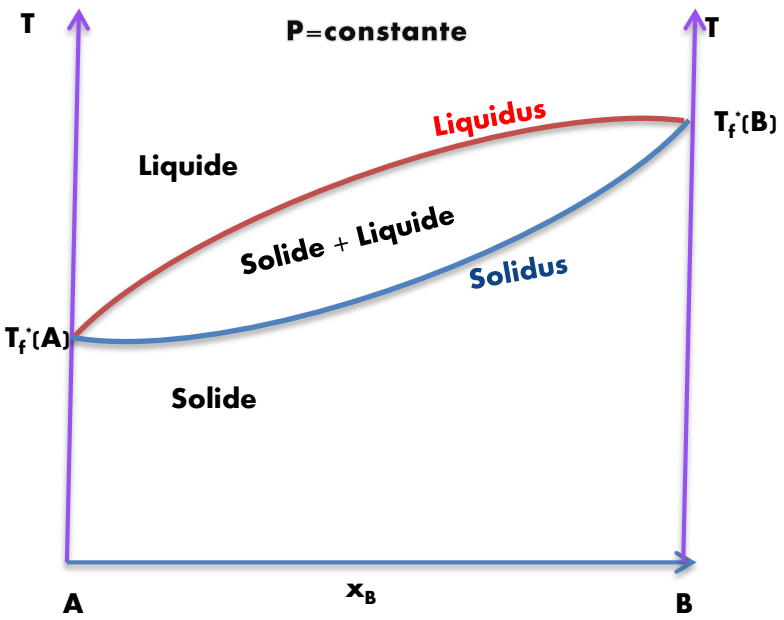


Diagramme à un seul fuseau

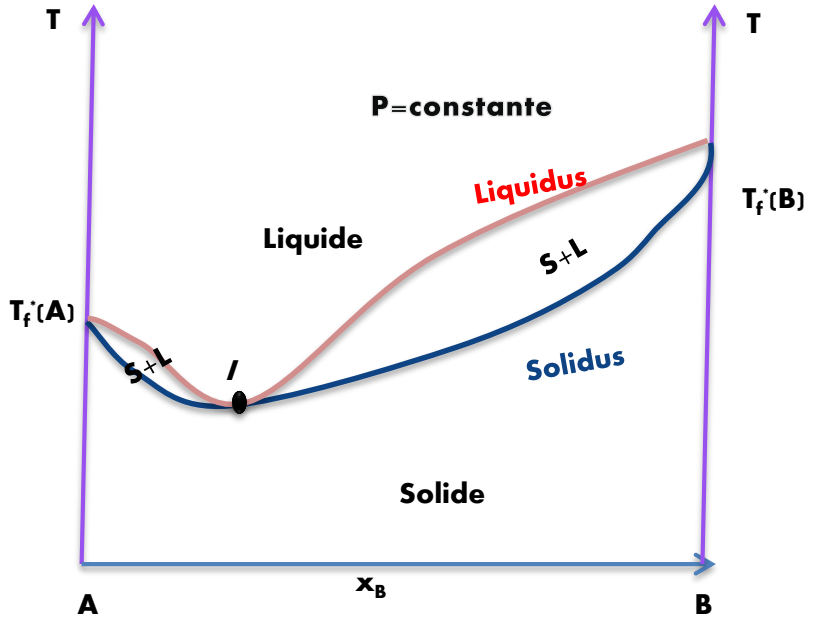


Diagramme à deux fuseaux

Diagramme à un seul fuseau

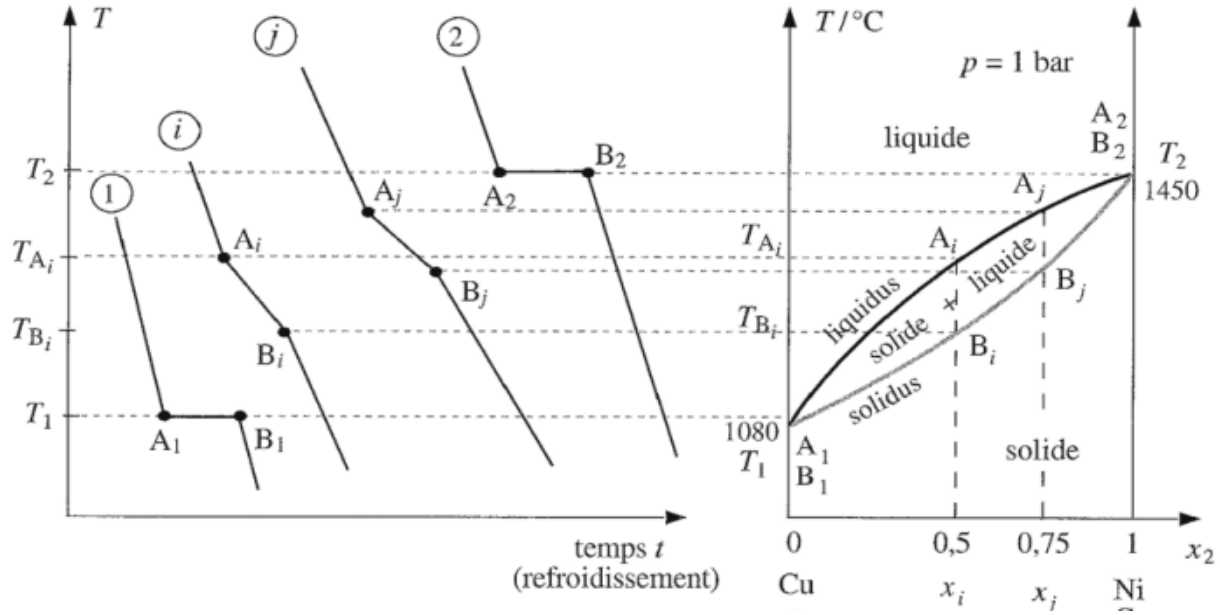
Exemples:

Or-Argent;
Argent-Paladium;
Cuivre-Nickel;

Construction:

À partir des courbes de refroidissements en fonction du temps de solutions de différentes compositions.

- **Exemple** : diagramme binaire isobare Cu-Ni

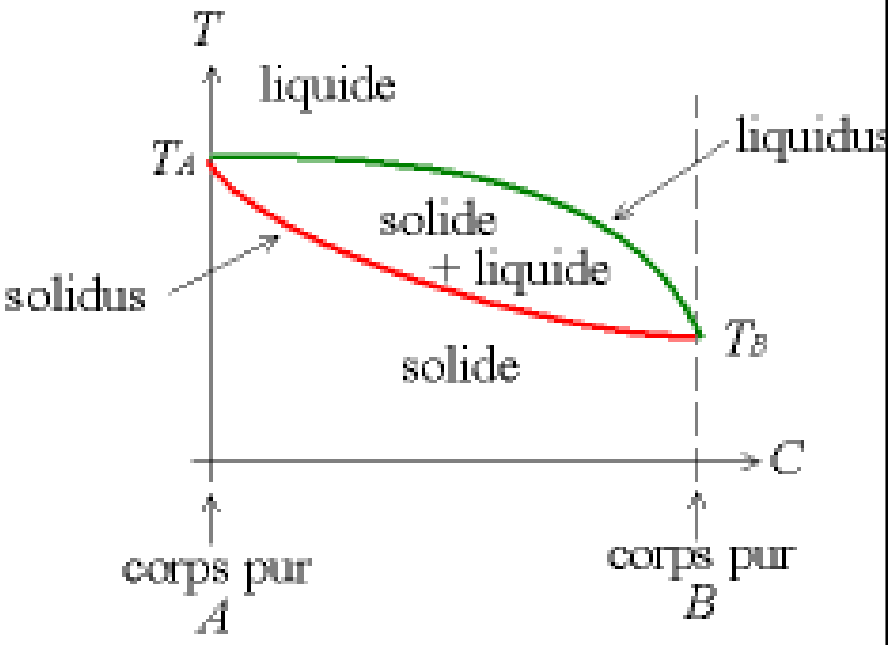


Lecture du diagramme:

Le diagramme est formé par deux courbes :
- l'une représentant la fraction molaire (ou massique) de la phase liquide en B (courbe supérieure) appelée liquidus.
- **l'autre représentant la fraction molaire(ou massique) de la phase solide en B (courbe inférieure) appelée solidus.**

Le domaine au dessus du liquidus, contient une seule phase liquide homogène (v=2).

Au dessous du solidus, existe une seule phase solide (domaine de la solution solide, v=2). Entre les deux courbes, coexistent la phase liquide homogène et la solution solide (v=1).



T_f^*(A) et T_f^*(B) représentent respectivement les température de fusion de A et de B

N.B : Les compositions de chaque phase en A et en B sont données par lecture directes des projections avec le solidus et le liquidus sur l'axes des abscisses (liquide sur le liquidus et solide sur le solidus).

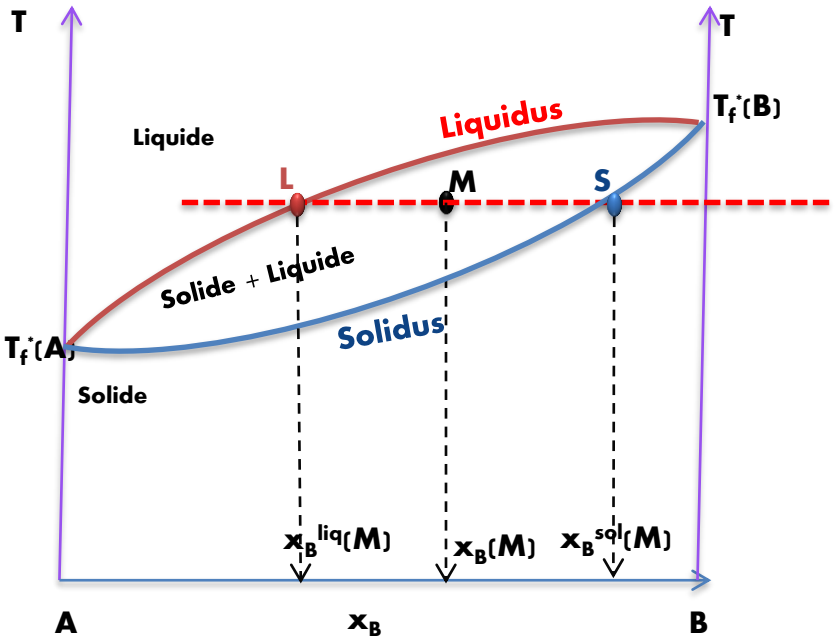
Détermination de la composition d'un mélange

Règle dite de « l'horizontale »: composition de chaque phases:

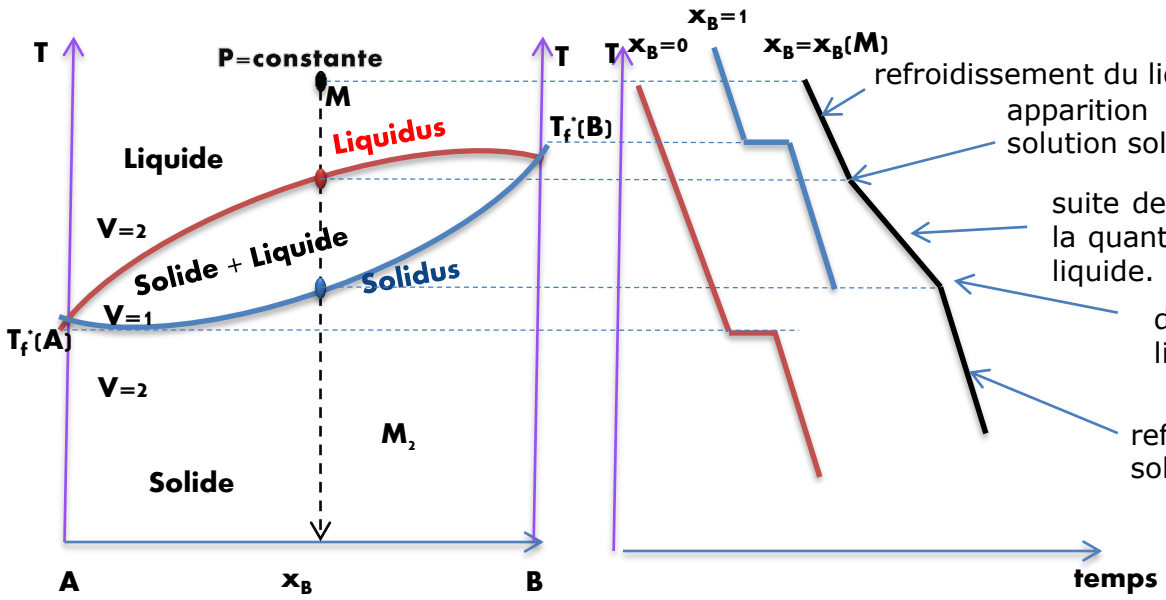
Dans un mélange biphasé (représenté par le point M de la figure), les compositions des phases liquide et solide en équilibre ($x_B^{liq}(M)$ et $x_B^{Sol}(M)$) sont respectivement données par les abscisses des intersections de l'isotherme (l'horizontale) avec les courbes du liquidus (point L) et du solidus (point S).

Règle dite des « moments chimiques »: quantité de matière dans chaque phases:

Les quantités de matière du solide et du liquide en équilibre se déterminent par les relations :
N_{liq} . ML = N_{sol} . MS (ou encore m_{liq} . ML = m_{sol} . MS si onraisonne avec les fractions massiques).
Et N_{totale}= N_{liq} + N_{sol} (ou m_{totale}= m_{liq} + m_{sol})



Allure des courbes de refroidissement isobare



refroidissement du liquide.

apparition des premiers cristaux de la solution solide

suite de la formation de la solution solide dont la quantité augmente au détriment de la phase liquide.

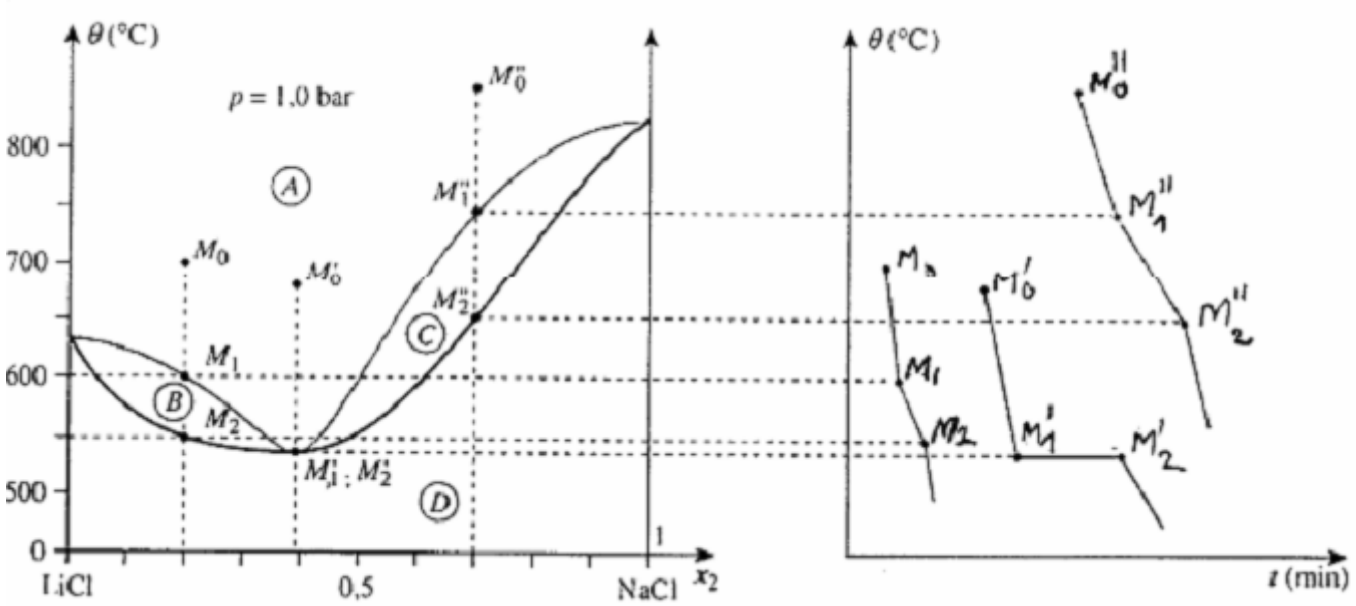
disparition de la dernière goutte du liquide.

refroidissement de la solution solide.

Diagramme à deux fuseaux

Exemples:

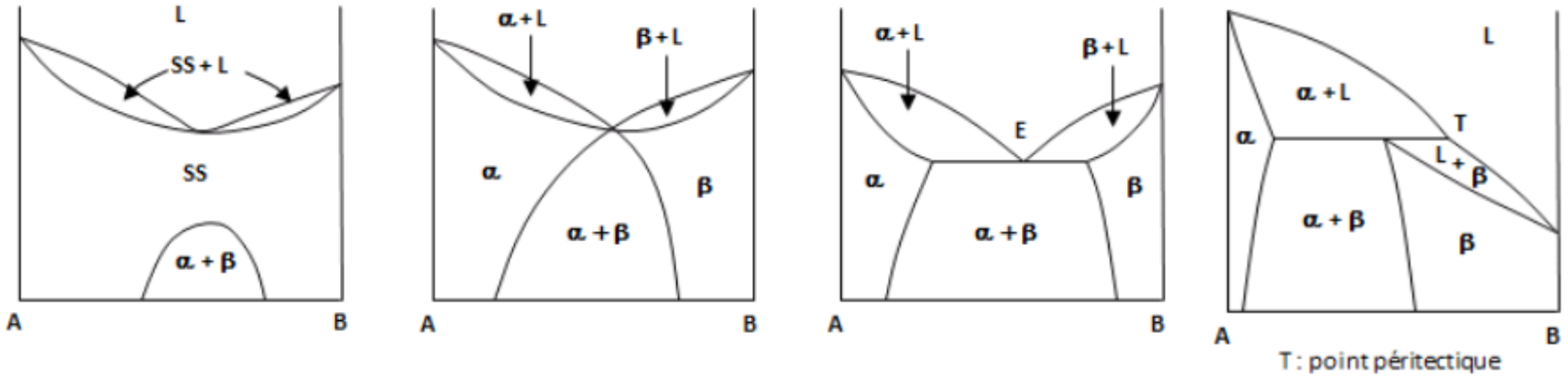
LiCl-NaCl, As-Sb, $HgBr_2$-HgI_2, $Na2CO_3$-K_2CO_3



Le point correspondant au minimum de température est appelé **point indifférent.** Lors de la fusion (ou la solidification) d'un mélange ayant la composition de ce minimum, le liquide et le solide conservent exactement la même composition durant tout le changement de phase : la variance du système est alors nulle et la température reste constante.

Miscibilité partielle des solides

Dans la majorité des cas de mélanges, il n'existe pas de miscibilité des constituants en toutes proportions à l'état solide.
Quand A et B cristallisent dans deux systèmes différents, il peuvent conduire à la formation de plusieurs types de phases solides homogène.

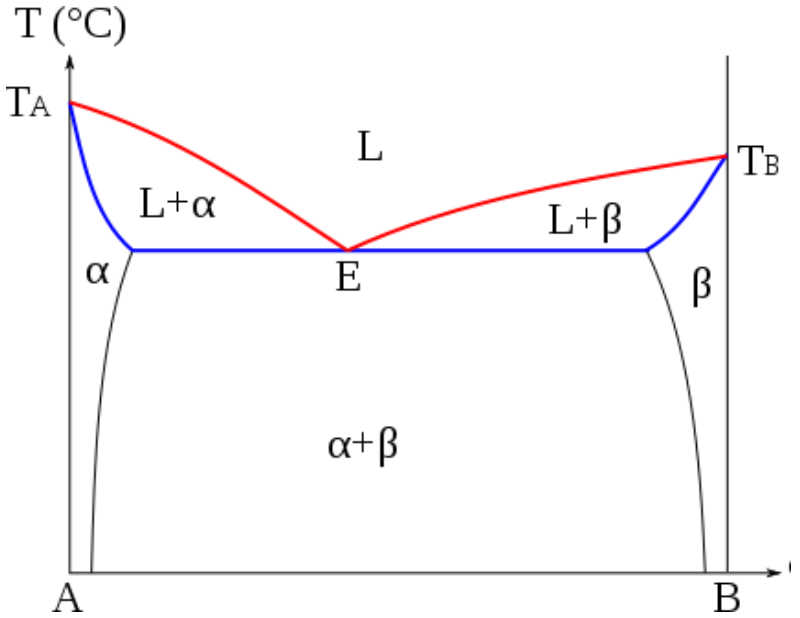


Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

Miscibilité partielle des solides

Les diagrammes binaires relatifs à de tels systèmes ont généralement une allure identique à celle représenter dans la figure suivante:

Ce diagramme comporte six zones :
- la zone liquide L, en haut ;
- la zone solide α, qui est une solution solide de B dans A (A est majoritaire) ;
- la zone solide β, qui est une solution solide de A dans B (B est majoritaire) ;
- la zone solide α+β, où les deux solutions solides sont présentes côte à côte, on a des cristaux d'α et des cristaux de β ;
- Les deux zones liquide + solide :
  cristaux de solution solide α dans du liquide, L+α,
  cristaux de solution solide β dans du liquide, L+β.



Les deux fuseaux de solidifications se raccordent dans la région centrale du diagramme en faisant **apparaitre un point d'équilibre invariant** entre une phase liquide commune et 2 phases solides appartenant respectivement aux deux solutions solides,

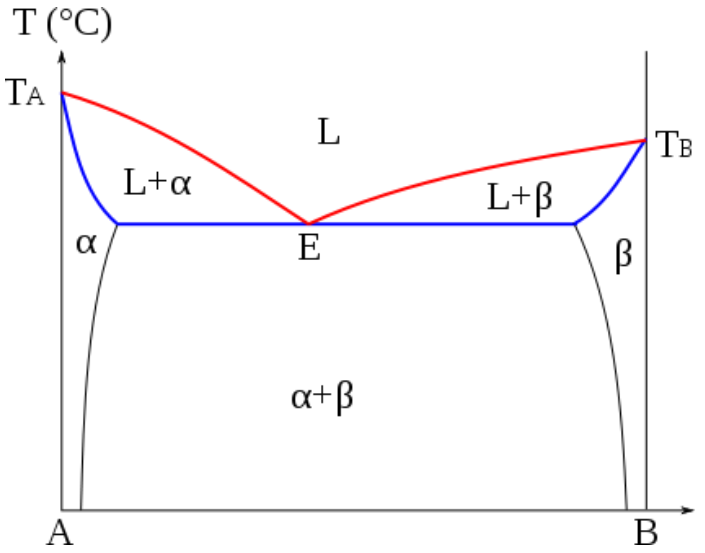
Suivant la position de la température caractéristique du point triple, par rapport aux températures de fusion des constituants purs, on distingue deux types de diagrammes:
- **Diagramme avec point eutectique,**
- **Diagramme avec palier péritectique.**

La courbe du haut (en rouge) correspond au **liquidus**, c'est-à-dire à la température au dessus de laquelle il n'y a que du liquide ;
la courbe du bas (en bleu) correspond au **solidus**, c'est-à-dire à la température en dessous de laquelle il n'y a que du solide.

Diagramme avec point eutectique

Dans ces diagrammes, la température du point invariant est **<u>inférieure à celles de fusion des deux constituants.</u>**
Exemples: Ag-Cu; Cr-Zn; Zn-Cd.

En ce point invariant appelée : **le point Eutectique**, coexistent les trois phases : liquide, α et β.
Elles coexistent sur toute la droite eutectique (CED), avec des proportions différentes.
La variance est nulle sur toute cette droite.



<u>Équilibre invariant eutectique binaire (généralité) :</u>

Il est schématisé par la réaction :

liquide ↔ (solide 1 (α) + solide 2 (β))

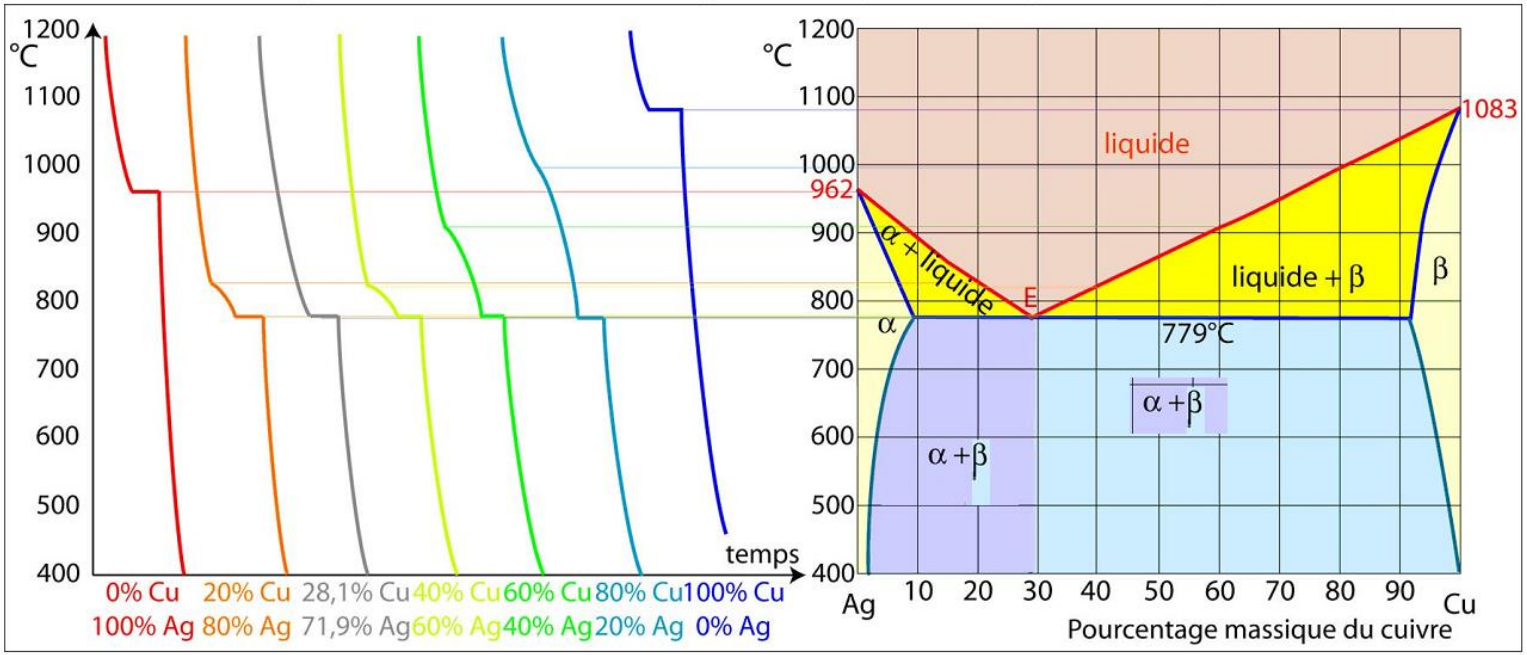
Lors de la solidification du liquide eutectique (celui de l'équilibre invariant à trois phases), il se forme simultanément deux phases solides distinctes. La réaction s'opère à température constante.

Le liquide eutectique est celui qui fond à plus basse température, c'est là l'origine du terme eutectique (du grec eu = bien et teikein = fondre). Le palier eutectique appartient entièrement à la courbe de solidus.

Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

Diagramme avec point eutectique

exemple



L'exemple présenté ici est l'alliage binaire argent-cuivre.

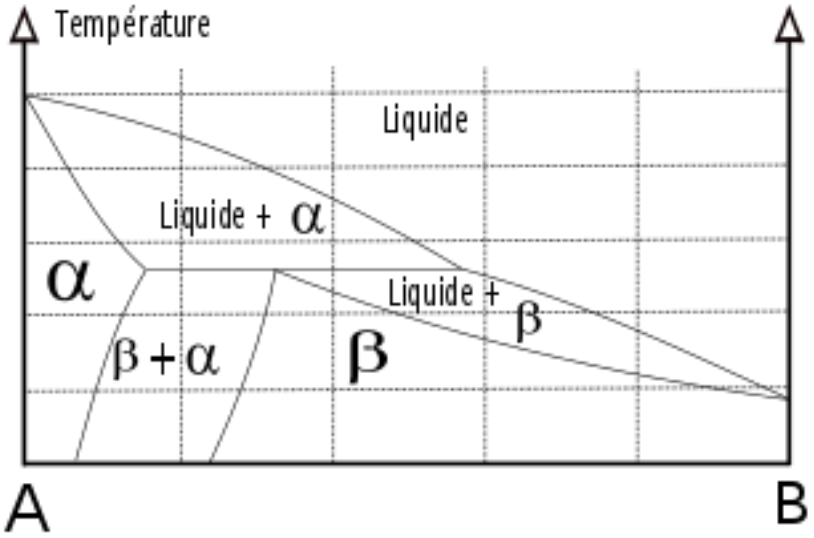
- **<u>Les températures de fusion</u>** de l'argent et du cuivre purs sont respectivement de 962°C et de 1083°C.
- À 779°C, **<u>la solubilité</u>** du cuivre dans l'argent est de 8,8% massique et la solubilité de l'argent dans le cuivre est de 8% massique.
- Pour les alliages compris entre ces deux intervalles, l'ensemble des courbes de refroidissement présente un palier isotherme dont la longueur maximale se situe au point eutectique (point E situé à 779°C avec 60,1% d'argent et 39,9% de cuivre).

Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

Diagramme avec palier péritectique

Lorsque les deux constituant A et B présentent un écart important entre les températures de fusion, il arrive que le point Eutectique se substitue par un autre point appelé **péritectique P.**
Un tel comportement est rencontré avec les systémes suivants : Hg-Cd, Cu-Co, Pt-W et AgCl-LiCl.

En ce point invariant appelée : **le point péritectique**, coexistent les trois phases : liquide, α et β.
Elles coexistent sur toute le palier péritectique ($\alpha_1\beta_1$P), avec des proportions différentes.
La variance est nulle sur toute cette droite.



Équilibre invariant péritectique binaire (généralité) :

Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique (point P) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases. Il est schématisé par la réaction :

Liquide + solide 1 (α) $\leftrightarrow$ solide 2 (β)

Contrairement à la situation eutectique, un équilibre péritectique ne marque donc pas la fin de la solidification et il est fréquent que plusieurs équilibres de ce type s'enchaînent en cascade vers les températures décroissantes, par exemple sur le diagramme Cu-Zn
Le solide péritectique stable en dessous du palier fond en s'entourant du solide stable au-dessus du palier, d'où le terme péritectique (du grec peri = autour et teikein = fondre). La fusion péritectique est également appelée fusion incongruente.

Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

Diagramme avec palier péritectique

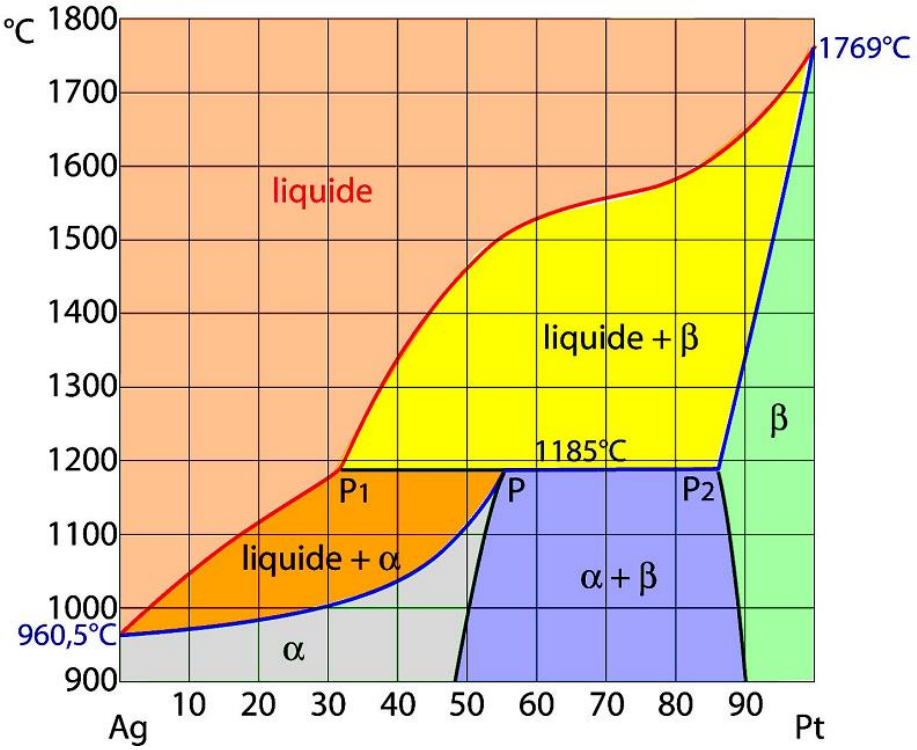
exemple

La partie supérieure du diagramme de phases de l'alliage argent platine illustre l'aspect typique d'une transformation du type péritectique.

Le point péritectique se situe à 1185°C pour une composition de 55%m de platine et 45%m d'argent.

À cette composition, juste au-dessus de 1185°C coexistent deux phases, une phase β solide de composition Cβ = 86% Pt et une phase liquide de composition Cl = 32% Pt.

À 1185°C, ces deux phases se transforment brutalement en une seule phase solide α de composition Cα =55% Pt.

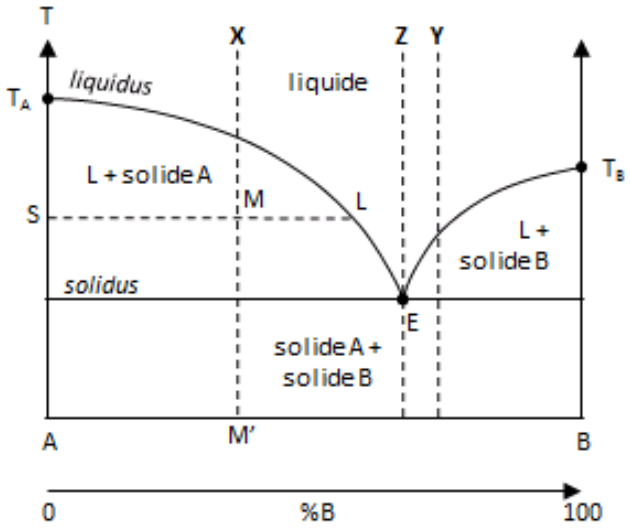


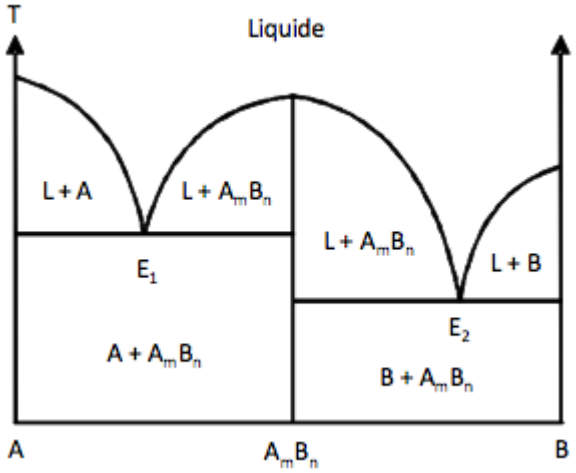
Le liquidus (en rouge) et le solidus (en bleu) n'ont que deux points de rencontre à 0% et à 100% de platine. Le point P est appelé point péritectique du diagramme.

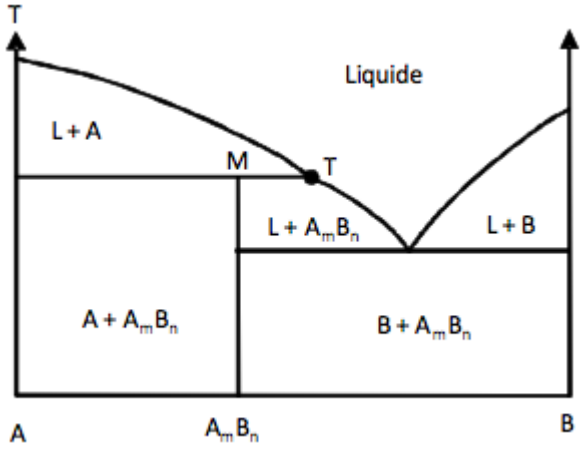
N.B: seules les deux courbes correspondant aux composés purs présentent un palier comme caractéristiques

Miscibilité nulle des solides

Ce type de diagramme peut être considéré comme un cas particulier du précédent : les domaines de miscibilité partielle disparaissent. Les diagrammes de ce type constituent le cas le plus rencontré. En effet pour les obtenir, il suffit que les constituant A et B soient non miscibles à l'état solide.

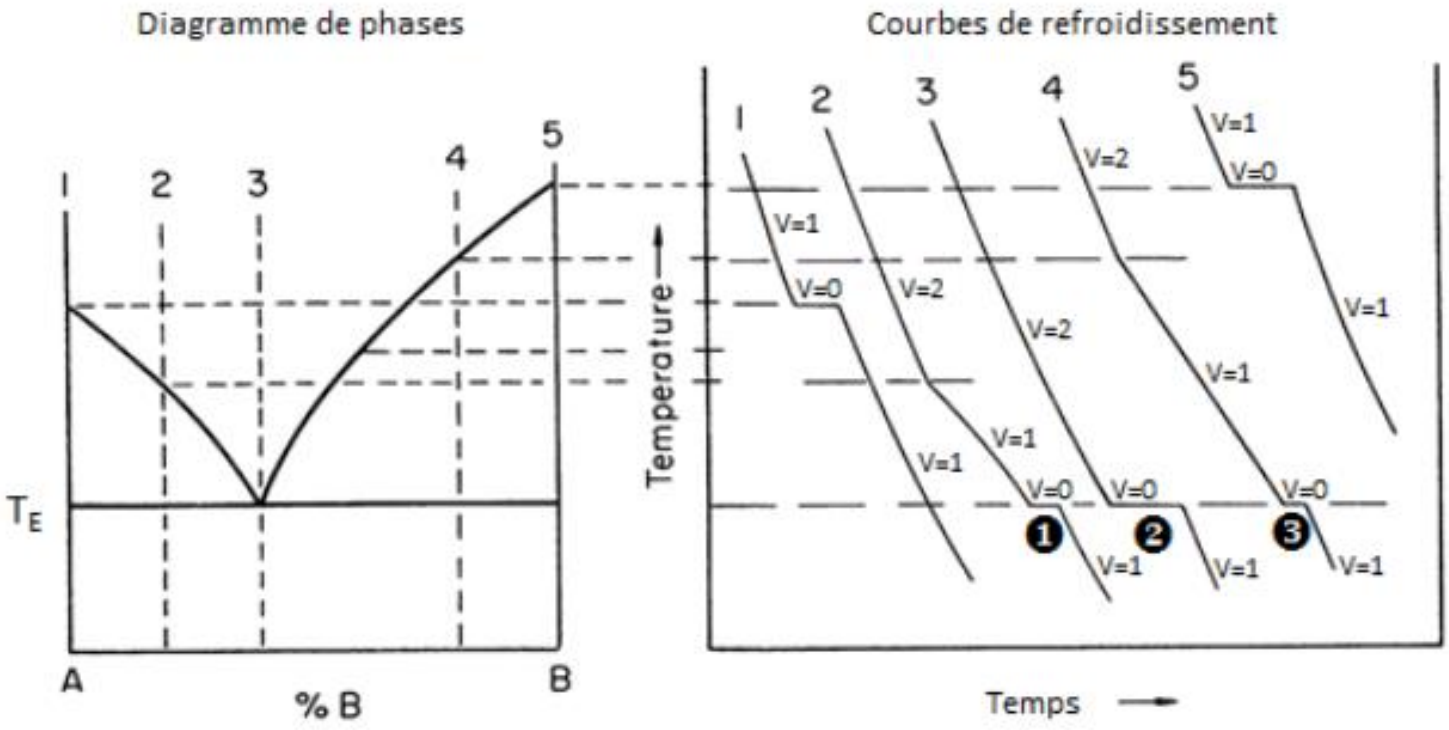






Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

Miscibilité nulle des solides : construction du diagramme

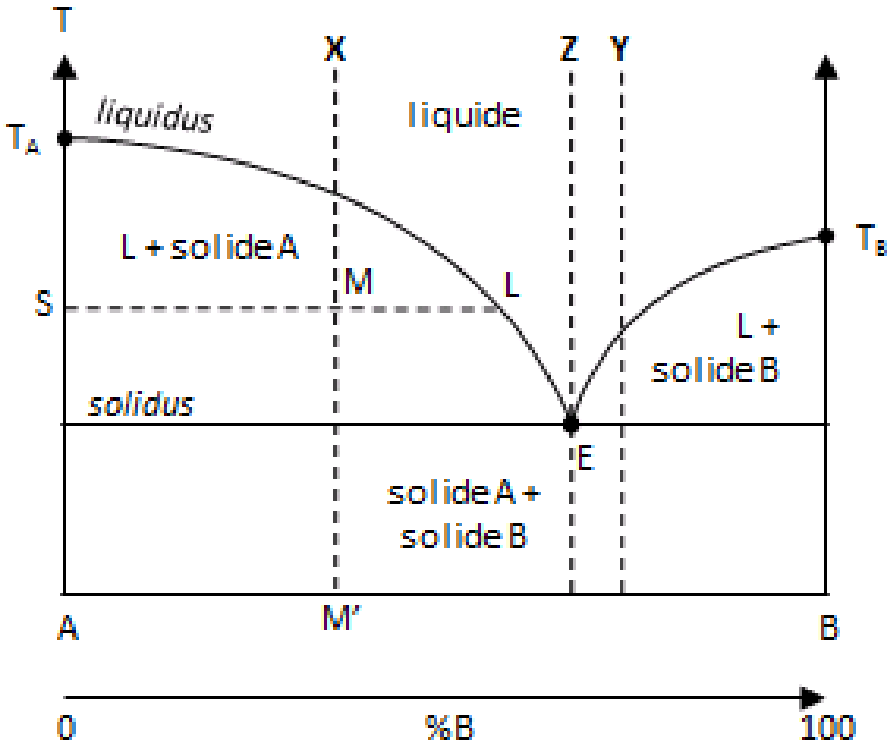


La Figure montre comment, à partir de l'étude de courbes de refroidissement, on obtient le diagramme de phase solide-liquide d'un système binaire A-B présentant un eutectique et aucune miscibilité entre les constituants à l'état solide.

Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

Miscibilité nulle des solides : Allure du diagramme

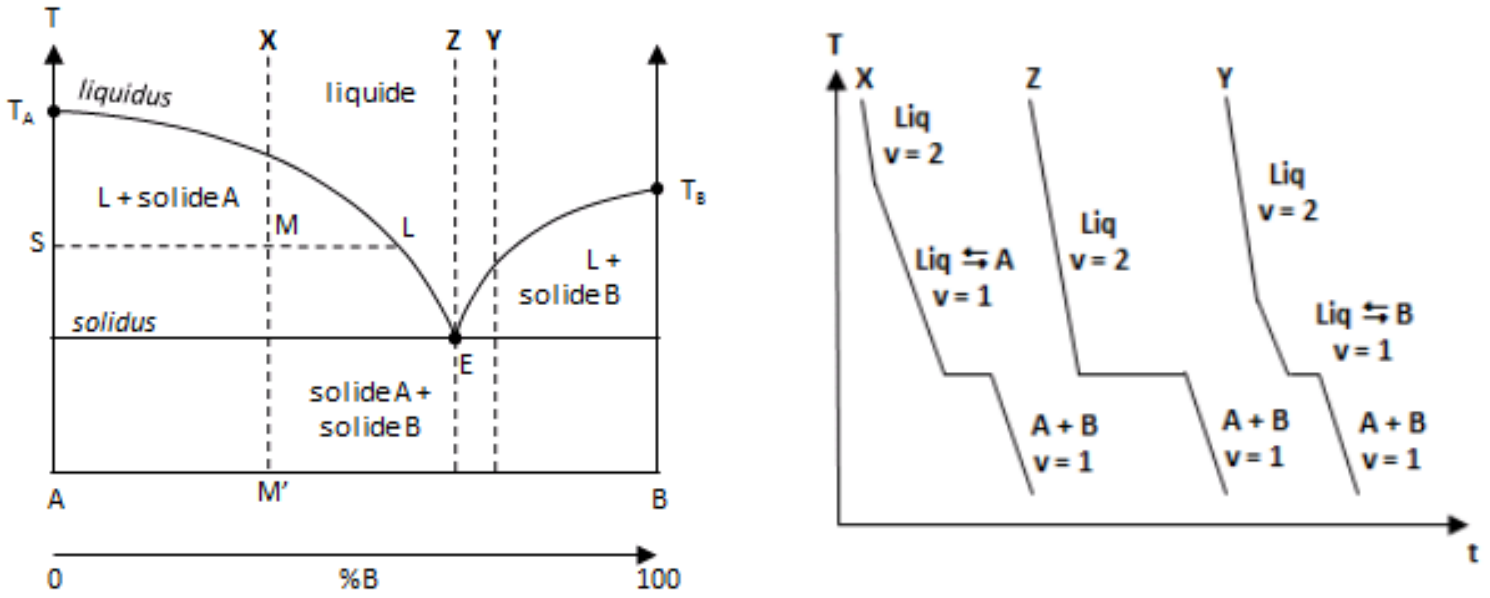
Le diagramme fait apparaître **4 zones:**



N.B: Pour toute composition, la température de fusion d'un mélange binaire de composés non miscibles à l'état solide est inférieure aux températures de fusion des corps purs pris à la même pression.

Courbe d'analyse thermique

La Figure représente les courbes de refroidissement (température du mélange en fonction du temps pendant le refroidissement du système) de différents mélanges X, Y et Z portés à l'état de fusion.



Différents phénomènes peuvent être observés :

- à chaque changement de variance, on observe une rupture dans la courbe de refroidissement ;
- sur le palier eutectique (T_E), la température reste constante jusqu'à disparition complète du liquide et l'équilibre est liquide ⇄ solide A + solide B (v = 0) ;
- le mélange eutectique a un comportement identique à celui d'un corps pur.

Cas particuliers

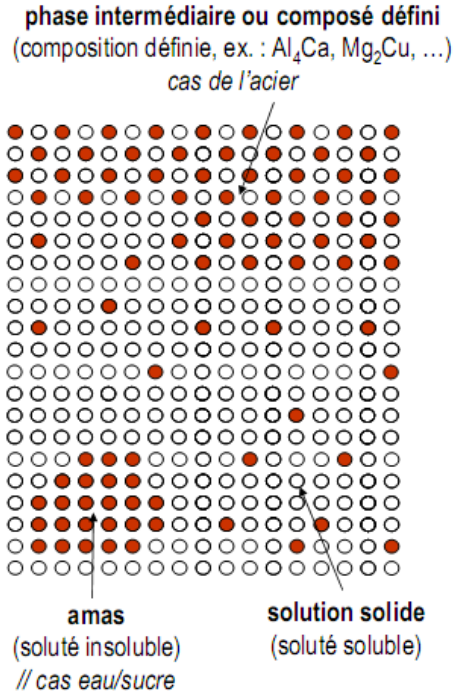
Diagramme avec composé défini.

Il arrive souvent que pour des proportions particulières, Les constituants A et B réagissent pour entre eux pour former **un composé défini A_mB_n**.

Ceci se manifeste sur les diagrammes par la **présence d'une ligne verticale** partant de la composition correspondante au composé défini en question.

On distingue deux types de composés définis :

- Composés définis **à fusion congruente** : ils sont stables jusqu'à leur point de fusion.
- Composés définis **à fusion incongruente** : ils se décomposent avant d'atteindre leur point de fusion théorique.



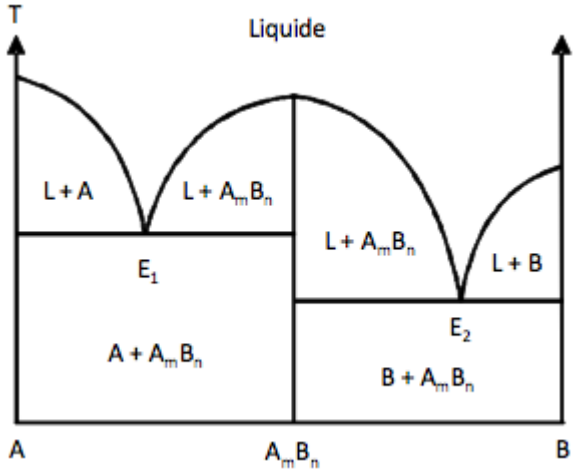
Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

Diagramme avec composé défini.

Composés **définis à fusion congruente**

(Ils sont stables jusqu'à leur point de fusion)

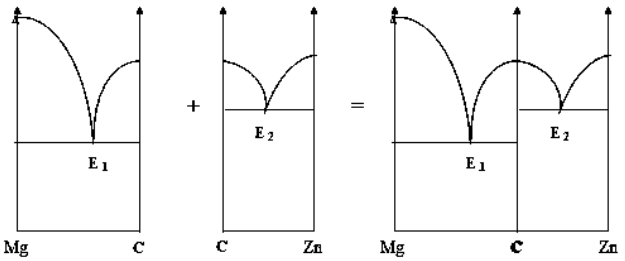
Cas particuliers



L'existence de la verticale C indique la présence d'un composé défini. Sa formule est donc A_mB_n. Ce composé est à fusion congruente

Puisque sa verticale arrive jusqu'au liquidus (AE1IE2B), **le point I est appelé point indifférent** et sa température correspond à la température de fusion du composé défini.

Ce diagramme peut être considéré comme **la juxtaposition de deux diagrammes** solide-liquide simple A-A_mB_n et A_mB_n-B. Le composé A_mB_n se comporte comme un corps pur.





Faites attention lors de la détermination de la formule du composé défini pour les diagrammes T=f(fraction maassique)

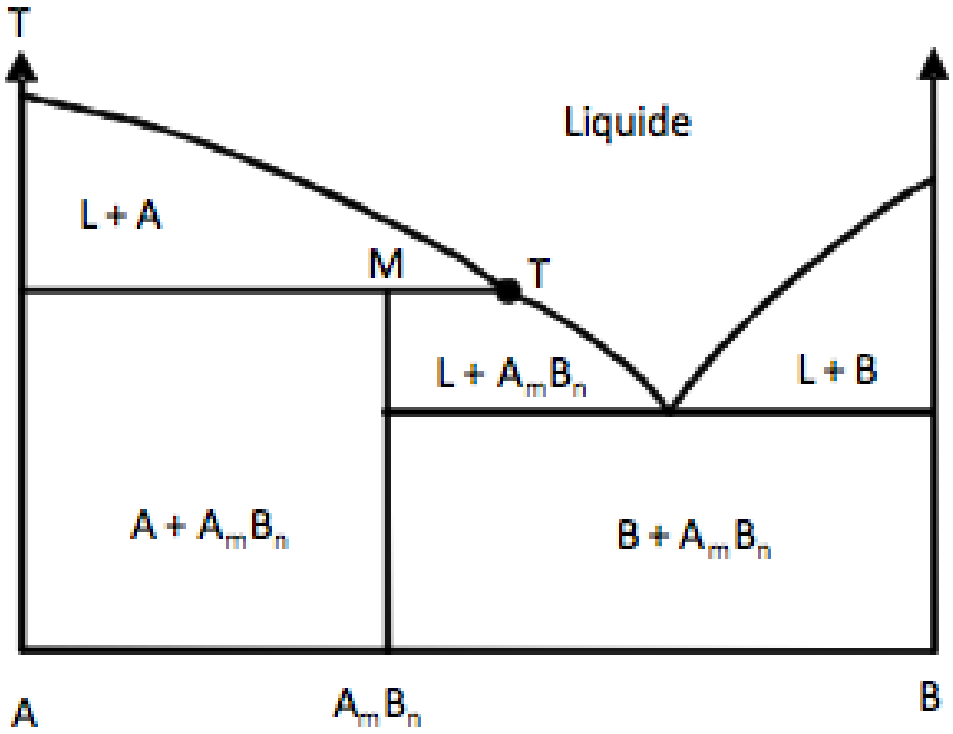
Systèmes binaires condensés (Solide-liquide)

Diagramme avec composé défini.

Cas particuliers

Composé défini à fusion incongruente

Dans le cas où la verticale, indiquant la présence d'un composé défini n'atteint pas le liquidus, le composé défini se décompose avant de fondre à une température appelé température de fusion incongruente.



Au point M, on a l'équilibre suivant :

Liquide + A ⇄ A_mB_n

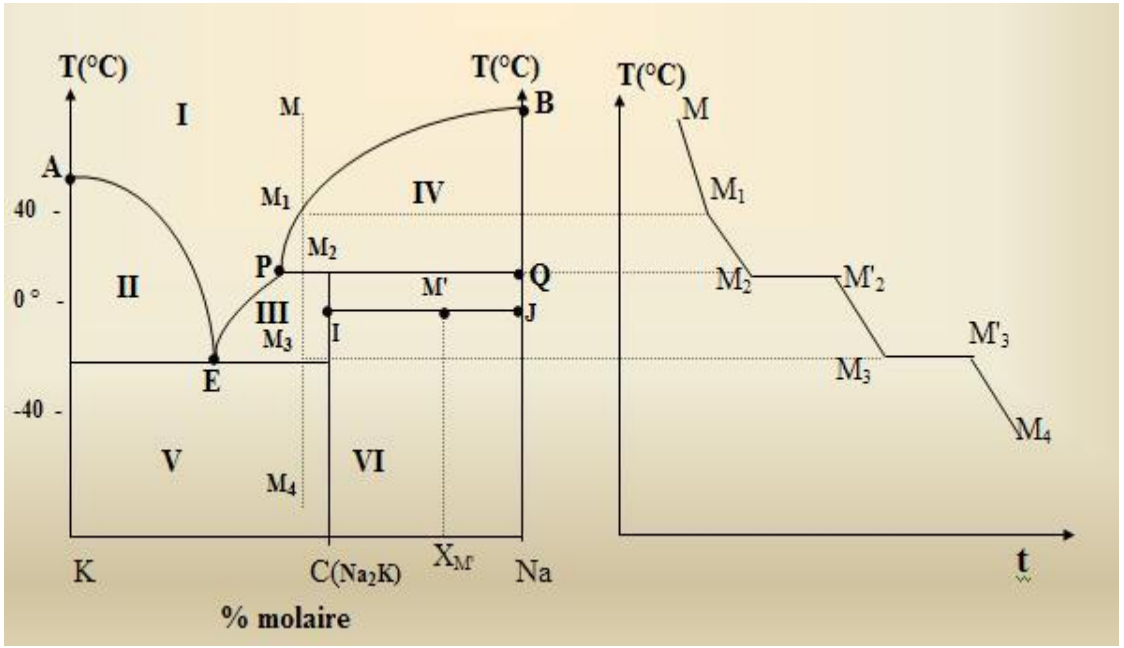
V. Diagramme avec composé défini.

Cas particuliers

Composé défini à **fusion incongruente**

Courbes d'analyse thermique

La courbe d'analyse thermique d'un mélange M de composition X_M présente une cassure et deux paliers :



MM_1 : Refroidissement du liquide
M_1 : Apparition des premiers cristaux de Na
M_1M_2 : Poursuite de la formation de Na
M_2 : Apparition du composé défini C
$M_2M'_2$: Equilibre entre liquide, Na et C
M'_2 : Disparition de Na
M'_2M_3 : Refroidissement du liquide + C
M_3 : Apparition de K
$M_3M'_3$: Equilibre entre liquide, K et C
M'_3 : Disparition du liquide
M_4 : Refroidissement de K + C

V. Diagramme avec composé défini.

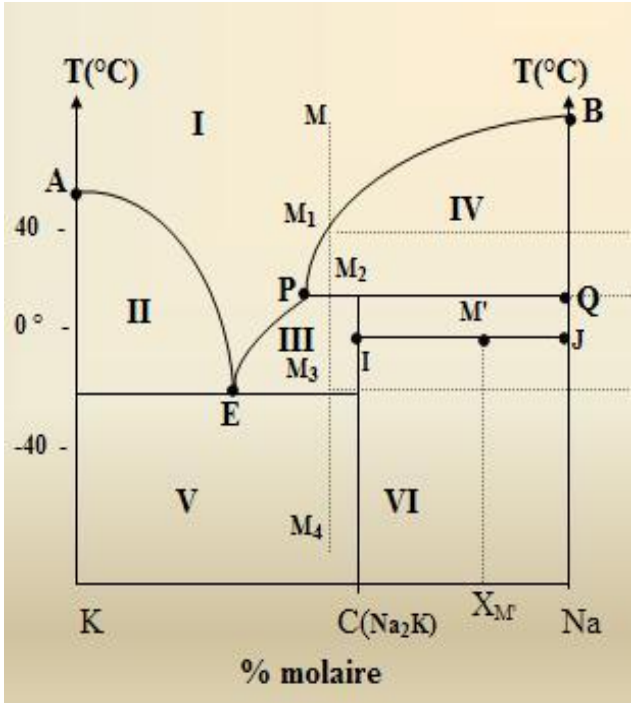
Application de la régle des moments

Dans le cas des diagrammes binaires présentant des composés définis, il faut faire attention lors de l'application de la règle des moments.
Dans le diagramme précédent, si par exemple on veut calculer le nombre de mole de chacune des phases existantes, lorsqu'on a un mélange de composition 85 % en Na à la température de 0°C, avec nC le nombre de moles du composé défini C et nNa le nombre de moles de Na,

~~$n_C \cdot IM' = n_{Na} \cdot M'J$~~ faux

$N_{1(sd)} \cdot IM' = n_{Na(sd)} \cdot M'J$ Vrai

Cas particuliers



avec n_1 le nombre de moles d'un solide composé de K et Na de composition Na_2K.
Dans cet exemple : IM' = 18,33 et M'J = 15
Si le mélange initial est composé de 100 moles, on peut écrire alors :

$$n_1 \cdot 18{,}33 = n_{Na} \cdot 15$$
$$n_1 + n_{Na} = 100$$

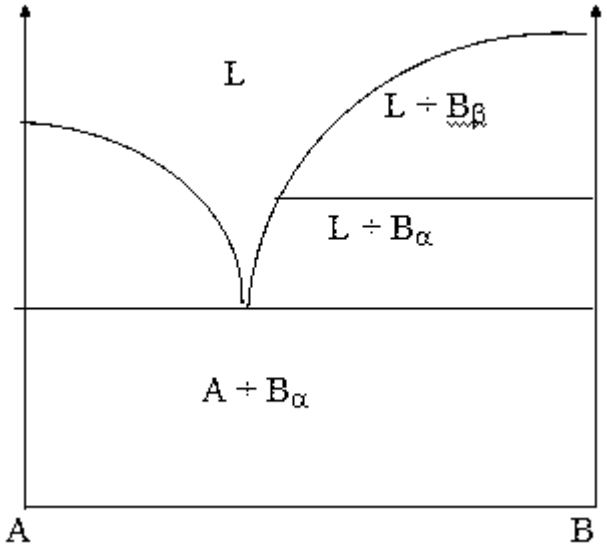
d'où à $n_1 = 45$ moles et $n_{Na} = 55$ moles
$n_1 = 45$ moles en total e Na et de K,
Sachant que deux moles de Na et une mole de K (trois moles au total) forment une mole de C.
le nombre de mole de C est donc : $n_C = 15$ moles.

Présence de variétés allotropiques

Cas particuliers

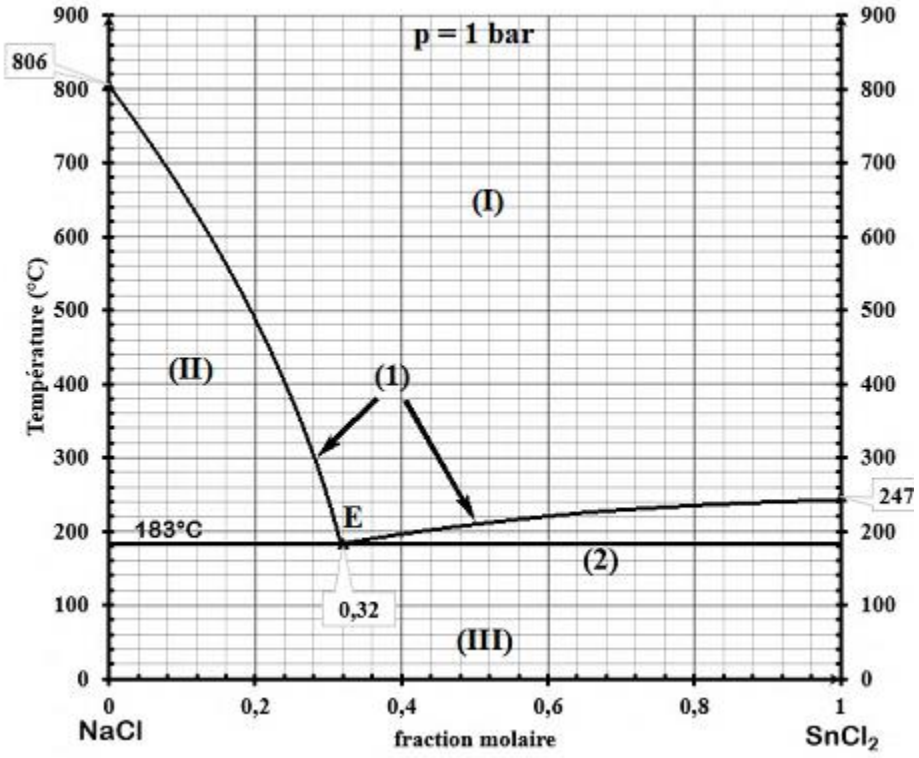
Dans le cas où le composé solide présente des **variétés allotropiques** (cristallisation dans des systèmes cristallins différents), la transition d'une variété allotropique à une autre se manifeste sur le diagramme :

- Soit par **une ligne horizontale**, constituant la frontière entre les domaines des deux variétés allotropiques, lorsqu'il s'agit d'un corps pur ou d'un composé défini.
- Soit par une ligne quelconque, s'il s'agit d'une solution solide : puisque dans ce cas, la température de transition peut dépendre de la composition.



Exercice (concours 2017/2018 MP)

Le graphique ci-dessous représente le diagramme d'équilibre solide-liquide du système NaCl-$SnCl_2$



I-1) Que peut-on dire de la solubilité mutuelle de NaCl et $SnCl_2$ à l'état solide et à l'état liquide ?

I-2) Indexer le diagramme en précisant la nature des phases présentes dans les différents domaines numérotés de (I) à (III).

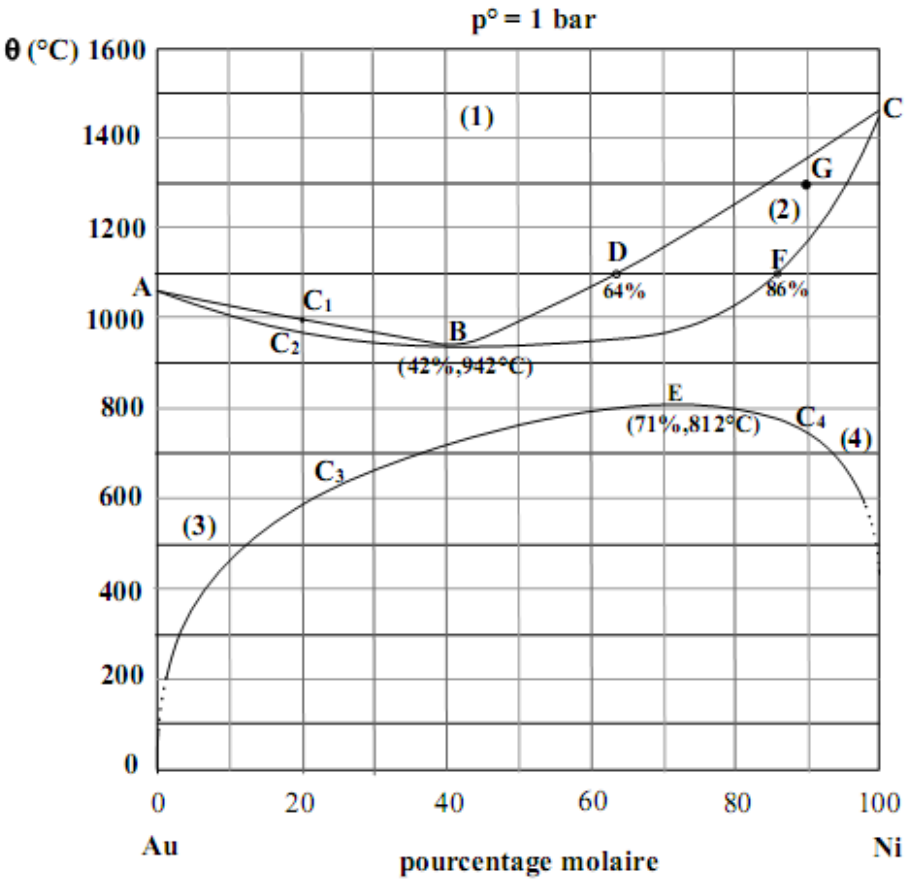
I-3) Nommer les courbes numérotés (1) et (2) sur le diagramme.

I-4) Indiquer les phases en équilibre sur le palier de température à 183°C.

I-5) On refroidit sous pression constante (p =1 bar) jusqu'à la température de 300°C, 5 mol d'un mélange liquide NaCl-SnCl2 dont la fraction molaire en $SnCl_2$ est égale à 0,2.
Déterminer la quantité (en mol) de chacune des phases présentes à cette température.

Exercice (concours 2013 T)

On considère le diagramme isobare solide-liquide du binaire Au-Ni :



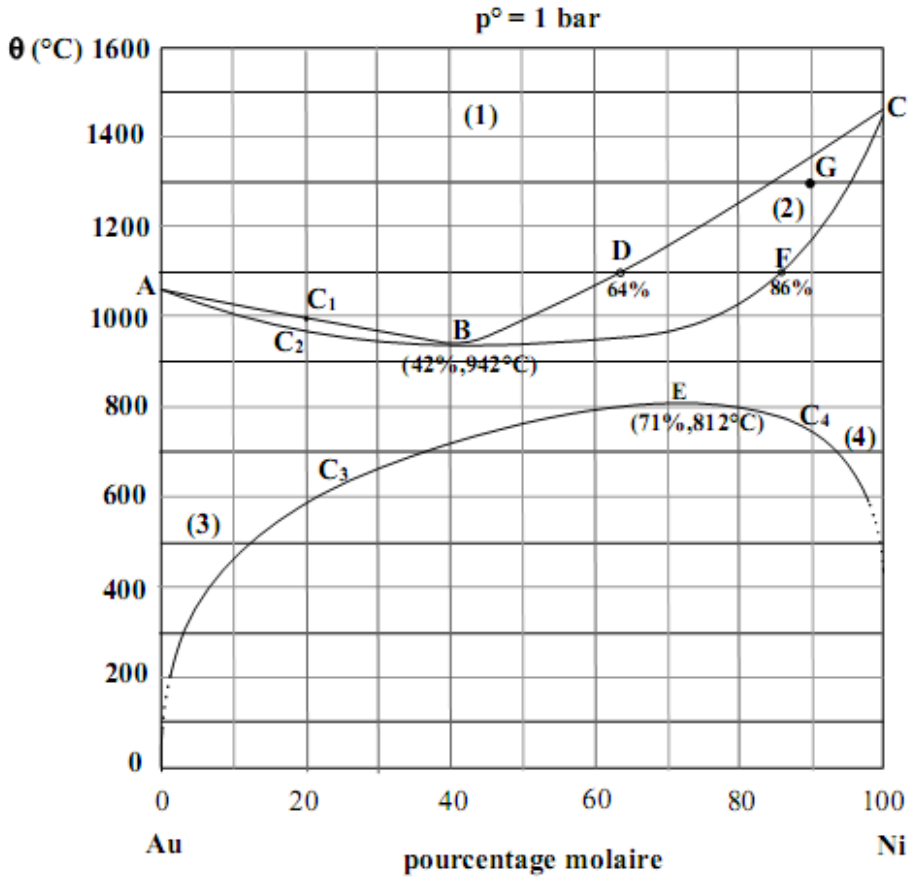
1) Indiquer les phases existantes dans les domaines (1), (2), (3) et (4).

2) Dans quel domaine de température l'or et le nickel sont-ils totalement solubles ?

3) Que représentent les points A, B, C et E sur le diagramme ?

4) Nommer les courbes C1, C2, C3 et C4 sur le diagramme.

Exercice suite (concours 2013 T)



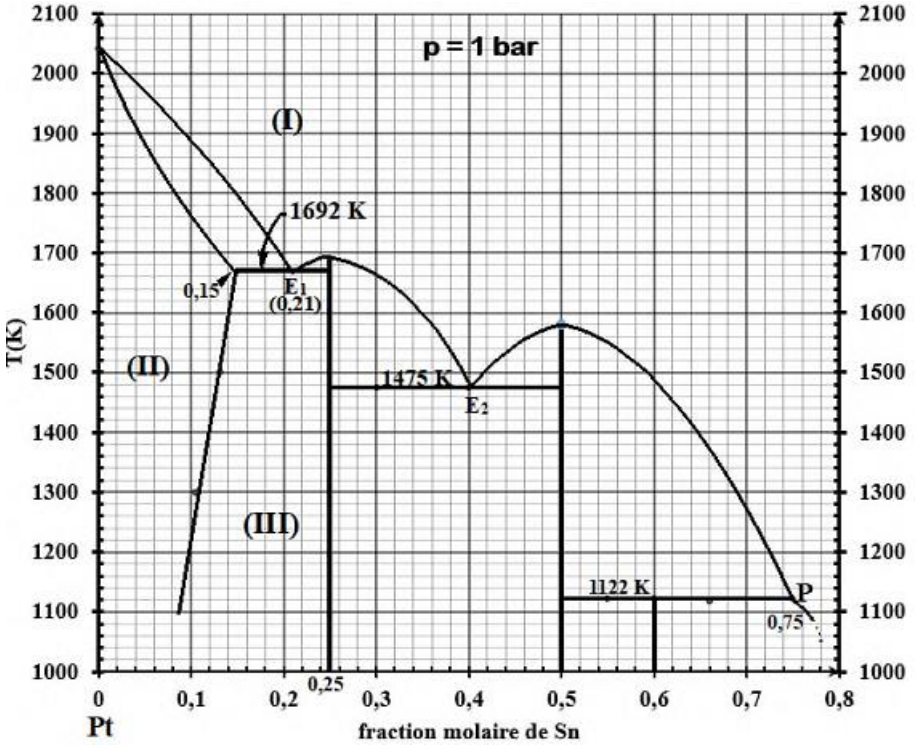
5) Donner, au point A, les expressions des potentiels chimiques du constituant pur dans les deux phases en équilibre.

6) Ecrire la (ou les) relation(s) que doivent vérifier les potentiels chimiques de l'or et du nickel dans le cas du système représenté par le point G sur le diagramme.

7) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement de 1100°C jusqu'à 600°C pour un mélange 42% molaire en Ni.

Exercice (concours 2017/2018 PC)

On se propose d'étudier l'équilibre solide-liquide du système Platine(Pt)-étain (Sn) sous la pression de 1 bar. Sur la figure ci-dessous on a représenté une portion du diagramme d'équilibre obtenue à partir des courbes d'analyse thermique.



1) Déterminer la formule chimique de chacun des composés intermédiaires.

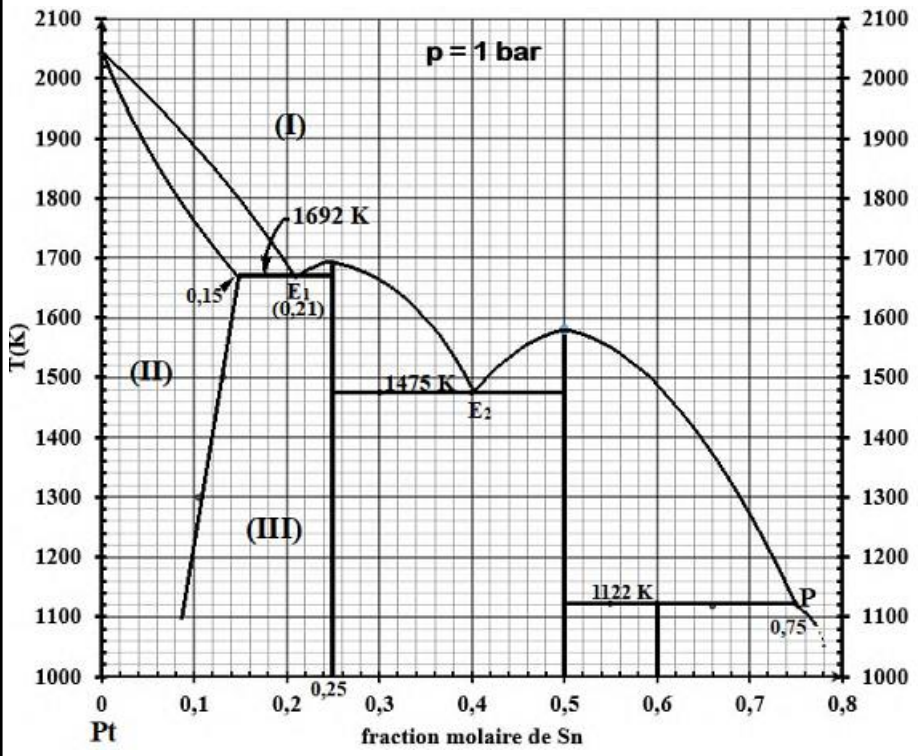
2) Préciser leurs types de fusion.

3) Donner la nature des phases en présence dans les domaines de (I) à (III).

4) Expliciter les équilibres (nom et équation) ayant lieu sur les paliers de températures 1475 K et 1122 K.

Exercice suite (concours 2017/2018 PC)

5) Considérons le mélange Pt-Sn de composition x_{Sn}=0,3.



5-a) Établir les expressions puis calculer les masses de platine et d'étain qu'il faut utiliser pour avoir une masse totale de 50 g de ce mélange.

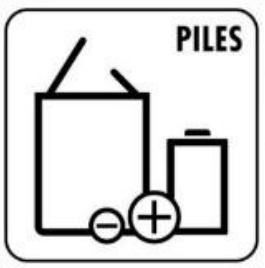
5-b) Ce mélange est porté à 1900 K puis refroidi à 1300 K. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique qui accompagne ce refroidissement.

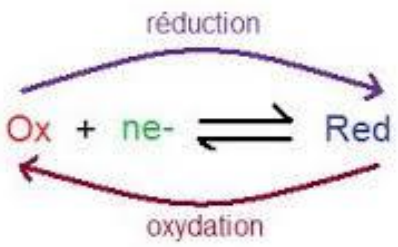
5-c) Donner la composition (en pourcentage molaire) de Pt et de Sn dans chacune des phases constituant le mélange à 1300K.

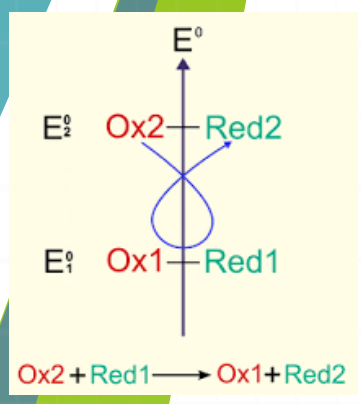
IPEIN
المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل
Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul

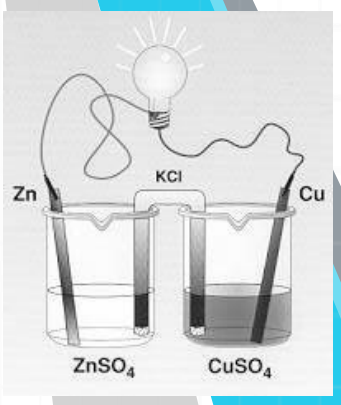
Cours de chimie
Inorganique
(2ème année-ST/SM)

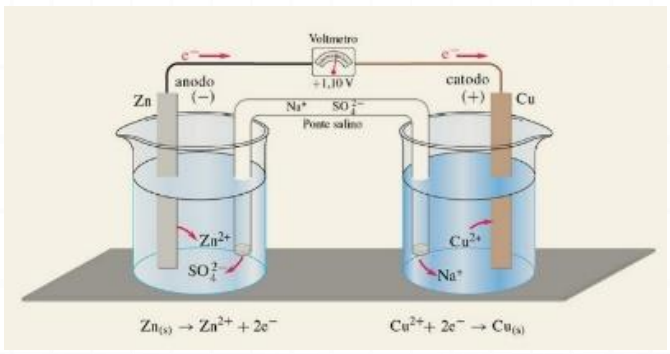
Thème 3 :
Electrochimie







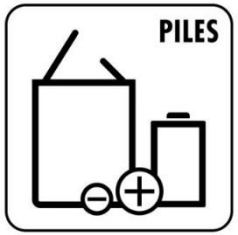




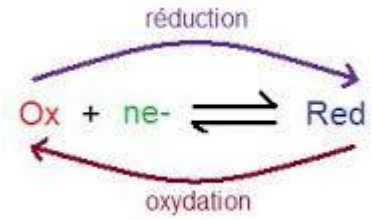
Proposé par : Mourad BEN SIK ALI

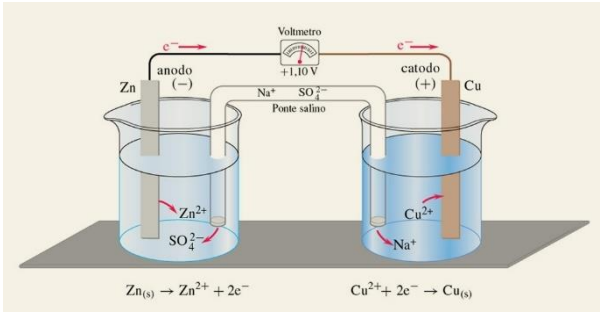
A.U. 2020 - 2021

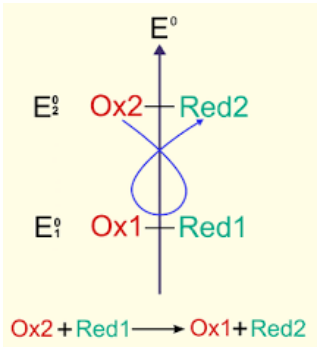
IPEIN
المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل
Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul

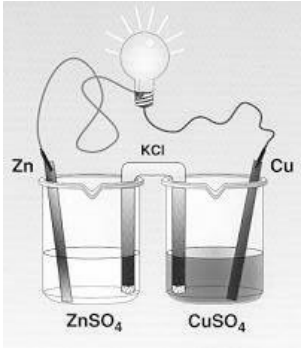


Chapitre I :
Les équilibre d'oxydo-réduction (Rappels)









Cours Chimie inorganique
(2ère année : SM& ST)

Mourad BEN SIK ALI
(2020-2021)

Oxydant & Réducteur

Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
Un réducteur est une espèce susceptible de fournir un ou plusieurs électrons.

Ce transfert électronique est représenté de façon symbolique sous la forme **d'une demi-équation** de la forme :

$$Ox + n\,e^- \leftrightarrows Red$$

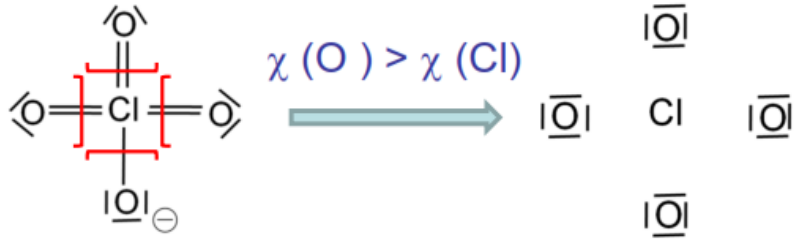
Un couple oxydant-réducteur est traditionnellement noté : **couple Ox/Red.**

L'espèce oxydée *Ox d'un couple subit une réduction, tandis qu'une espèce réduite Red subit une* oxydation.

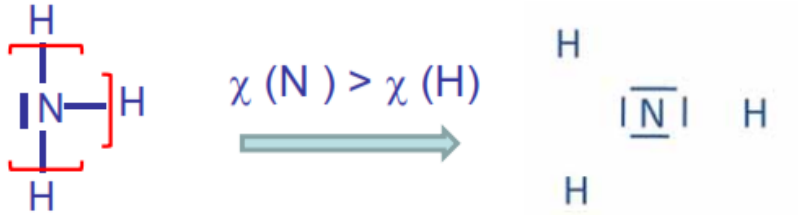
$$Ox + n\,e^- \xrightarrow{réduction} Red \qquad Ox + n\,e^- \xleftarrow{oxydation} Red$$

Nombre d'oxydation (n.o)

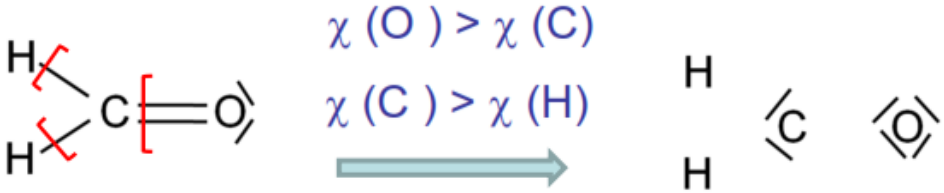
Le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) d'un atome correspond à la **différence d'électrons de valence entre l'atome isolé et l'atome lorsque l'édifice est formé**, toutes les liaisons étant considérées comme purement ioniques.
La somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'espèce.
Un nombre d'oxydation est traditionnellement écrit en chiffres romains.

ClO_4^- 

no (Cl) = + VII
no (O) = - II

NH_3 

no (N) = - III
no (H) = + I

H_2CO 

no (C) = 0
no (O) = - II
no (H) = + I

Détermination pratique du nombre d'oxydation

<u>Première règle</u> : si l'espèce chimique est un atome ou ion monoatomique, son nombre d'oxydation est égal à la charge de cette espèce.

Exemple : Le n.o de l'ion Na vaut 0, celui de Cl- vaut -I et celui de l'ion Zn2+ vaut +II.

<u>Deuxième règle :</u> dans un édifice polyatomique covalent, la somme des nombres d'oxydation des atomes de l'édifice est égale à la charge globale de l'édifice.

<u>Troisième règle :</u>

Il se trouve que certains éléments ont souvent le même n.o dans les édifices polyatomiques :

H → +I

O → -II

on en déduit le no des autres atomes en utilisant le fait que la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'espèce.

Exemple : ion hydrogénosulfate HSO_4^-

→ no(S) + no(H) + 4×no(O) = -1 soit no(S) + 1 – 8 = -1 d'où no(S) = + VI.

Il existe quelques exceptions : *Exemple :*



no (H) = + I

no (O) = - I

établissement des demi-équations redox

En milieu acide, les demi-équations redox des couples Ox/Red s'écrivent sous la forme :

$$aOx + \boldsymbol{q}H^+ + \boldsymbol{n}\bar{e} \leftrightarrows bRed + \cdots H_2O$$

Pour établir les demi-équations redox des couples Ox/Red, on a recours au deux méthodes suivantes:

1) Equilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
2) Placer les électrons e^- en fonction des n.o
3) Equilibrer les charges avec des ions H^+ (aq) (ou des H_3O^+)
   (ou avec des ions OH^- si le milieu est basique, cas moins fréquent)
4) Equilibrer les « H » et les « O » avec des molécules d'eau

OU

1) Equilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit
2) Equilibrer l'élément oxygène O avec des molécules d'eau
3) Equilibrer l'élément hydrogène H avec des ions H^+ (aq) (ou des H_3O^+)
4) Equilibrer la charge (électroneutralité de demi-réaction) avec des électrons e^-

exemples

Fe^{3+} / Fe^{2+} : Fe^{3+} (+III) + 1.e- = Fe^{2+} (+II)

Cl_2 / Cl^- : Cl_2 2×(0) + 2.e- = $2.Cl^-$ 2×(-I)

$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$: $Cr_2O_7^{2-}$ + 6.e⁻ + $14.H^+$ (aq) = $2.Cr^{3+}$ + $7.H_2O$

Cas particulier : demi-équations redox de l'eau

Couples de l'eau

$H_2O / H_2 (g)$ Et $O_2 (g) / H_2O$

$H^+/H_2(g)$

$H_2O / H_2 (g)$

Caractère oxydant de l'eau

$2\ H^+ (aq) + 2e^- = H_2 (g)$

$O_2 (g) / H_2O$

Caractère réducteur de l'eau

$O_2 (g) + 4\ H^+ (aq) + 4\ e^- = 2\ H_2O$

Réactions d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction fait nécessairement intervenir 2 couples Ox/Red. L'oxydant de l'un des deux couples réagir avec le Red de l'autre couple pour donner le réducteur et l'oxydant conjugués.

Pour pouvoir exprimer une équation bilan d'une réaction d'oxydo-réduction, il faudrait :

- Déterminer les demi-équations redox des couples Ox/Red intervenant dans la réaction
- Combiner ces deux demi-équations (en éliminant les électrons).

Ox_1/Red_1 $\quad Ox_1 + n_1\, e^- \leftrightarrows Red_1$

Ox_2/Red_2 $\quad Ox_2 + n_2\, e^- \leftrightarrows Red_2$

$$Ox_1 + Red_2 \leftrightarrows Red_1 + Ox_2$$

Combiner 2 demi-équations en éliminant les électrons
(qui n'existent pas dans l'eau)

Réaction de l'oxydation des ions Fe^{2+} par les ions $Cr_2O_7^{2-}$?

$Fe^{3+} + 1.e^- = Fe^{2+}$ — Demi-équation A

$Cr_2O_7^{2-} + 6.e^- + 14.H^+(aq) = 2.Cr^{3+} + 7.H_2O$ — Demi-équation B

Demi-équation A × (– 6) : $6\ Fe^{2+} = 6\ Fe^{3+} + 6.e^-$

⊕

Demi-équation B × (1) : $Cr_2O_7^{2-} + 6.e^- + 14.H^+(aq) = 2.Cr^{3+} + 7.H_2O$

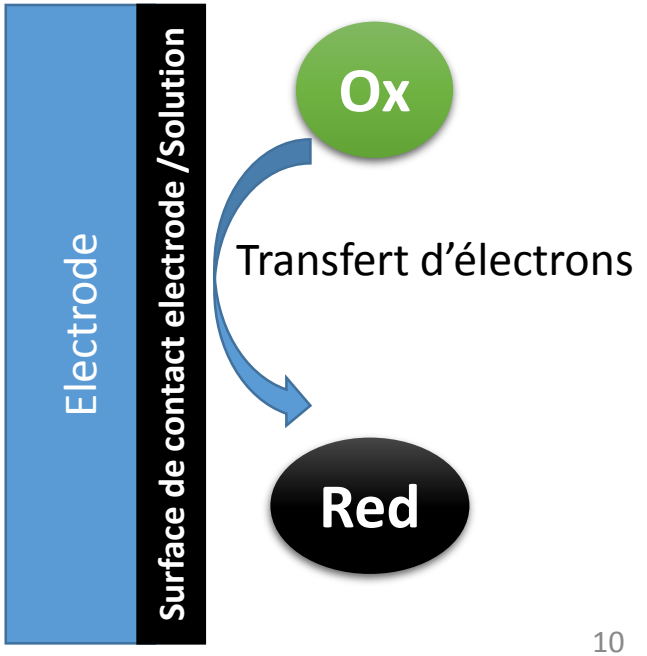
$$6.Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14.H^+(aq) = 6.Fe^{3+} + 2.Cr^{3+} + 7.H_2O$$

Réaction électrochimique: Définition

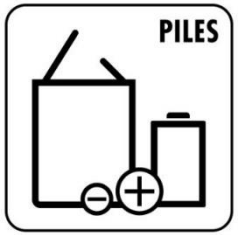
La demi-équation électronique associée à un couple rédox *Ox/Red* ne correspond pas à un processus réel dans la solution car les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.
Cependant, cet échange d'électron peut être réalisé à la surface d'un conducteur solide qui permet la circulation des électrons. On parle dans ce cas de réaction électrochimique.

$$\boldsymbol{Ox + n\,e^{-} \leftrightarrows Red}$$

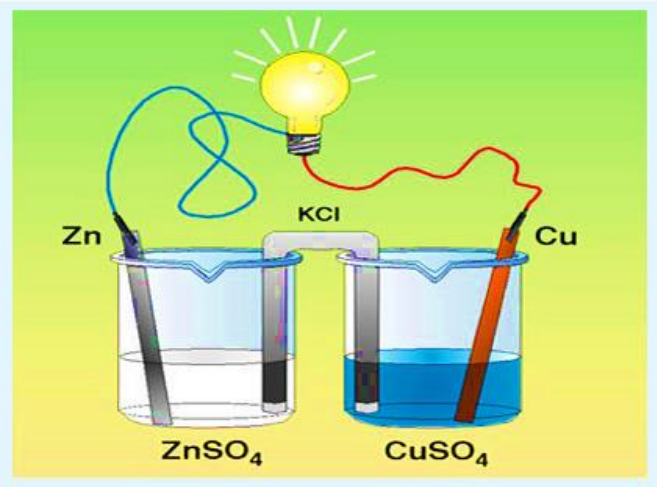
Une réaction électrochimique est une réaction de de transfert d'électrons qui se déroule à l'interface conducteur électronique solide (métal)- électrolyte.

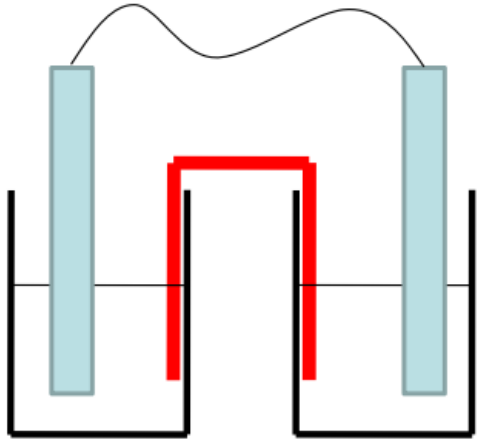


Etude des piles



Une **pile est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique (circulation d'électrons)** à un circuit extérieur.
Elle est **constituée de deux demi-piles contenant les deux membres d'un couple** oxydant réducteur.

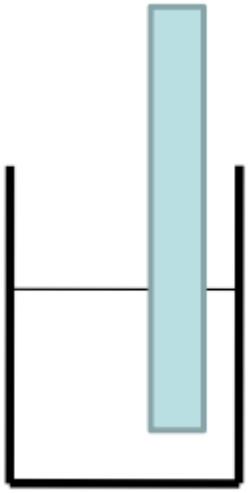


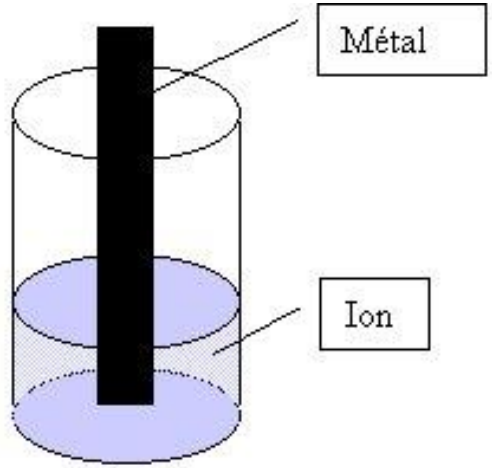


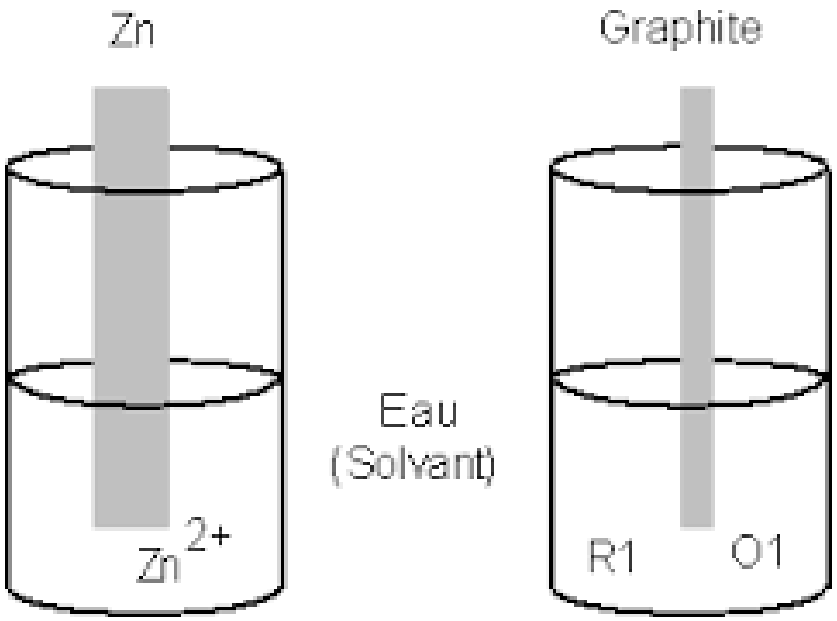
Dans de nombreuses situations, il est nécessaire de séparer physiquement les espèces chimiques des deux demi-piles.
Chaque demi-pile constitue alors une cellule distincte dont la communication est assurée par une circulation d'ions (pont ionique ou **pont salin entre les deux demi-piles).**

Demi-pile

Une demi-pile est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple redox en contact avec un conducteur (le conducteur peut éventuellement être l'une des espèces Ox ou Red du couple considéré).







Les électrodes: anode & cathode

Le terme électrode désignait initialement la surface de contact entre la solution électrolytique et le conducteur solide présent dans la demi-pile.
Par extension il désigne également le conducteur solide lui-même (exemple: plaque de fer)

Une électrode siège d'une *oxydation est appelée* ***anode****, une électrode siège d'une* ***réduction est appelée*** **cathode.**

oxydAtion Électrode = Anode $Ox + n\,e^- \xleftarrow{oxydation} Red$

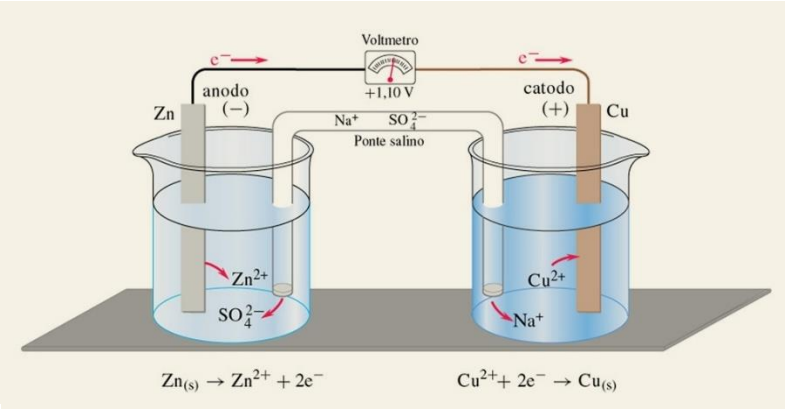
réduCtion Électrode = Cathode $Ox + n\,e^- \xrightarrow{réduction} Red$

Représentation schématique d'une pile :

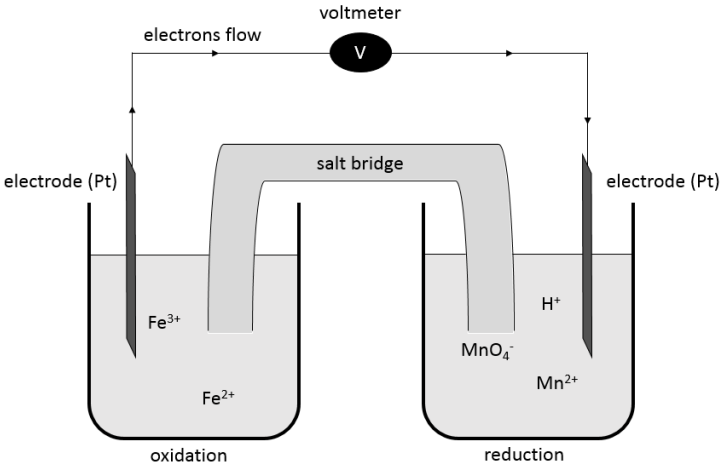
Par convention, on note la constitution d'une pile sous la forme suivante :

(Anode) - Metal de l'anode | Solution de l'anode || Solution de la cathode | Métal cathode + (Cathode)

exemples:



(-) Zn(s)| Zn^{2+} (… mol/L) || Cu^{2+} (… mol/L) | Cu(s) (+)

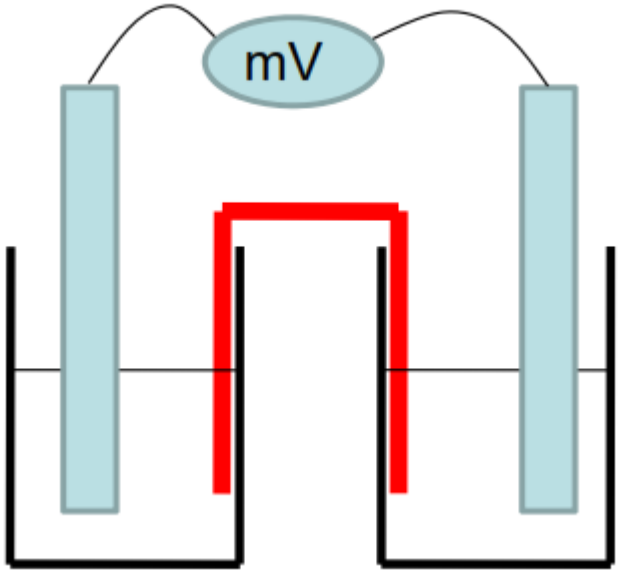


(-) Pt(s)| Fe^{3+} (… mol/L) ;Fe^{2+} (… mol/L) || MnO_4^- (… mol/L) ;Mn^{2+} (… mol/L) | Pt(s) (+)

Force électromotrice d'une pile (f.e.m ou ΔE)

La force électromotrice *e (en abrégé f.e.m) d'une pile est par convention la différence entre le potentiel* électrique de sa borne de droite (cathode) et le potentiel électrique de sa borne de gauche (anode) en circuit ouvert (i=0) c'est à dire quand la pile ne débite pas.

Elle s'exprime en volt (V) et se mesure avec un voltmètre.



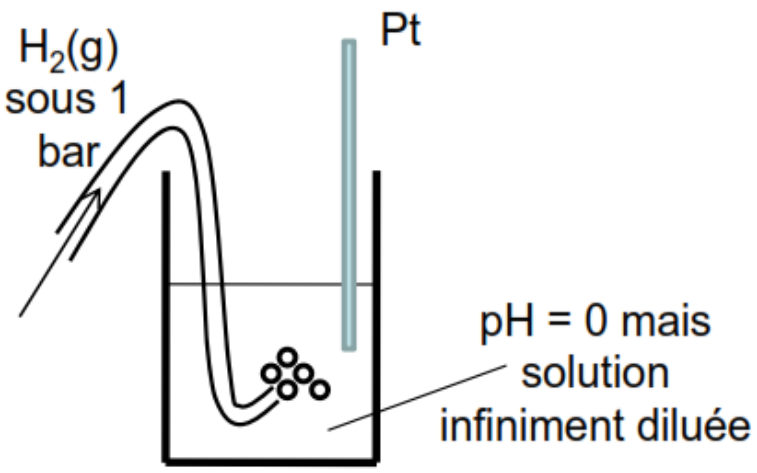
$$e = \Delta E = E_c - E_a = E_{droite} - E_{gauche}$$

Potentiel d'électrode :E

Il n'est pas possible de mesurer un potentiel, on ne peut mesurer qu'une différence de potentiel. C'est pourquoi pour déterminer le potentiel d'une électrode, il a été nécessaire d'introduire une électrode de référence, qui est l'électrode standard à hydrogène.

Une électrode standard à hydrogène fait intervenir le couple H^+/H_2.
L'électrode est constituée de platine, au contact d'une solution contenant des ions H^+ ($a_{H^+}=1$) et dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle p =1bar.

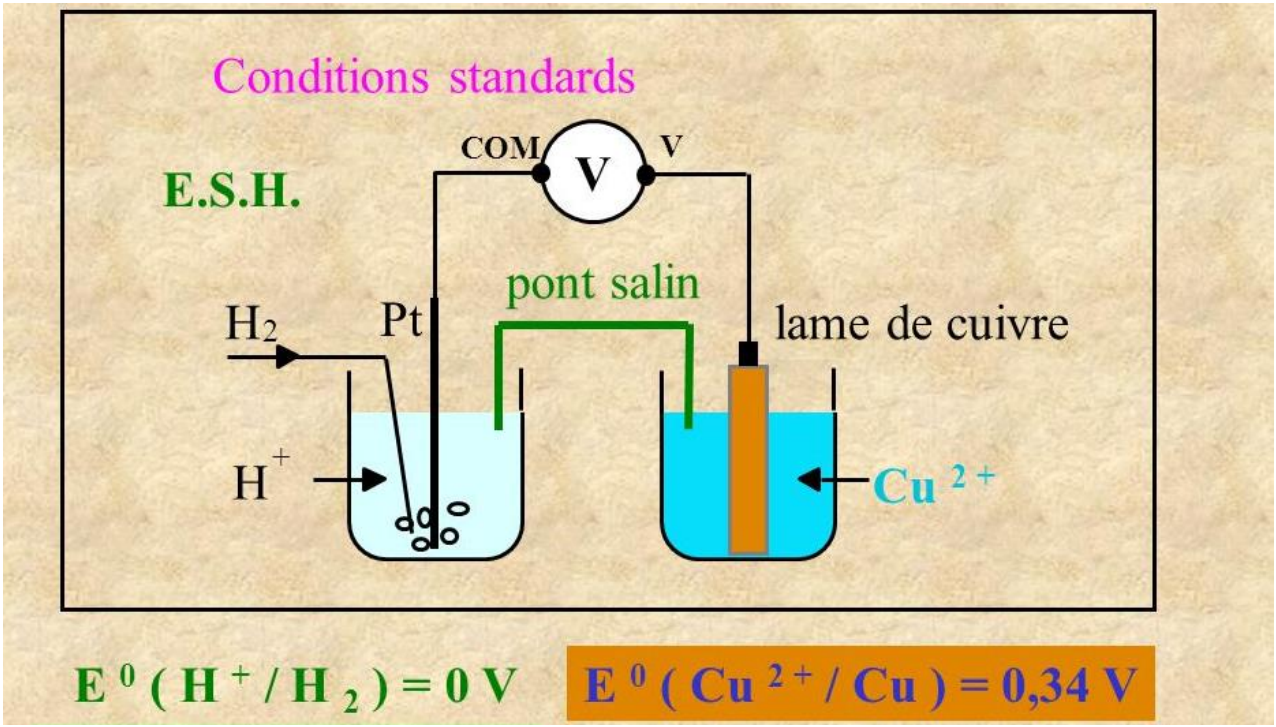
Par convention son potentiel est pris égal à 0,00V quelle que soit la température.



Par convention, et pour toute température, E^0 (H^+ (aq) / H_2 (g)) = 0
E (ESH) = 0.

Potentiel d'électrode

Le potentiel d'électrode relatif à une électrode donnée correspond alors à la force électromotrice de la pile dont la cathode est constituée de l'électrode considérée et l'anode est une électrode standard à hydrogène (ESH).



Le potentiel standard E° d'électrode C'est le potentiel redox lorsque tous les constituants de la demi-pile du couple redox sont dans leur état standard.

Enthalpie libre de réaction ($\Delta_r G$) et force électromotrice d'une pile (ΔE)

Pour un système électrochimique, l'enthalpie libre de réaction est donnée par la relation suivante :

$$\Delta_r G = - n.F.\Delta E$$

n : nombre d'électron(s) mis en jeu dans la réaction bilan.

F : faraday, défini par : $F = N_A.e = 96485\ C.mol^{-1}$

ΔE : force électromotrice de la pile (f.e.m) ou différence de potentiels de l'oxydant et du réducteur : $\Delta E = E_{ox} - E_{red}$

Donc dans les conditions standard ($C° = 1\ mol.L^{-1}$) :

$$\Delta_r G° = - n.F.\Delta E°$$

Équation de Nernst

L'équation des potentiel de NERNST fournit une expression du potentiel d'oxydoréduction.
Elle est ici admise mais elle peut être démontrée en utilisant les outils de la thermodynamique (hors programme).

Elle permet d'accéder, par le calcul, à la valeur du potentiel redox d'un couple dans des conditions données, dès lors qu'est connu le potentiel standard du couple.

Envisageons une électrode au contact du couple Ox/Red dont la demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$\alpha\ Ox + n.e^- = \beta\ Red$$

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{R.T}{n.F}.\ln\left(\frac{(a(Ox))^{\alpha}}{(a(Red))^{\beta}}\right)$$

- R désigne la constante des gaz parfaits : R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
- T est la température en kelvin (K)
- F est la constante de Faraday (charge par mole d'électron) : F = 96500 $C.mol^{-1}$
- les grandeurs a_{Ox1} et a_{Red1} désignent les activités des formes oxydée et réduite du couple
- E° est le potentiel standard (en V) relatif au couple considéré. A une température donnée, il s'agit d'une constante (fournie par des tables thermodynamiques) caractéristiques du couple oxydant-réducteur considéré.
- n est le nombre d'électrons échangés.

Approximations numériques

Comme la plupart des expériences ont lieu à 25°C (298K) et comme

$$\ln(x) = \ln 10 \times \log(x) \approx 2{,}3 \times \log(x)$$

alors la relation de Nernst devient :

$$\text{A } 25°C\ (\approx 298K): \quad E = E^0_{Ox/red} + \frac{0{,}059}{n}.\log\left(\frac{(a(Ox))^{\alpha}}{(a(Red))^{\beta}}\right) \approx E^0_{Ox/red} + \frac{0{,}06}{n}.\log\left(\frac{(a(Ox))^{\alpha}}{(a(Red))^{\beta}}\right)$$

Évolution et équilibre des réactions d'oxydoréduction :

Couple Ox1/Red1 : E_1 (par équation de Nernst)

Couple Ox2/Red2 : E_2 (par équation de Nernst)

Si l'on considère la réaction entre les deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2

$$Ox1 + Red2 = Red1 + Ox2$$

Sens d' Évolution de la réaction d'oxydoréduction :

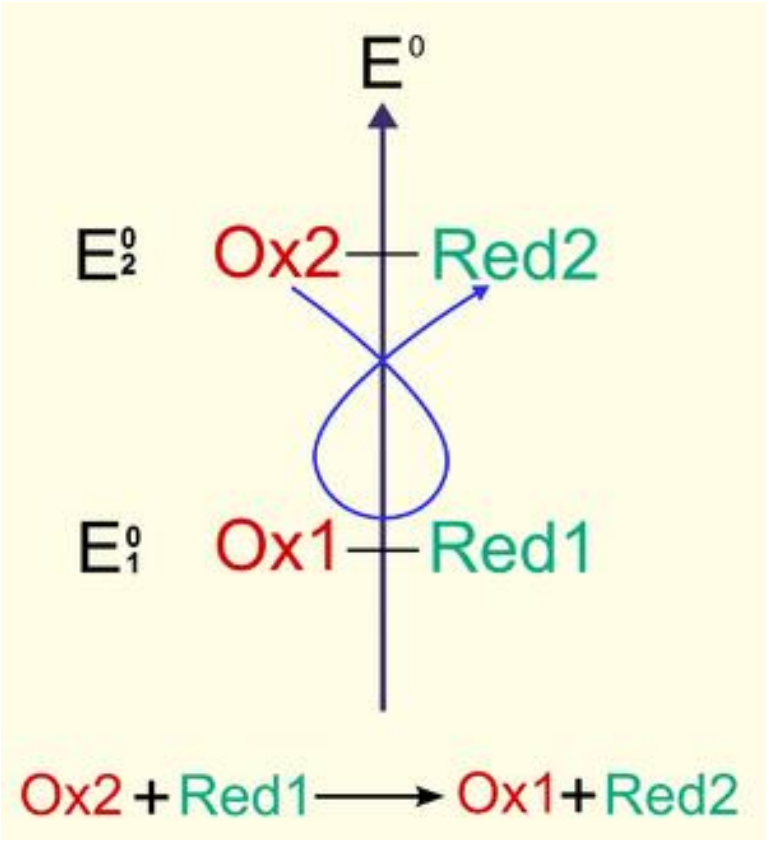
La réaction spontanée qui se produit est la réaction de l'oxydant du couple de E le plus élevé avec le réducteur du couple de E le plus faible.

Condition d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction :

La réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents. Elle s'arrête dès lors que l'on a égalité des potentiels (sauf si un des réactifs a été introduit en défaut).

$$E=E_1=E_2$$

Règle “du gamma”



Oxydant de + en + fort

Oxydant	Réducteur	E^0 (V)
F_2 (g)	F^-	+2,87
H_2O_2	H_2O	+1,77
MnO_4^-	Mn^{2+}	+1,51
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	+1,33
O_2 (g)	H_2O	+1,23
CH_3COOH	CH_3CH_2OH	0,05
H^+ (aq)	H_2 (g)	0,00
Pb^{2+}	Pb (s)	-0,13
Ni^{2+}	Ni (s)	-0,26
Fe^{2+}	Fe (s)	-0,44
Al^{3+}	Al (s)	-1,68
Mg^{2+}	Mg (s)	-2,36
Li^+	Li (s)	-3,04

Réducteur de + en + fort

En utilisant la règle dite du gamma, il est possible de prévoir le sens d'une réaction. En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (ici Ox2) réagira avec le réducteur le plus fort (placé en dessous sur la figure, ici Red1) pour donner Red2 et Ox1 : Ox2 + Red1 → Red2 + Ox1.

Détermination de la constante d'équilibre à partir des valeurs de potentiels standard :

$$Ox1 + Red2 = Red1 + Ox2$$

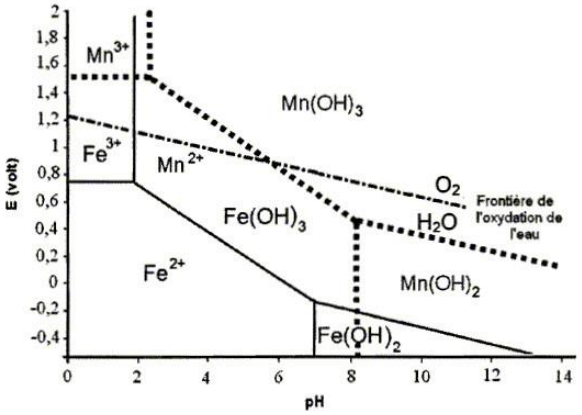
L'équilibre est atteint lorsque les potentiels sont égaux donc lorsque E1= **E2**.
En traduisant à l'aide de la relation de Nernst, on peut déterminer l'expression de la constante d'équilibre.

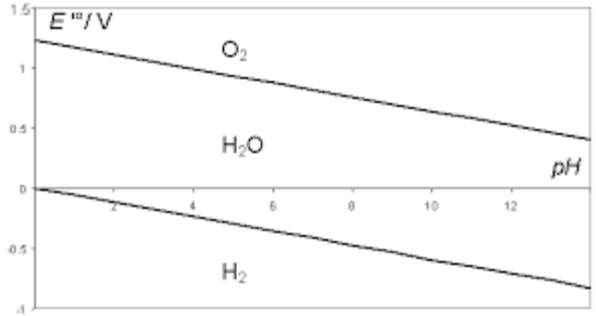
IPEIN
المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل
Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul

Chapitre II:

Diagrammes potentiel-pH

(diagrammes de Pourbaix)





Mourad BEN SIK ALI
(2020-2021)

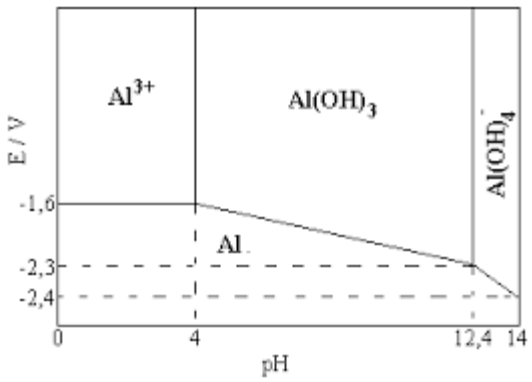
Généralités

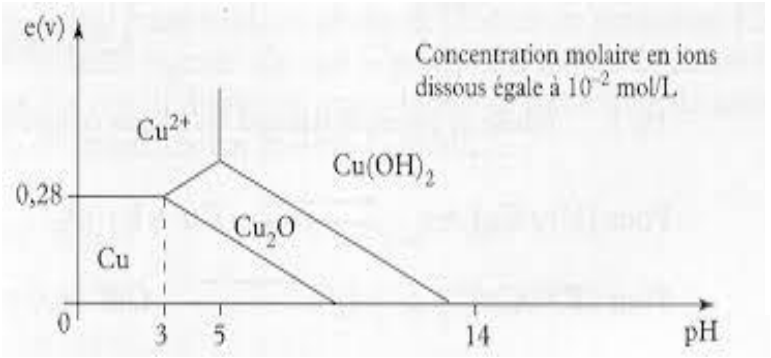
Le diagramme E - pH consiste à tracer le potentiel redox E d'un certain nombre de couples redox dans un plan E = f(pH).

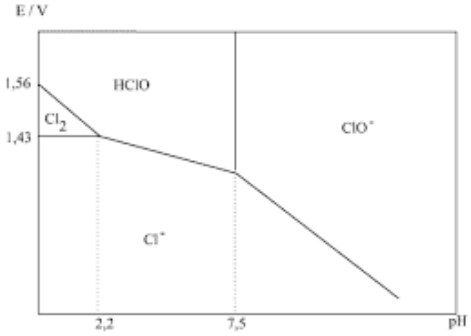
Pour ce faire, nous utiliserons les notions étudiées en chimie des solutions en première année (réactions acido-basiques, redox, précipitation et complexation).

L'objectif de ce diagramme est de pouvoir prévoir si certaines réactions redox sont possibles thermodynamiquement.

Les diagrammes E - pH sont aussi particulièrement utilisés pour prévoir le comportement des métaux vis à vis de la corrosion par le dioxygène dissous dans l'eau ou par les ions hydroniums H^+ qu'elle contient.







Notions Thermodynamiques (Rappels)

Influence du pH sur le potentiel E

Il existe de très nombreuses situations où l'écriture de la demi-équation redox fait intervenir les ions H^+ du côté de l'oxydant. Dans ces conditions, l'écriture conventionnelle prend la forme :

$$\boldsymbol{Ox + n\,\bar{e} + qH^+ \rightleftharpoons Red}$$



La formule de Nernst devient :

$$\boldsymbol{E = E^\circ + \frac{0,059}{n} log\left(\frac{a_{Ox}\cdot [H^+]^q}{a_{Red}}\right) = E^\circ - \frac{q}{n} 0,059\, pH + \frac{0,059}{n} log\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)}$$

Pour effectuer le tracé d'un diagramme E - pH, on utilise une convention pour les valeurs des activités des oxydants et des réducteurs. Deux conventions, qui vont être décrite plus loin, sont en général pratiquées. Lorsque ce choix est effectué, le facteur $\frac{0,059}{n} log\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)$ est donc fixé. On notera

$$E_{conv} = E_{app} = E^\circ + \frac{0,059}{n} log\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right).$$

On constate alors que dans le diagramme E - pH, le potentiel du couple envisagé est donné par :

$$\boldsymbol{E = E_{conv} - \frac{q}{n} 0,059\, pH}$$

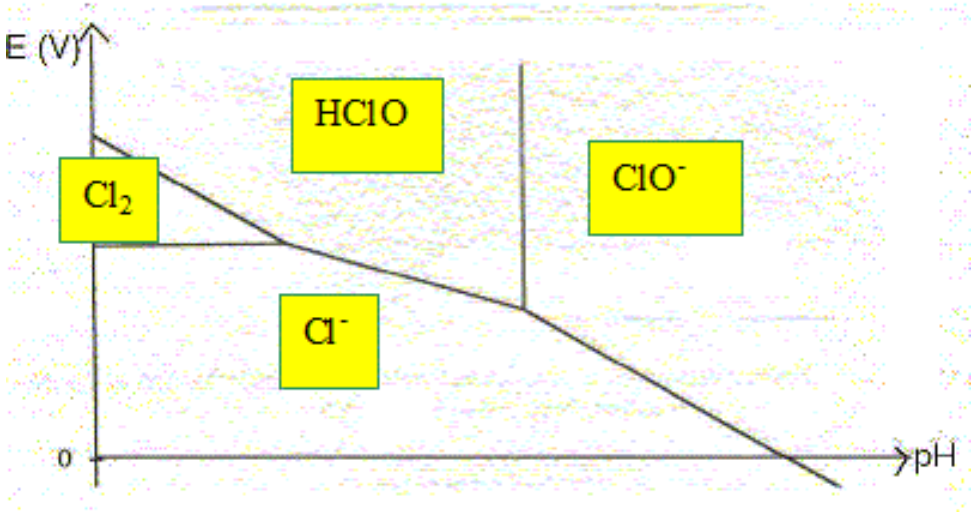
C'est l'équation d'une droite, ici décroissante. Ce cas est très courant, mais il existe des situations où les ions H^+ interviennent du côté du réducteur à ce moment, on a affaire à une droite croissante.

Principe du tracé ou de construction d'un diagramme E-pH

Un diagramme potentiel-pH représente, dans un plan (E, pH), les domaines de prédominance ou d'existence de différentes espèces en solution aqueuse.
Un diagramme potentiel-pH est relatif à un élément chimique, présent sous divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques.

Remarque :
Un élément chimique peut se présenter sous différentes formes en solution aqueuse.

Exemple
L'élément chlore en solution aqueuse, est présent sous les formes Cl^-, HClO, ClO^-(aq)et Cl_2(g)
L'élément cuivre en solution aqueuse est présent sous les formes : Cu(s), Cu^{2+}, Cu_2O, $Cu(OH)_2$(s)

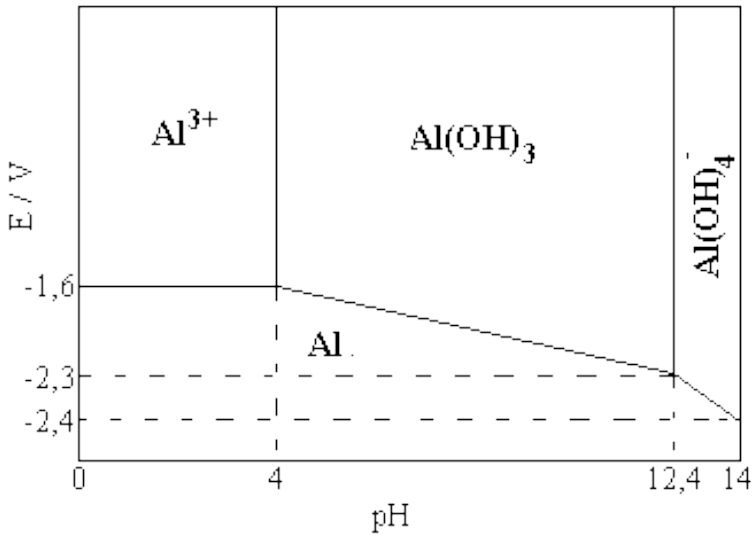


Les domaines de prédominance (D.P.) ou d'existence

Dans un diagramme potentiel-pH, on ne fait apparaître dans les différents domaines que les espèces majoritaires (dans le cas de solutés) ou qui existent (dans le cas de solide ou, plus généralement, de phases condensées pures).

Des frontières verticales délimitent des espèces au même degré d'oxydation, leur équation se détermine à partir des équilibres d'échanges de H^+ (ou OH^-) (acido-basicité, précipitation, complexation) en respectant les conventions d'usage aux frontières.

Les autres frontières mettent en jeu des échanges d'électrons entre espèces à des degrés d'oxydation différents. Leurs équations se déterminent en écrivant la loi de Nernst pour l'un des couples (en respectant les conventions d'usage aux frontières) puis, le plus souvent, en procédant par continuité aux ruptures de pente.

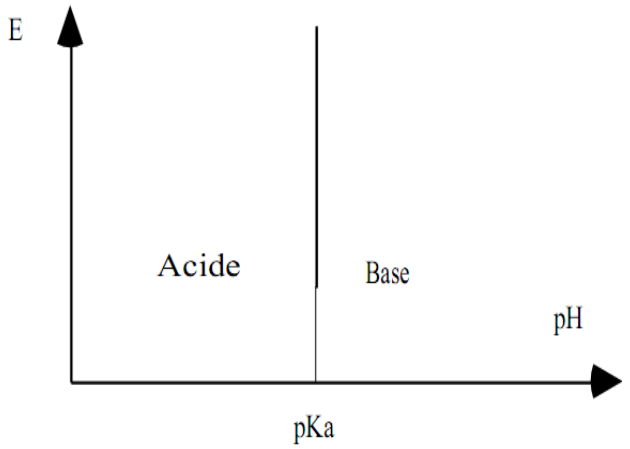


Frontières verticales sur un diagramme potentiel-pH: Frontière entre deux espèces à un même degrés d'oxydation

Si des échanges de H^+(ou OH^- !) interviennent entre plusieurs espèces au même degré d'oxydation, alors des frontières verticales doivent apparaître entre ces espèces. La réciproque est également vraie, la présence de frontière verticale dans un diagramme potentiel-pH traduit l'échange de entre espèces au même degré d'oxydation

CAS D'UN COUPLE ACIDO-BASIQUE

AH/A^-



Dans le cas d'un élément non métallique, ces frontières traduisent des équilibres acido-basique.
On doit alors retrouver, en se déplaçant sur une droite horizontale sur le diagramme les domaines de prédominance des acides et bases mis en jeu.

Plus généralement, considérons un couple acide-base **AH/A^-** dont la constante d'acidité est donnée par pK_A. On suppose que les espèces AH et A^- sont solubles.

$$AH \leftrightarrows A^- + H^+ \qquad K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \qquad pH = pKA + log\frac{[A^-]}{[AH]}$$

Indépendamment du potentiel E de la solution :
⋆ l'acide AH prédomine pour pH < pK_A
⋆ la base A^- prédomine pour pH > pK_A

Frontières verticales sur un diagramme potentiel-pH: Frontière entre deux espèces à un même degrés d'oxydation

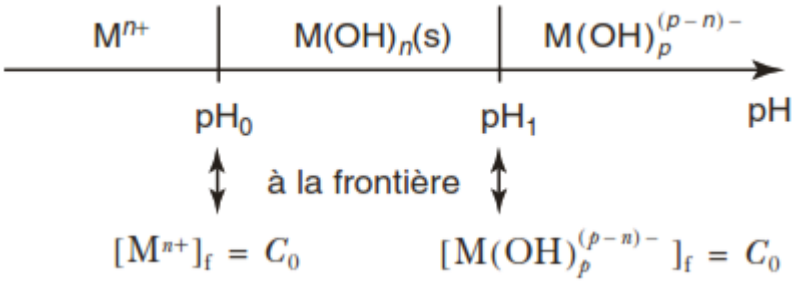
CAS D'UNE PRÉCIPITATION D'HYDROXYDES MÉTALLIQUES OU DE FORMATION DE COMPLEXES SOLUBLES.

Dans le cas d'un élément métallique, ces frontières traduisent, le plus souvent, des équilibres de précipitation et/ou de complexation.

Lorsque le degré d'oxydation correspond à celui du cation métallique M^{n+}, on aura souvent à tenir compte de la précipitation de l'hydroxyde $M(OH)_n(s)$ et parfois même à la formation d'un complexe $M(OH)_n^{(p-n)}$ (avec p> n) lorsque l'hydroxyde se dissout en présence d'un excès de base.

précipitation de l'hydroxyde $M(OH)_n(s)$	$M^{n+} + n.OH^- \leftrightarrows M(OH)_n(s)$	$K_s = [M^{n+}].[OH^-]^n$
formation d'un complexe $M(OH)_n^{(p-n)}$	$M^{n+} + p.OH^- \leftrightarrows M(OH)_n^{(p-n)}$	$\beta = \frac{[M(OH)_n^{p-n}]}{[M^{n+}][OH^-]^p}$

Les abscisses des frontières verticales correspondent alors au pH d'apparition (ou de disparition) du précipité lorsque la concentration du soluté est égale à la concentration choisie pour le tracé du diagramme.



Frontières entre espèces à deux degrés d'oxydation différents

CAS D'UN COUPLE REDOX Ox/Red

la frontière qui traduit un échange d'électron entre deux degrés d'oxydation différents.

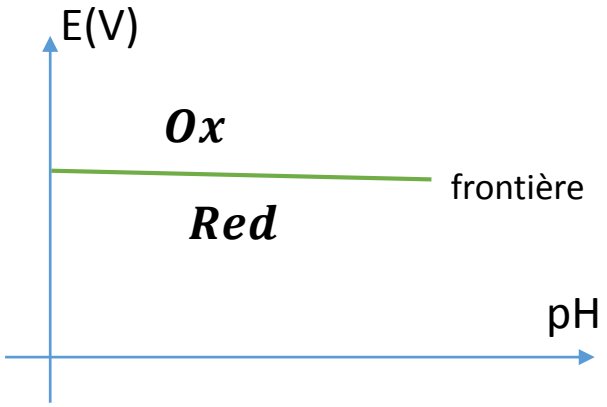
1ér cas : équilibres d'oxydoréduction ne dépendant pas du pH

Un exemple simple: le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} (deux espèces solubles)

Fe^{3+} +1 ē ⇋ Fe^{2+}

$$E = E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,06}{n} log\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right)$$

- Si $E = E°_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$ alors $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{3+}}$
- Si $E > E°_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$ alors $a_{Fe^{3+}} > a_{Fe^{3+}}$: domaine de prédominance de l'oxydant.
- Si $E < E°_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$ alors $a_{Fe^{3+}} < a_{Fe^{3+}}$: domaine de prédominance du réducteur.

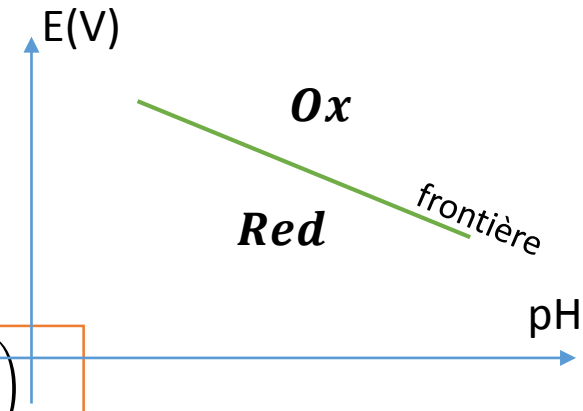


2éme cas : équilibres d'oxydoréduction dépendant du pH

Les propriétés redox sont influencées par le pH dès lors que la demi-équation fait intervenir des ions H^+.

$$Ox + n\,ē + qH^+ \rightleftharpoons Red$$

$$E = E° + \frac{0,059}{n} log\left(\frac{a_{Ox}\cdot[H^+]^q}{a_{Red}}\right) = E° - \frac{q}{n}0,059\,pH + \frac{0,059}{n} log\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)$$



En fixant le rapport $\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)$, selon des conventions alors le potentiel redox E_f est une fonction linéaire du pH

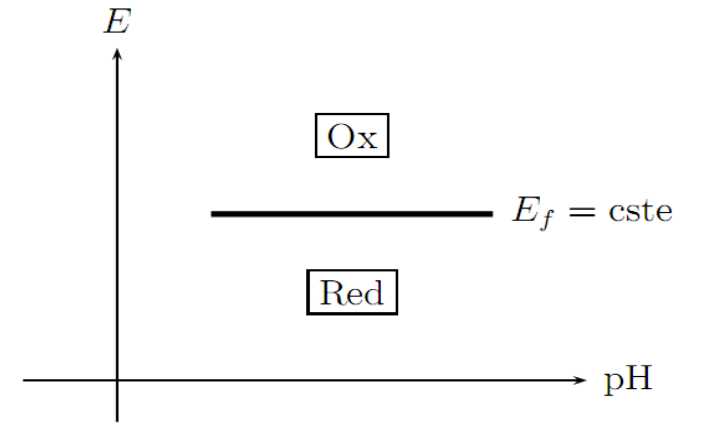


Cas général

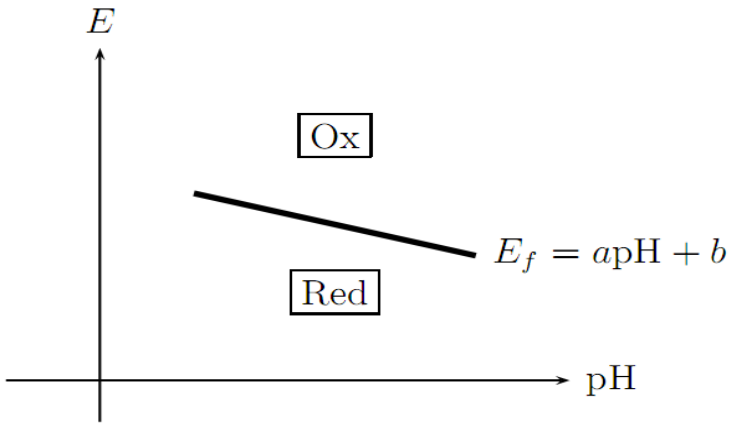
Dans un diagramme potentiel-pH, lorsque les activités des oxydants et des réducteurs sont fixées (arbitrairement), les domaines d'existence ou de prédominance redox sont séparés par un segment de droite d'équation :

E= f(pH) = apH+b.

⋆ **Si E > E_f:** domaine de prédominance ou d'existence de l'oxydant.
⋆ **Si E < E_f:** domaine de prédominance ou d'existence du réducteur.
Si aucun proton n'est échangé dans la demi-équation redox, la frontière redox est un segment horizontal.



Pas de H^+ échangé entre Ox et Red



Echange de H^+ entre Ox et Red

Conclusion

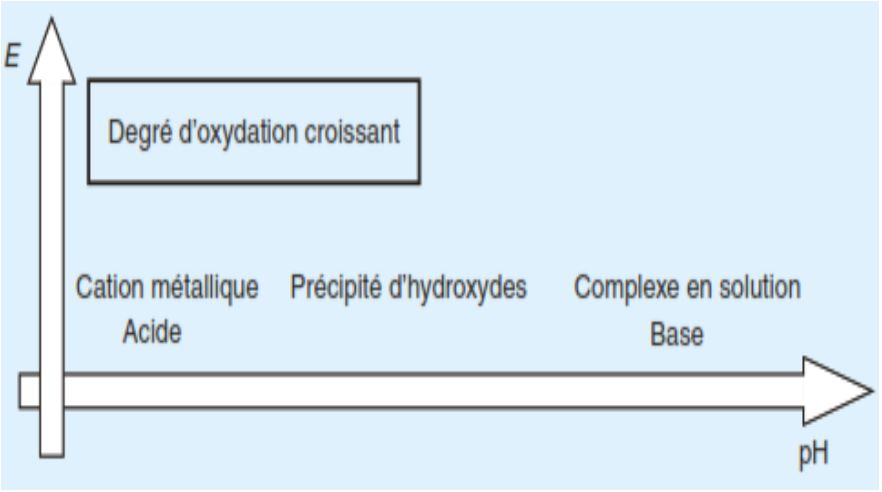
Dans un diagramme potentiel-pH, on ne fait apparaître dans les différents domaines que les espèces majoritaires (dans le cas de solutés) ou qui existent (dans le cas de solide ou, plus généralement, de phases condensées pures).

Des frontières verticales délimitent des espèces au même degré d'oxydation, leur équation se détermine à partir des équilibres d'échanges de H+ et OH- (acido-basicité, précipitation, complexation) en respectant les conventions d'usage aux frontières.

Les autres frontières mettent en jeu des échanges d'électrons entre espèces à des degrés d'oxydation différents. Leurs équations se déterminent en écrivant la loi de Nernst pour l'un des couples (en respectant les conventions d'usage aux frontières) puis, le plus souvent, en procédant par continuité aux ruptures de pente.

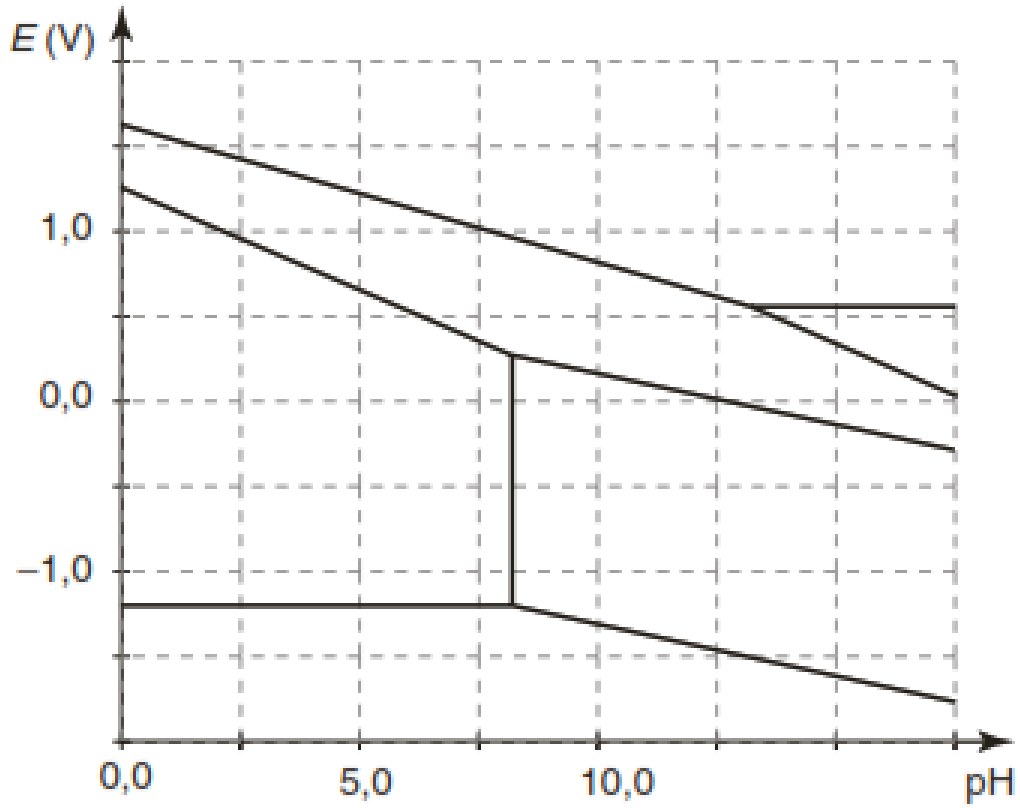
Les espèces apparaissent alors dans un diagramme potentiel-pH :

- par degré d'oxydation croissant de bas en haut ;
- par stabilité croissante en milieu basique de gauche à droite.



Exercice

1. Placer dans les différents domaines du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse ci-contre les espèces solides Mn, MnO_2 et $Mn(OH)_2$ ainsi que les ions Mn^{2+}, MnO_4^- et MnO_4^{2-} en solution.



La démarche générale pour placer les espèces proposées dans le diagramme potentiel-pH est :
a) classer les espèces par degré d'oxydation croissant ;

b) trouver les frontières verticales délimitant des espèces au même degré d'oxydation.

Conventions du tracé



Conventions générales

Dans toutes les études que nous ferons dans ce cours,

- **La température** est fixée et égale**, à 298 K**.
- Le coefficient **2,3*RT* /F** de la relation de Nernst est pris égal à **0,060 V.**
- Les **activités des espèces solubles sont assimilées au rapport de leur concentration molaire à la concentration de référence** C° (a_{Ai}= [A_i]/ C° avec C°= 1 mol·L^{-1}) (« on assimile activités et concentration »
- une pression égale à la pression standard à savoir p = p° est attribuée à toutes les espèces présentes à l'état gaz.
- **Les activités des gaz et des espèces insolubles sont, pour simplifier les calculs, systématiquement prises égales à 1** (ce qui ne correspond pas aux conditions réelles, notamment pour le dioxygène atmosphérique, mais ça ne change pas grand-chose à l'allure des courbes).

Concentration de tracé du diagramme

La concentration totale en élément dans le système est **arbitrairement fixée** à une valeur c_T appelée ***concentration de tracé***.

Exemple :

dans le tracé du diagramme potentiel-pH du chlore en solution aqueuse, nous considérons les espèces suivantes: le dichlore dissous $Cl_2(aq)$, l'acide hypochloreux HClO(aq) ainsi que les ions chlorure $Cl^-(aq)$ et hypochlorite $ClO^-(aq)$.

La concentration totale en élément chlore est définie par la relation :

$$2.[Cl_2(aq)] + [HClO] + [Cl^-] + [ClO^-] = c_T$$

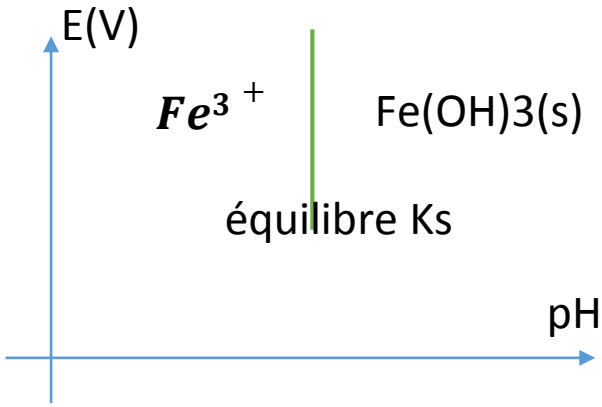
Conventions du tracé



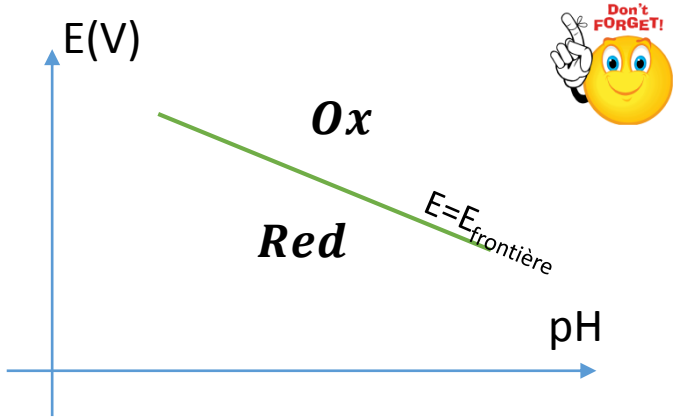
Convention de frontière entre deux espèces du diagramme

Sur la frontière séparant deux domaines de prédominance relative d'espèces solubles ou délimitant le domaine d'existence d'une espèce insoluble vis-à-vis d'une espèce soluble, d*eux cas se présentent :*

- si les deux espèces considérées contiennent l'élément étudié au **même degré d'oxydation**, nous écrivons sur la frontière que l'équilibre thermodynamique caractérisé par la constante d'équilibre K° est établi entre elles, par exemple K°s entre $Fe^{3+}_{(aq)}$ et Fe(OH)3(s)



- s'il s'agit de deux espèces contenant l'élément chimique **à deux degrés d'oxydation différents**, nous écrivons que, sur la frontière, le potentiel de la solution est égal au potentiel thermodynamique du couple oxydoréducteur mis en jeu, par exemple E donné par la relation de Nernst entre Fe^{3+} et Fe^{2+}



Sur la frontière, nous appellerons le potentiel le appelé « potentiel frontière », noté E_f . Il apparaît trois situations :

Premier Cas :

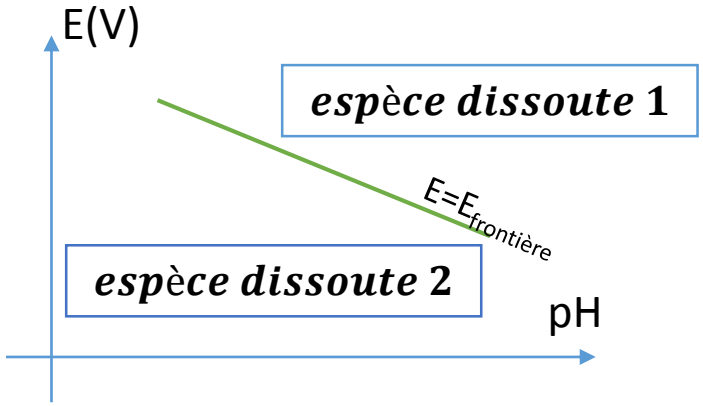
Frontière séparant les domaines de prédominance relative de deux espèces solubles:



On distingue généralement deux conventions pour les espèces dissoutes.

Convention 1 les concentrations **en atomes des espèces dissoutes** sur la frontière sont égales.

Convention 2 la concentration atomique totale en espèces dissoutes est fixée à c_T.
Sur la frontière entre deux espèces dissoutes, on impose l'égalité des concentrations atomiques.



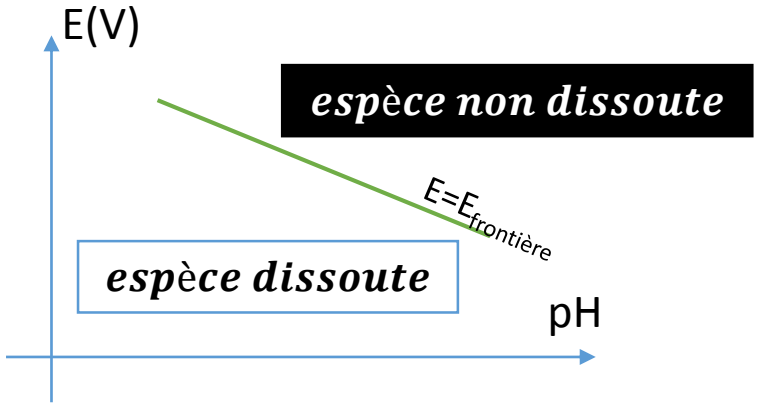
Les deux conventions sont équivalentes lorsque les demi-équations électroniques ne font intervenir que des coefficients stœchiométriques unitaires pour l'oxydant et le réducteur.
C'est généralement **la convention 2** qui est utilisée lorsque oxydant et réducteur n'ont pas des coefficients stœchiométriques unitaires.

2eme Cas



Frontière entre le domaine de prédominance d'une espèce soluble et le domaine d'existence d'une espèce insoluble:

Nous écrivons que la concentration atomique en élément présent **sous forme soluble** est égale à la **concentration de tracé**.



Sur la frontière : [*espèce dissoute*]=C_T

Cela revient à dire qu'une trace de l'espèce insoluble existe, quantité suffisante pour que son activité soit définie et égale à 1, mais négligeable devant la quantité de matière d'élément sous forme soluble.

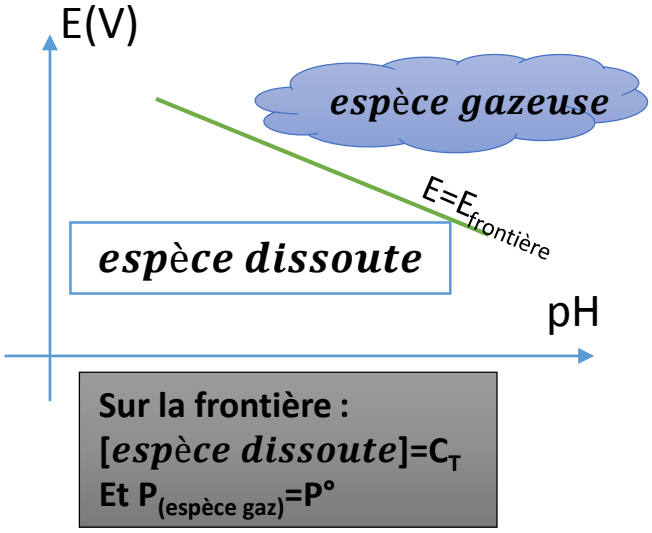


3eme Cas

Frontière entre le domaine de prédominance d'une espèce soluble et celui d'une espèce gazeuse :

Nous écrivons que **la concentration atomique en élément présent sous forme soluble est égale à la concentration de tracé.**

En outre, la pression du gaz prend la valeur p^0de la pression standard.



4eme Cas

Frontière entre le domaine d'existance de deux espèces insoluble

Remarque : En ce qui concerne la frontière séparant les zones d'existence de **deux espèces insolubles**, il n'y a aucune condition supplémentaire à écrire puisque les activités des deux espèces sont prises égales à 1 et que leurs quantités de matière n'interviennent en aucune façon dans l'expression du potentiel thermodynamique du couple correspondant.

Convention de frontière entre deux espèces du diagramme

Exemple

Dans le diagramme (E -pH) du chrome, on s'intéresse aux espèces Cr(s), $Cr^{3+}(aq)$ et $Cr_2O_7^{2-}(aq)$.
On étudie alors les différentes frontières :

⋆ sur la frontière entre Cr(s) et $Cr^{3+}(aq)$
On impose : $[Cr^{3+}] = c_T$

$Cr^{3+}(aq)$

Cr(s)

⋆ sur la frontière entre Cr(s) et $Cr_2O_7^{2-}(aq)$,
On impose :

$$2 \times [Cr_2O_7^{2-}] = c_T$$
$$[Cr_2O_7^{2-}] = c_T/2$$

$Cr_2O_7^{2-}(aq)$

Cr(s)

Le facteur **2** provient du fait que c_T est une concentration atomique. Or dans $Cr_2O_7^{2-}$, deux atomes de chrome sont présents par molécule ! La concentration atomique en chrome est donc le double de celle en $Cr_2O_7^{2}$.

⋆ sur la frontière entre $Cr^{3+}(aq)$ et $Cr_2O_7^{2-}(aq)$,
on impose :

$$[Cr^{3+}] = 2 \times [Cr_2O_7^{2-}]$$
Et
$$c_T = [Cr^{3+}] + 2 \times [Cr_2O_7^{2-}]$$
soit
$$[Cr^{3+}] = c_T/2 \text{ et } [Cr_2O_7^{2-}] = c_T/4$$

$Cr_2O_7^{2-}(aq)$

$Cr^{3+}(aq)$

Principe du tracé ou de construction d'un diagramme E-pH

Méthodologie

Pour construire le diagramme potentiel-pH d'un élément, on suit les étapes suivantes :

1. Recensement des espèces envisagées et données thermodynamiques minimales : Il convient dans un premier temps de recenser les espèces que nous ferons apparaître sur le diagramme et de relever les valeurs des grandeurs thermodynamiques correspondantes, potentiels standard et constantes d'équilibre.

2. On identifie les nombres d'oxydation de l'élément sous ses différentes formes ; Les espèces sont **classées** en terme de degré d'oxydation **de bas en haut**. En effet, les espèces les plus oxydantes sont celles qui existent aux potentiels élevés et ce sont celles qui possèdent les plus grands degrés d'oxydation.

3. **Pour chaque nombre d'oxydation**, **on étudie les domaines de prédominance et d'existence** en fonction **du pH**;

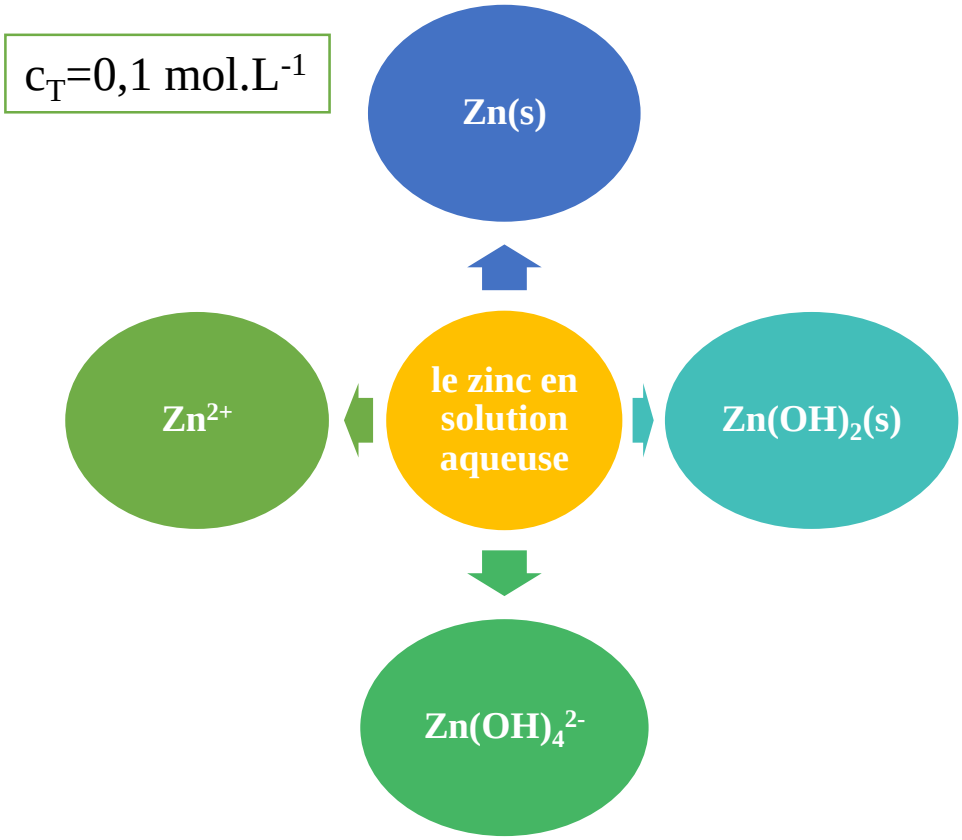
4. On écrit **les demi-équations électroniques et les formules de Nernst pour les couples redo**x, en procédant par nombres d'oxydation croissants. On en déduit l'expression du potentiel redox E en fonction du pH sur chaque frontière.

5. **On trace le diagramme potentiel-pH** en faisant apparaître les domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces. Si certaines espèces s'avèrent instables, on trace un nouveau diagramme en prenant en compte uniquement les espèces stables.

Exemple 1: Diagramme potentiel-pH du Zinc

En solution aqueuse, le zinc se trouve principalement sous les formes : Zn(s), Zn^{2+}, $Zn(OH)_2(s)$ et $Zn(OH)_4^{2-}$(ion zincate).

On se propose de tracer le diagramme potentiel-pH de l'élément zinc en fixant la concentration des espèces dissoutes à c_T=0,1 mol.L^{-1}.



On donne :

$E°(Zn^{2+}/Zn(s))$=-0,76 V ;

Équilibre de précipitation :

$Zn^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2(s)$ avec $Ks = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-16}$

Équilibre de complexation :

$$Zn^{2+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} \qquad \beta = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][OH^-]^4} = 10^{15,5}$$

Nombres d'oxydation du zinc

n.o(Zn)	espèce		
+II	Zn^{2+}	$Zn(OH)_2(s)$	$Zn(OH)_4^{2-}$
0		Zn(s)	

Domaines d'existence ou de prédominance en fonction du pH

On étudie les domaines de prédominance ou d'existence pour un nombre d'oxydation donné. Ici, seul l'état d'oxydation +II est à considérer.



Si pH < pH_1, la concentration en ions hydroxyde OH- est trop faible et le précipité n'existe pas. En revanche, le précipité est présent pour pH > pH1.

Le précipité est présent lorsque :

$$Zn^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2(s)$$

$$Ks = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-16}$$

$$Ke = [H_3O^+][OH^-]$$

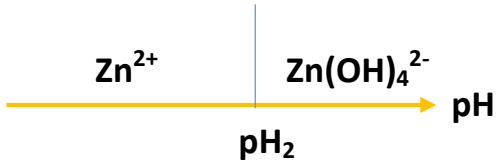
$$[Zn^{2+}] = \frac{Ks}{[OH^-]^2} = \frac{Ks}{Ke^2}[H_3O^+]^2$$

$$\mathbf{pH = -\log[H_3O^+] = pKe - \frac{1}{2}\left(\log[Zn^{2+}] + pKs\right)}$$

À la limite d'apparition du précipité :

pH = pH_1 $[Zn^{2+}] = c_T = 0{,}1$ mol.L^{-1}

pH_1=6,5



Si le pH continu à accroitre, les ions OH- seront en quantité importante ce qui conduira à l'apparition du complexe $Zn(OH)_4^{2-}$ selon la réaction :

$$Zn^{2+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$$

$$\beta = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][OH^-]^4};\ Ks = [Zn^{2+}][OH^-]^2;\ Ke = [H_3O^+][OH^-]$$

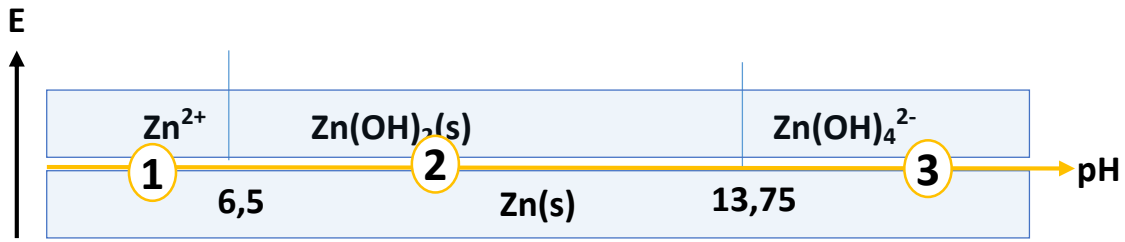
$$\beta = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][OH^-]^4} = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}][H_3O^+]^2}{K_s K_e^2}$$

$$\mathbf{pH = -\log[H_3O^+] = pKe + \frac{1}{2}\left(\log\left[Zn(OH)_4^{2-}\right] + pKs - log\,\beta\right)}$$

À la limite d'apparition (ou de disparition) du précipité : pH = pH_2 et $[Zn(OH)_4^{2-}] = CT$=0,1M

pH_2=13,75

Allure générale du diagramme :



On peut alors observer les différents couples redox qui permettront de trouver l'ensemble des frontières figurant dans le diagramme E - pH, . **Il y a 3 frontières à déterminer.**

1 $Zn^{2+}/Zn(s)$

$Zn^{2+} + 2\bar{e} \leftrightharpoons Zn(s)$

$$E_1 = E°(Zn^{2+}|Zn(s)) + \frac{0,06}{2} log[Zn^{2+}]$$

$E°(Zn^{2+}/Zn(s))$=-0,76 V ;

Sur la frontière : $[Zn^{2+}] = c_T = 0,1$ mol.L^{-1}

$$E_1 = -0,76 + \frac{0,06}{2} log 0,1 = -0,79\ V$$

2 $Zn(OH)_2/Zn(s)$

$Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightharpoons Zn(s) + 2.H_2O$

$$E_2 = E°(Zn(OH)_2|Zn(s)) + \frac{0,06}{2} log[H^+]^2$$

$$E_2 = E°(Zn(OH)_2|Zn(s)) - 0,06.pH$$

$E°(Zn(OH)_2|Zn(s))$??

continuité du potentiel pour pH = 6, 5

$$E_1 = E_2 = -0,79\ V = E°(Zn(OH)_2|Zn(s)) - 0,06.6,5$$

$$E°(Zn(OH)_2|Zn(s)) = -0,40\ V$$

$$E_2 = -0,40 - 0,06.pH$$

3 $Zn(OH)_2/Zn(s)$

$Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \leftrightharpoons Zn(s) + 4.H_2O$

$$E_3 = E°(Zn(OH)_4^{2-}|Zn(s)) + \frac{0,06}{2} log[Zn(OH)_4^{2-}][H^+]^4$$

$$E_3 = E°(Zn(OH)_4^{2-}|Zn(s)) - 0,06.2.pH + 0,03.log[Zn(OH)_4^{2-}]$$

Sur la frontière $[Zn(OH)_4^{2-}] = C_T = 0,1\ M$

$E°(Zn(OH)_4^{2-}|Zn(s))$??

continuité du potentiel pour pH = 13,75 $E_2 = E_3$

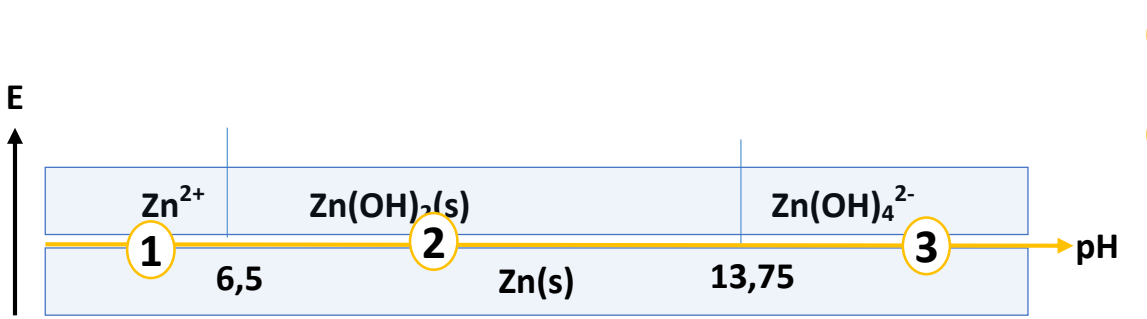
$$-0,40 - 0,06.13,75$$

$$= E°(Zn(OH)_4^{2-}|Zn(s)) - 0,12 * 13,75 + 0,03.log 0,1$$

$$E°(Zn(OH)_4^{2-}|Zn(s)) = 0,485\ V$$

$$E_3 = 0,425 - 0,12.pH$$

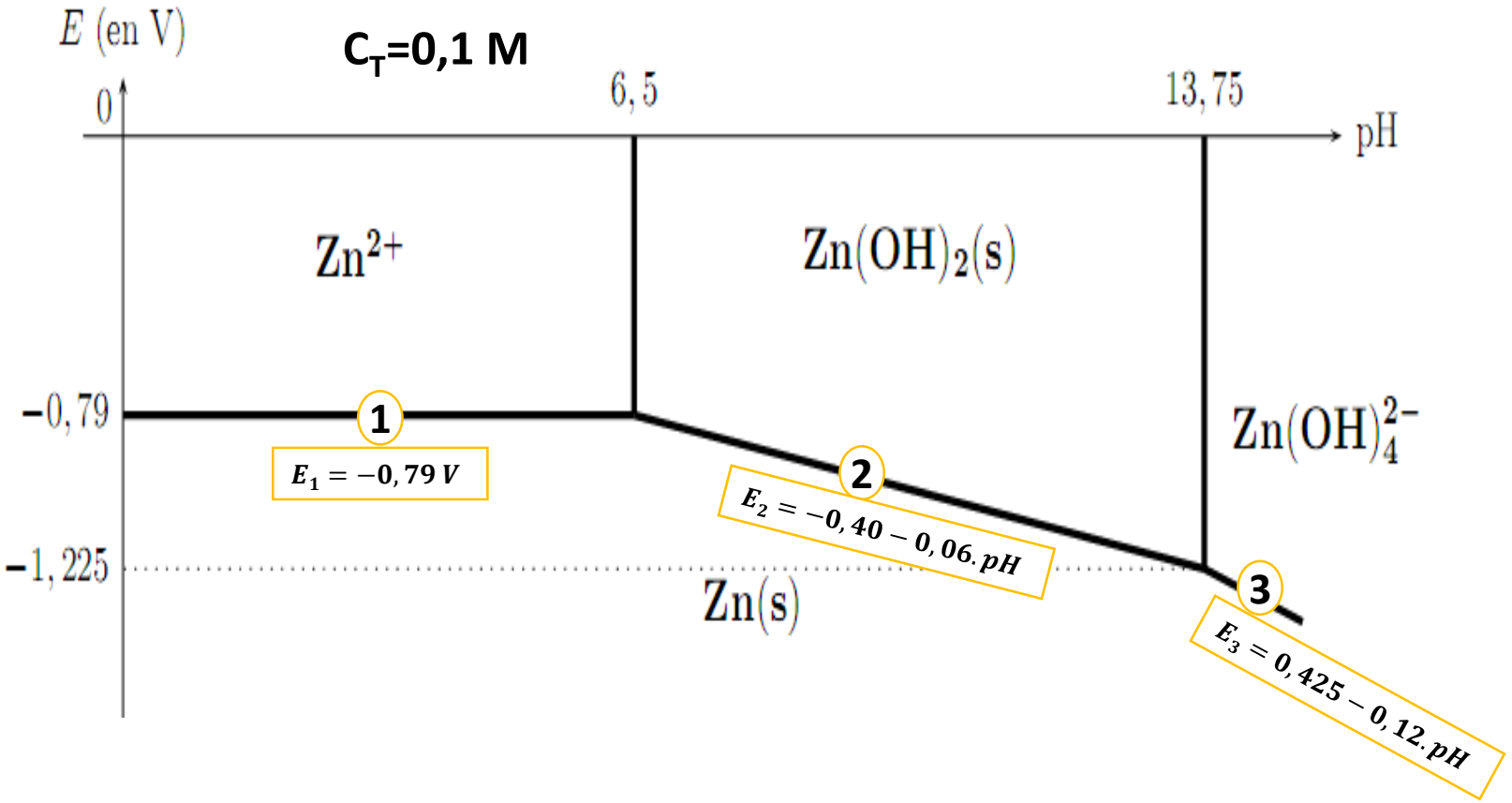
Tracé du diagramme potentiel-pH :



1 $Zn^{2+}/Zn(s)$

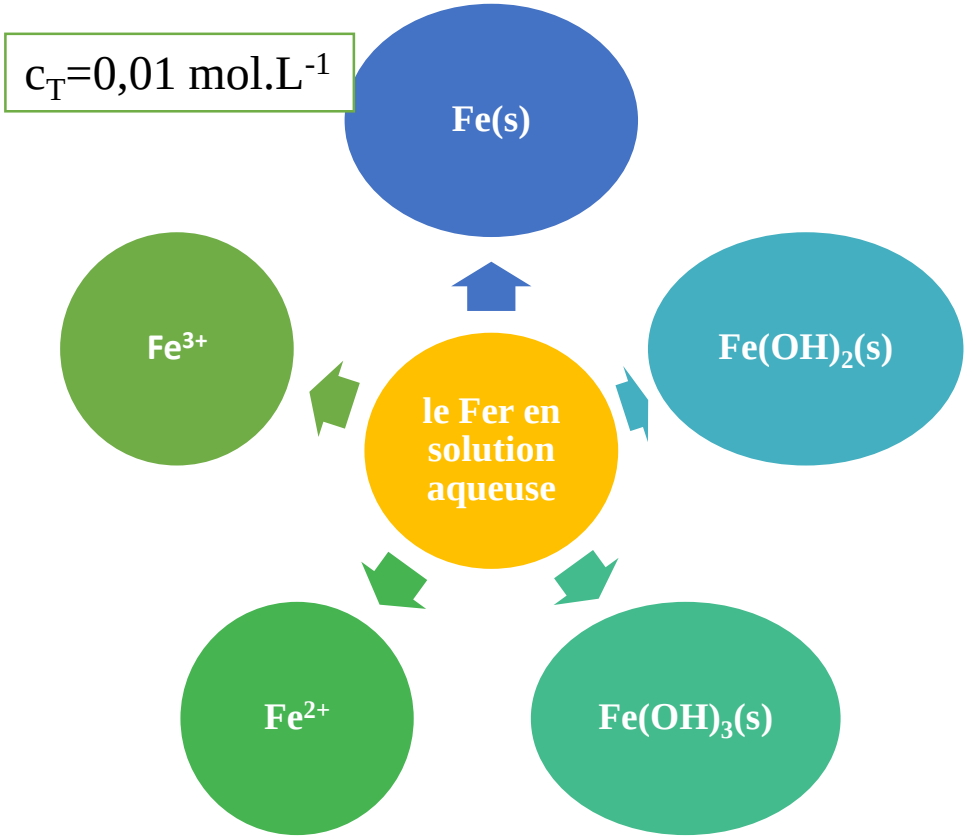
2 $Zn(OH)_2/Zn(s)$

3 $Zn(OH)_2/Zn(s)$



Exemple 2: Diagramme potentiel-pH du fer

Ce diagramme est très important à cause de la prépondérance du fer et de ses alliages (aciers) dans la métallurgie.



Formes de l'élément fer prises en compte

Le diagramme étudié sera limité aux degrés d'oxydation 0, II et III.
Il concerne les formes suivantes :
– **Degré 0** : le fer métallique solide **Fe(s)**
– **Degré II** : les ions **Fe^{2+}** dissous en solution et le précipité solide correspondant **$Fe(OH)_{2(s)}$**
– **Degré III** : les ions **Fe^{3+}** dissous en solution et le précipité solide correspondant **$Fe(OH)_3(s)$**

Les données que nous allons utiliser sont :
$pK_{s1}(Fe(OH)_2\ s)$ = 15, 0,
$pK_{s2}(Fe(OH)_3(s))$ =38,0
$E°_1(Fe^{2+}/Fe(s))$= -0, 44 V
$E°_2(Fe^{3+}/Fe^{2+})$= 0, 77 V
La concentration de tracé sera **$c = 10^{-2} mol\cdot L^{-1}$**

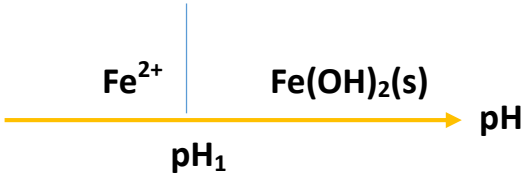
$$Fe(OH)_2(s) \leftrightharpoons Fe^{2+} + 2.OH^-$$
$$Fe(OH)_3(s) \leftrightharpoons Fe^{3+} + 3.OH^-$$

Degrés d'oxydation

Déterminons les nombres d'oxydation du fer dans les différentes espèces présentes.

n.o	espèces
+III	$Fe^{3+}(aq)$ et $Fe(OH)_{3(s)}$
+II	$Fe^{2+}(aq)$ et $Fe(OH)_{2(s)}$
0	Fe(s)

Domaines de prédominance ou d'existence en fonction du pH



$$Fe(OH)_2(s) \leftrightharpoons Fe^{2+} + 2.OH^-$$

$$Ks1 = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-15}$$

$$Ke = [H_3O^+][OH^-]$$

À la limite d'apparition du précipité :

$pH = pH_1$ $[Fe^{2+}] = c_T = 0{,}01\ mol.L^{-1}$

$pH_1 = 7{,}5$



$$Fe(OH)_3(s) \leftrightharpoons Fe^{3+} + 3.OH^-$$

$$Ks_2 = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-38}$$

$$Ke = [H_3O^+][OH^-]$$

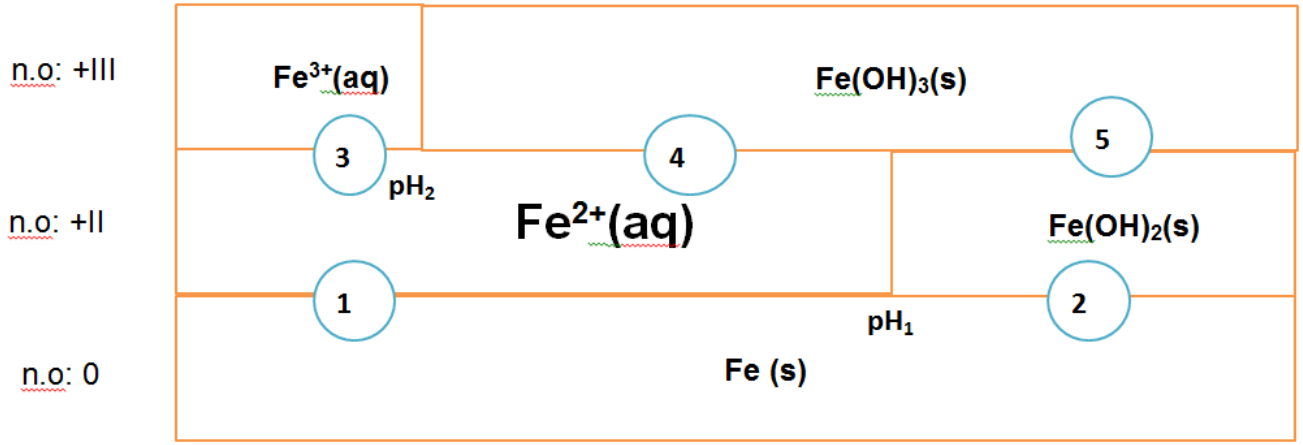
À la limite d'apparition du précipité :

$pH = pH_2$ $[Fe^{3+}] = c_T = 0{,}01\ mol.L^{-1}$

$pH_2 = 2$

Allure générale du diagramme :

On peut alors observer les différents couples redox qui permettront de trouver l'ensemble des frontières figurant dans le diagramme E - pH, . Il y a 5 frontières à déterminer.



1 $Fe^{2+}/Fe(s)$: $Fe^{2+} + 2\bar{e} \leftrightharpoons Fe(s)$

$$E_1 = -0,44 + \frac{0,06}{2}\log[10^{-2}] \Rightarrow \boldsymbol{E_1 = -0,50\ V}$$

2 $Fe(OH)_{2(s)}/Fe(s)$: $Fe(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightharpoons Fe(s) + 2.H_2O$

$$\boldsymbol{E_2 = -0,05 - 0,06\ pH}$$

3 Fe^{3+}/Fe^{2+} : $Fe^{3+} + 1\bar{e} \leftrightharpoons Fe^{2+}$

$$E_3 = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1}\log(1) \Rightarrow \boldsymbol{E_3 = 0,77\ V}$$

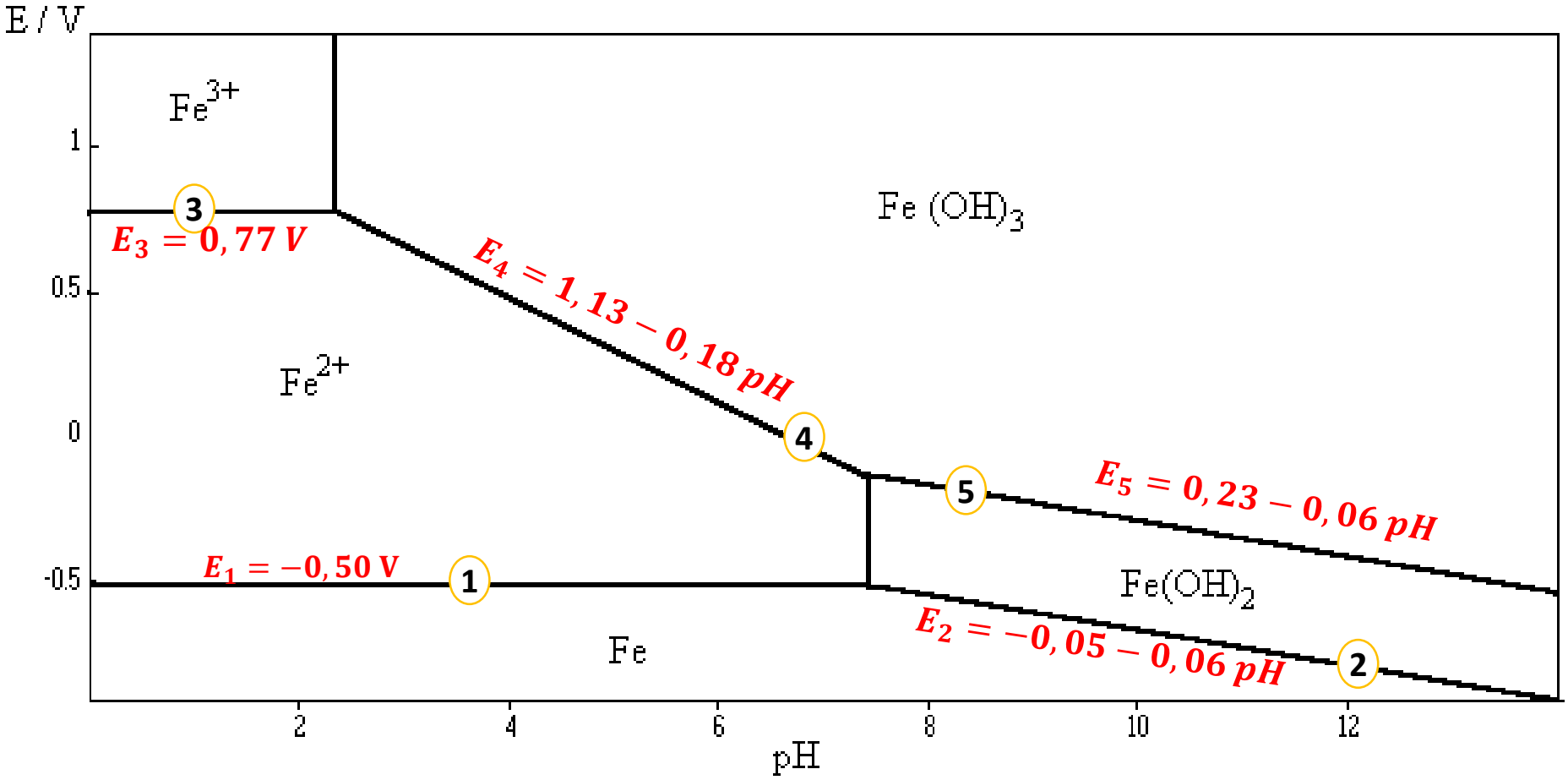
4 $Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}$: $Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ + 1\bar{e} \leftrightharpoons Fe^{2+} + 3.H_2O$

$$\boldsymbol{E_4 = 1,13 - 0,18\ pH}$$

5 $Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)}$: $Fe(OH)_{3(s)} + 1H^+ + 1\bar{e} \leftrightharpoons Fe(OH)_{2(s)} + 1.H_2O$

$$\boldsymbol{E_5 = 0,23 - 0,06\ pH}$$

Diagramme potentiel-pH du fer



Exemple 3: diagramme potentiel-pH de l'eau

Les éléments hydrogène H et oxygène O se trouvent principalement en solution sous les formes H_2O, H_3O^+, OH^-, H_2 et O_2

Traçons le diagramme potentiel-pH de l'eau en imposant, sur les frontières :

$P(O_2) = P(H_2) = 1,0$ bar

On donne, à 25°C : $\star$ E° $(H^+/H_2)) = 0,00$ V; $\star$ E° $(O_2/H_2O)=1,23$ V

Remarque : L'eau peut être à la fois un oxydant (couple H_2O/H_2) et un réducteur (couple O_2/H_2O). Ce comportement ne dépend pas de la forme acido-basique de l'eau : les espèces H_3O^+, OH^-, H_2O possèdent les même propriétés redox.

En solution aqueuse, l'eau H_2O est nécessairement majoritaire. Toutefois, l'eau fait partie des couples acido-basiques H^+/H_2O et H_2O/HO^-, où H^+ est un acide fort et HO^-une base forte.

Exemple : diagramme potentiel-pH de l'eau



Les couples redox mis en jeu sont : H^+/H_2 ou (H_2O/H_2) ; O_2/H_2O ;

1 **$H^+/H_2(g)$** **$H^+ + 1\bar{e} \leftrightharpoons \frac{1}{2} H_2(g)$**

$$E(H^+|H_2) = E°(H^+|H_2) + \frac{0,06}{1} log \frac{[H^+]}{(P_{H_2})^{\frac{1}{2}}}$$

Avec $P(H_2)$ = 1,0 bar et E° (H^+/H_2) = 0,00 V sur la frontière.

$$E(H^+|H_2) = -0,06\ pH$$

C'est l'équation d'une droite de pente -0, 06 V et d'ordonnée à l'origine nulle.
Si E> E (H^+/H_2) , l'oxydant H+ prédomine,
Si E> E (H^+/H_2) , le réducteur H_2 prédomine.

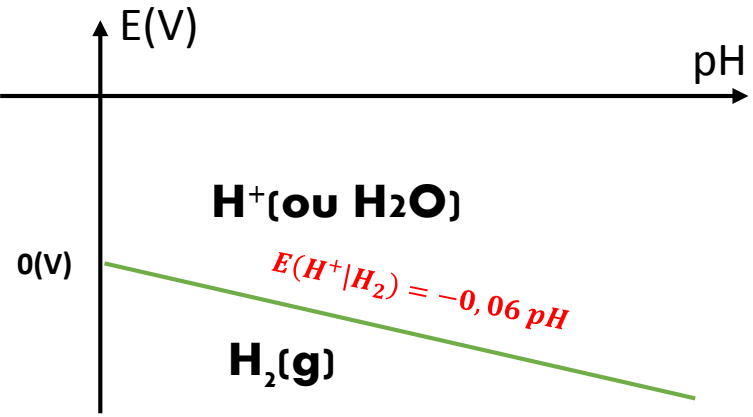
2 **$O_2(g)/H_2O$** **$\frac{1}{2} O_2(g) + 2.H^+ + 2\bar{e} \leftrightharpoons H_2O$**

$$E(O_2|H_2O) = E°(O_2|H_2O) + \frac{0,06}{2} log (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}.[H^+]^2$$

Avec $P(H_2)$ = 1,0 bar et E° (O_2/H_2O)=1,23 V sur la frontière.

$$E(O_2|H_2O) = 1,23 - 0,06.pH$$

C'est l'équation d'une droite de pente -0,06 V et d'ordonnée à l'origine 1,23 V.
Si E> E (O_2/H_2O) , l'oxydant O_2 prédomine,
Si E> E (O_2/H_2O) , le réducteur H_2O prédomine



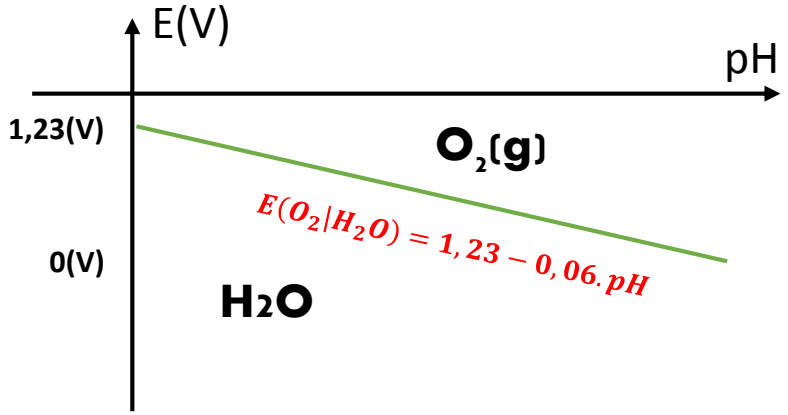
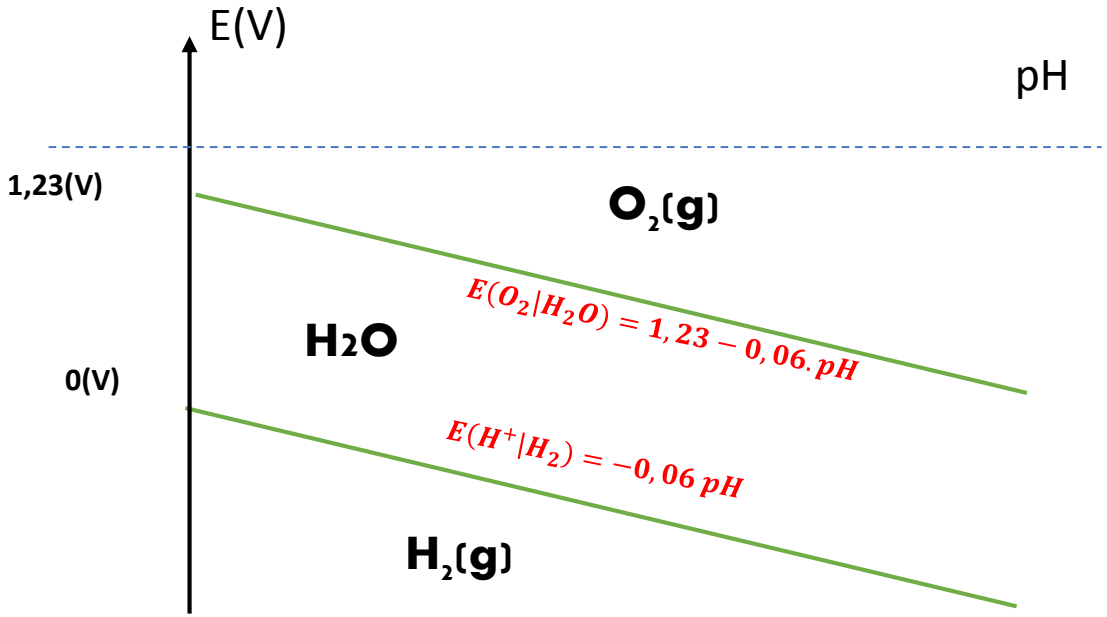


diagramme potentiel-pH de l'eau





Le diagramme potentiel-pH de l'eau est représenté sur la figure suivante.

Les deux droites obtenues délimitent 3 domaines.

⋆ Le domaine supérieur correspond au domaine de prédominance d'O_2 (g)

⋆ Le domaine inférieur correspond au domaine de prédominance de H_2(g)

⋆ Dans le domaine intermédiaire, l'eau prédomine. **Ce domaine est appelé domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.**

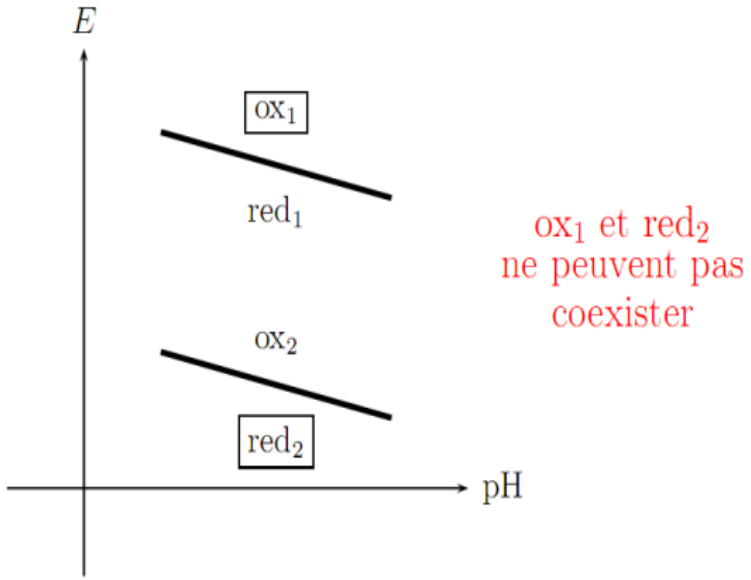
Utilisation du diagramme

Prévision des réactions chimiques

Un diagramme (E, pH) permet de généraliser la règle du γ en étudiant les variations du potentiel E avec le pH.

Le tracé de plusieurs diagrammes dans le même plan (E, pH) permet de prévoir la réactivité des diverses formes oxydées et réduites présentes.

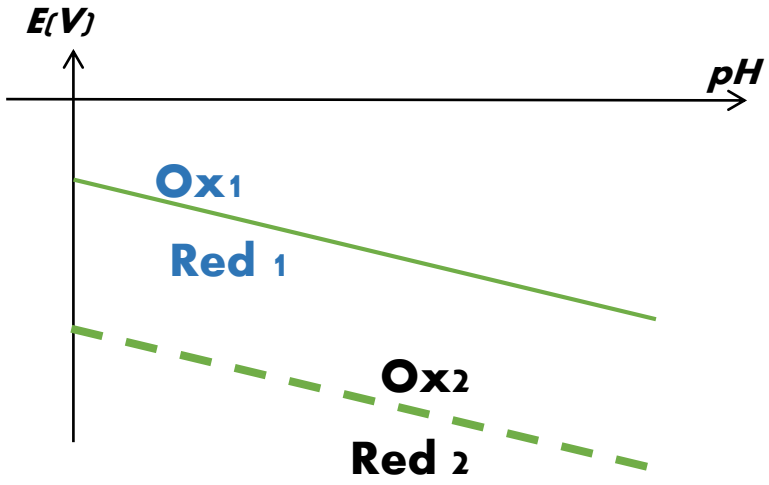
À un pH donné, deux espèces, dont les domaines de prédominance ou d'existence sont disjoints, réagissent spontanément entre elles.



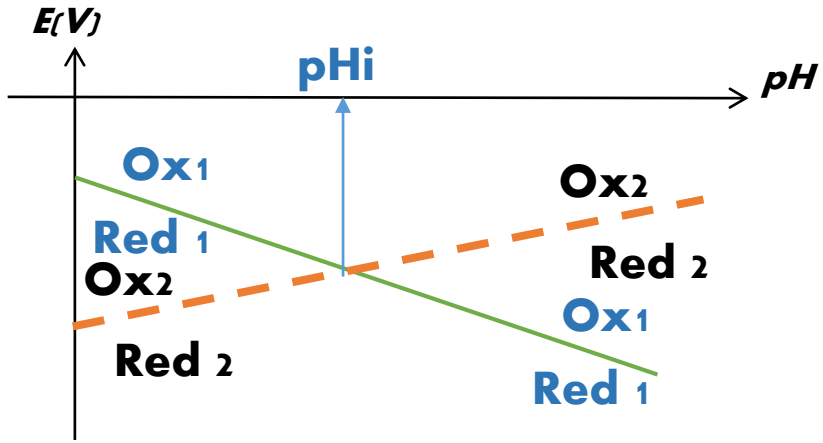
En conclusion, on retiendra que des espèces qui partagent un domaine ne réagissent pas entre-elles alors que des espèces qui n'ont pas de domaine en commun vont réagir pour former des espèces qui vont partager un même domaine

Utilisation du diagramme

Prévision des réactions chimiques



Ox_1 et Red_2 réagissent spontanément pour tout pH car leurs domaines de prédominance sont disjoint:
$Ox_1 + Red_2 \rightarrow Ox_2 + Red_1$
Par contre Ox_2 et Red_2 possèdent un domaine commun donc ils peuvent rester stable sans réagir.

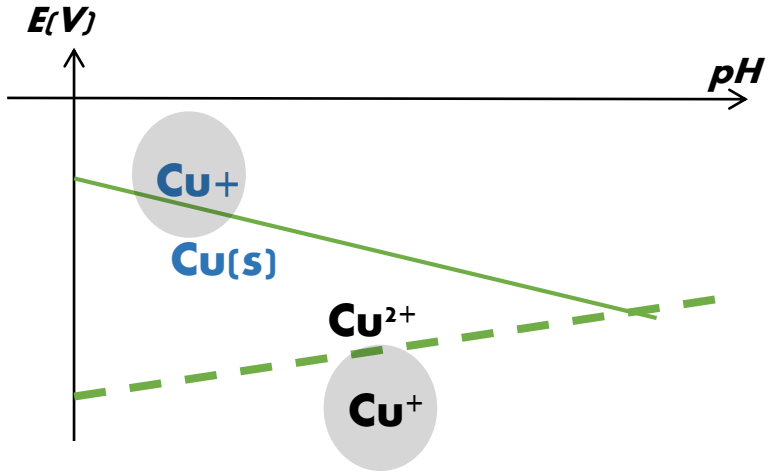


Pour pH < pHi:
Ox_1 et Red_2 réagissent spontanément car leurs domaines de prédominance sont disjoint:
$Ox_1 + Red_2 \rightarrow Ox_2 + Red_1$
Par contre Ox_2 et Red_2 possèdent un domaine commun donc ils peuvent rester stable sans réagir,
Pour pH>pHi: c'est le phénomène inverse

Utilisation du diagramme

Prévision des réactions chimiques:
cas particulier : réaction de dismutation

Lorsque les domaines de prédominance ou d'existence d'une même espèce sont disjoints, il se produit une réaction de **dismutation** : l'espèce est instable thermodynamiquement. (voir diagramme du cuivre)



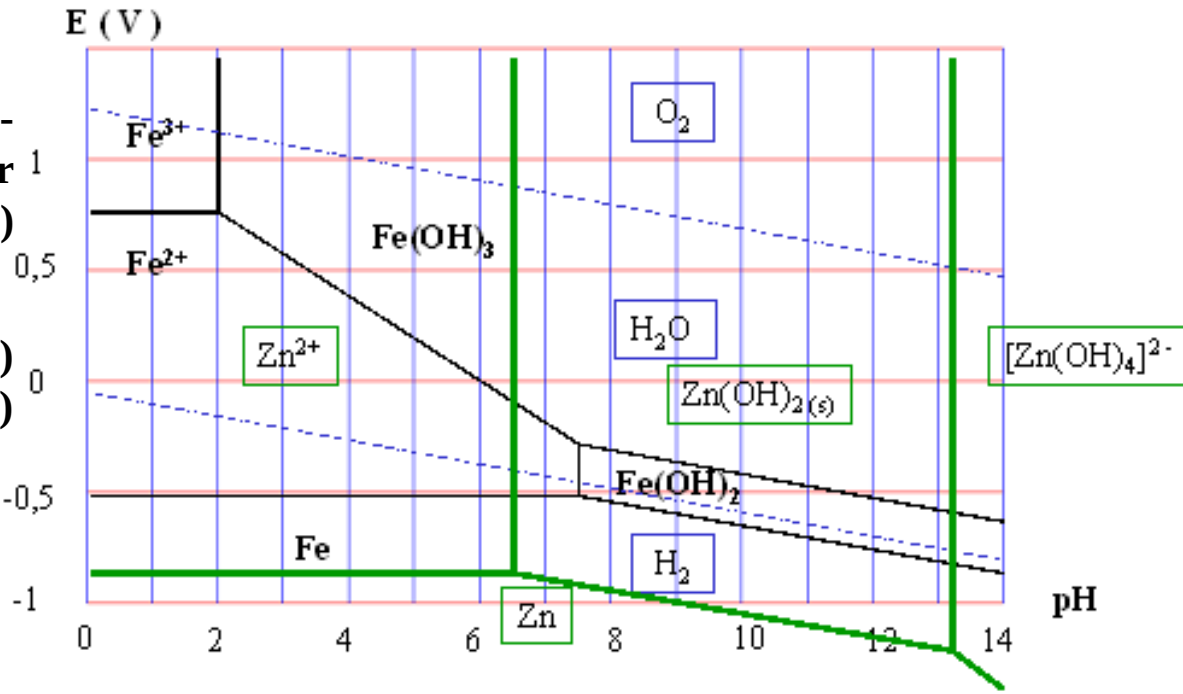
Dans cette partie du diagramme le cuivre Cu^+ présente deux domaines de prédominance disjoint, il joue le rôle d'un oxydant dans un couple et d'un réducteur dans l'autre, le cuivre I (Cu^+) est instable par conséquence et une réaction de dismutation doit se produire:

$Cu^+ + Cu^+ \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}$

Exercice

En se basant sur les diagrammes E-pH du plomb et de zinc, déterminer l'espèce (ou les espèces) susceptible(s) d'être oxydée(s) par $Fe(OH)_{2(s)}$.

Ecrire la (ou les) équation(s) bilan(s) de la (ou des) réaction(s) correspondante(s).



pH∈ [7, 5 ; 13,75]

La frontière $Fe(OH)_{2\,(sd)}/Fe_{(sd)}$ est au-dessus des frontières $Zn(OH)_{2\,(sd)}/Zn_{(sd)}$. Donc l'espèce susceptible d'être oxydée par $Fe(OH)_{2(s)}$ est $Zn_{(s)}$:

$$Fe(OH)_2(sd) + Zn(sd) \rightarrow Fe(sd) + Zn(OH)_{2(sd)}$$

pH∈ [13,75 ; 14]

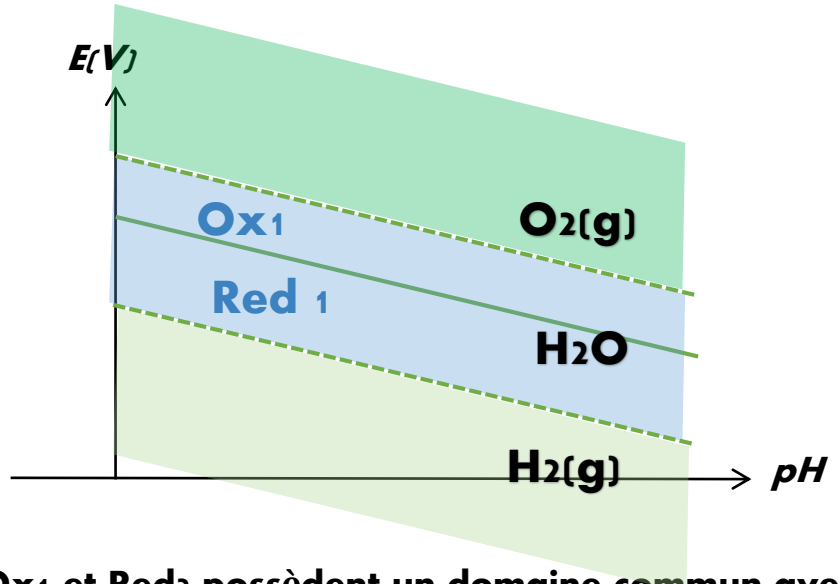
La frontière $Fe(OH)_{2\,(sd)}/Fe_{(sd)}$ est au-dessus des frontières $Zn(OH)_4^{2-}/Zn(sd)$. Donc l'espèce susceptible d'être oxydée par $Fe(OH)_{2(s)}$ est $Zn_{(s)}$:

$$Fe(OH)_2(sd) + Zn(sd) + 2\,OH^- \rightarrow Fe(sd) + Zn(OH)_4^{2-}$$

Utilisation du diagramme

Stabilité d'une espèce en solution aqueuse

Etant donné que toutes les réactions considérées se déroulent en milieu aqueux, il est indispensable d'examiner l'action oxydante ou réductrice de l'eau sur les différentes espèces.

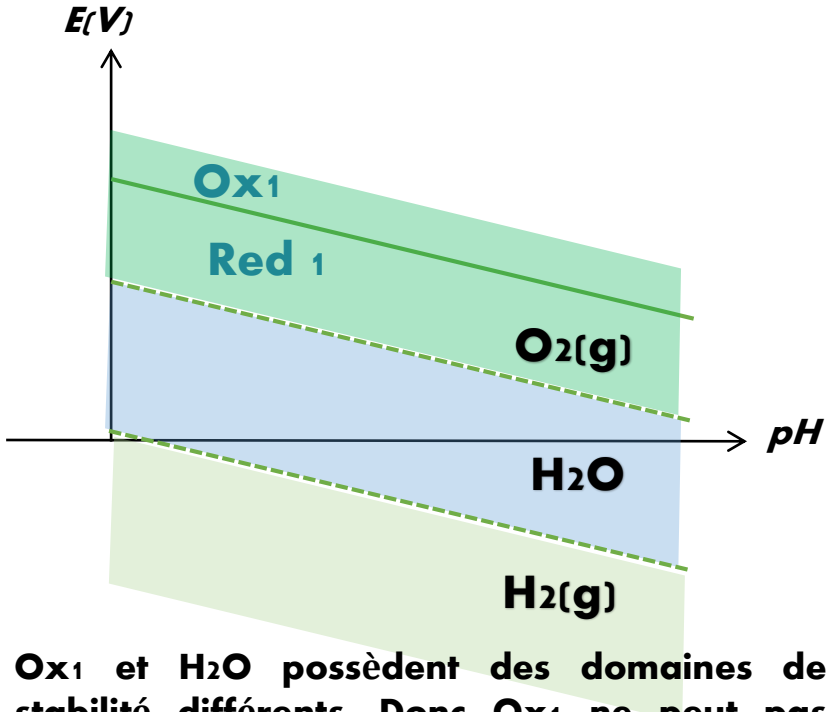


Ox_1 et Red_2 possèdent un domaine commun avec H_2O. Donc ces deux espèces peuvent rester stable sans réagir.

Par contre Red_1 et O_2 réagissent spontanément (oxudation) pour tout pH car leurs domaines de prédominance (existance) sont disjoint:

$O_2+Red_1 \rightarrow Ox_1+...$

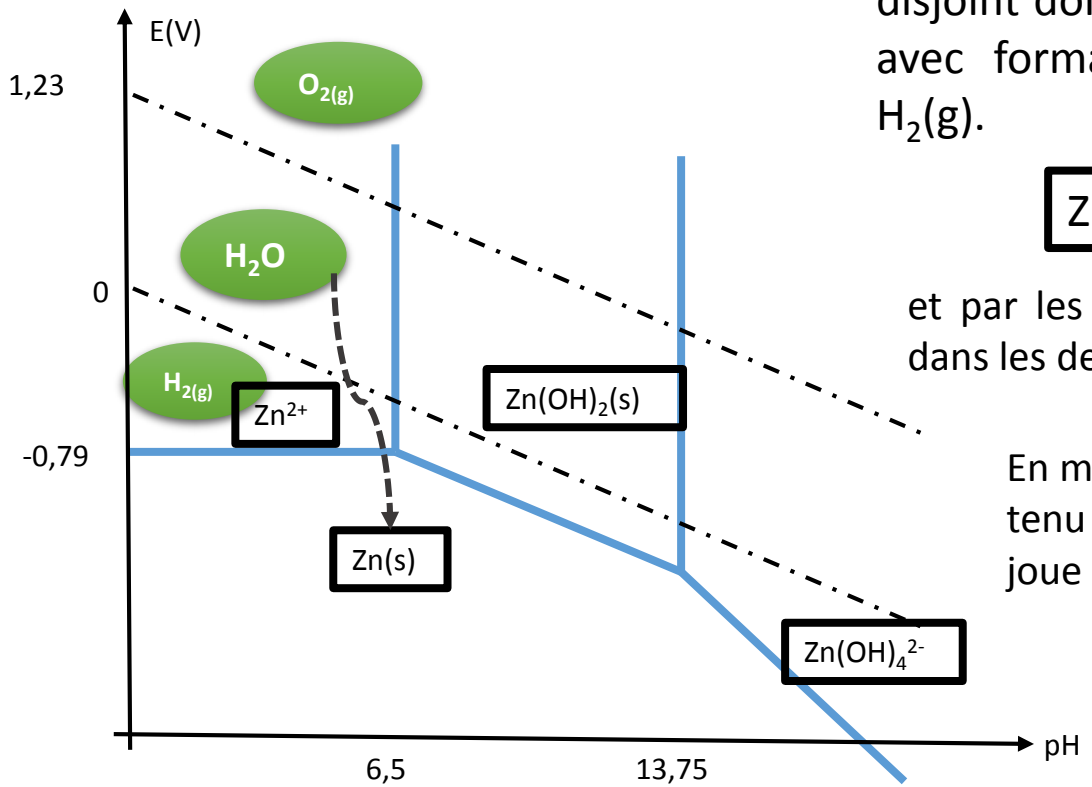
De même Ox_1 et H_2 peuvent réagir car ils possédent des domaines disjoint



Ox_1 et H_2O possèdent des domaines de stabilité différents. Donc Ox_1 ne peut pas rester à cette état dans une solution aqueuse. Il est automatiquement réduit en Red_1 avec un dégagement de O_2

$Ox_1+H_2O \rightarrow O_2+Red_1$

Exemple 1: Stabilité du zinc dans l'eau



Superposition des deux diagrammes du zinc et de l'eau.

Le zinc et l'eau ont des domaines de stabilité disjoint donc , Zn(s), est attaqué par les acides avec formation de Zn^{2+} et dégagement de $H_2(g)$.

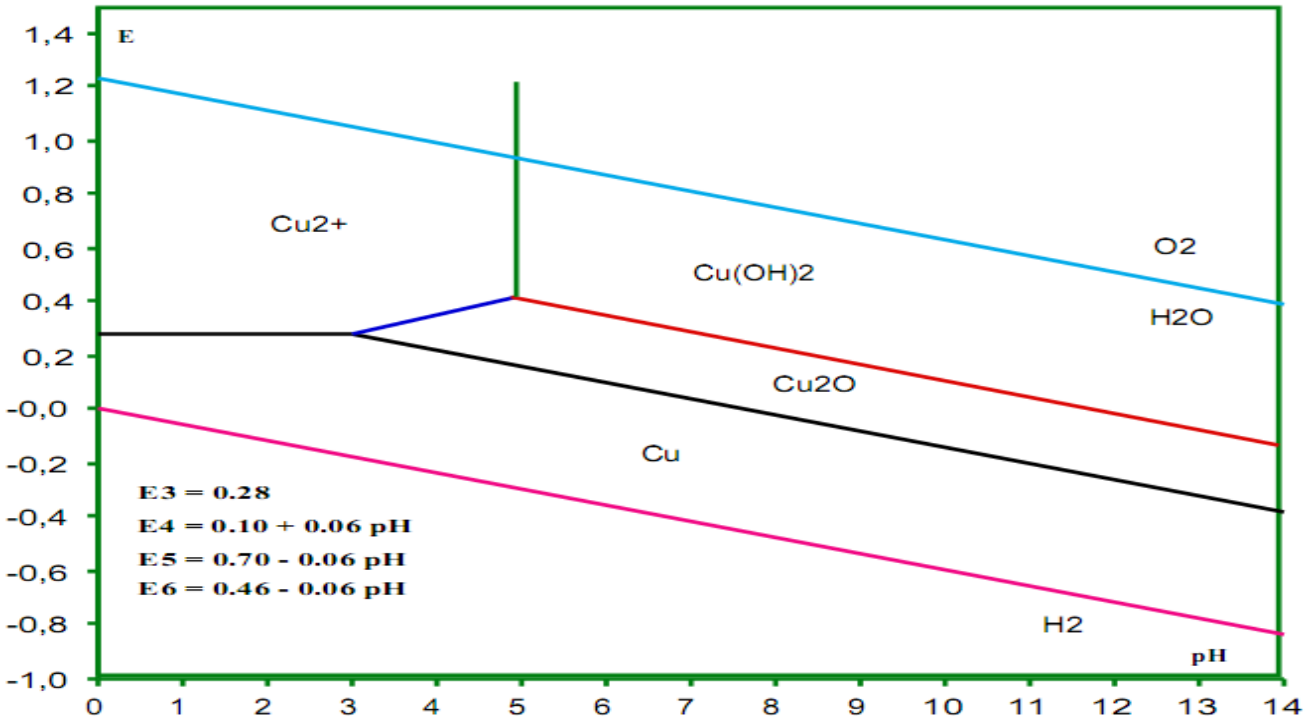
$$Zn(s) + 2\,H^+ \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}$$

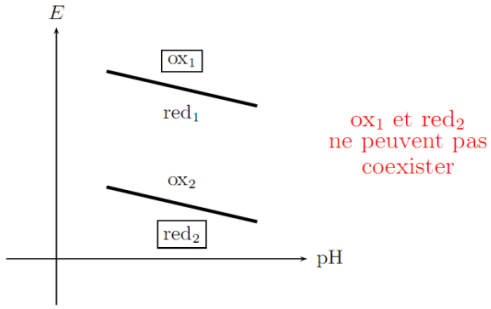
et par les bases avec formation de $Zn(OH)_4^{2-}$ et H_2 dans les deux cas).

En milieu neutre, l'attaque est plus difficile compte tenu de la formation d'une couche de $Zn(OH)_2(s)$ qu joue le rôle de couche protectrice.

Le zinc à l'état d'oxydation +II est stable en solution aqueuse car ils possèdent un même domaine de stabilité.

Exemple 2 : Stabilité du cuivre dans l'eau

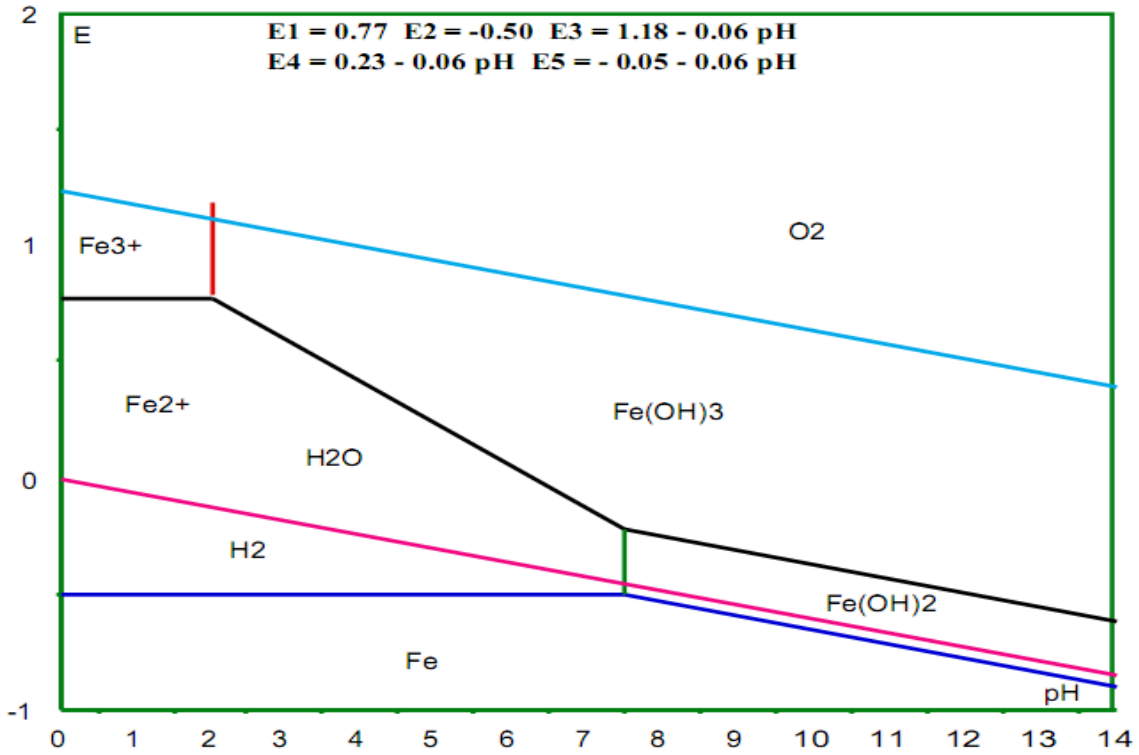


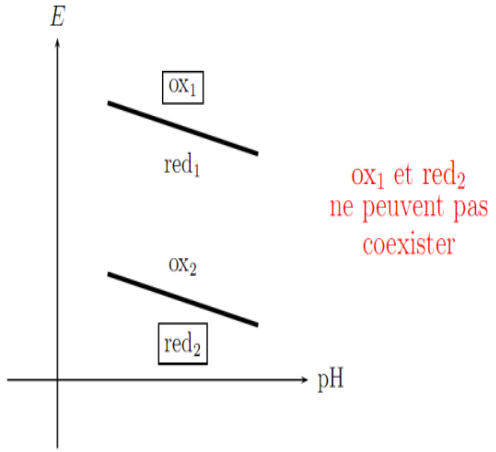


Le cuivre métallique est stable dans l'eau à tout pH.
Le cuivre II est stable à tout pH en solution aqueuse.

Le cuivre ne sera attaqué que par des oxydants forts, comme par exemple l'acide nitrique.

Exemple 3 : Stabilité du fer dans l'eau

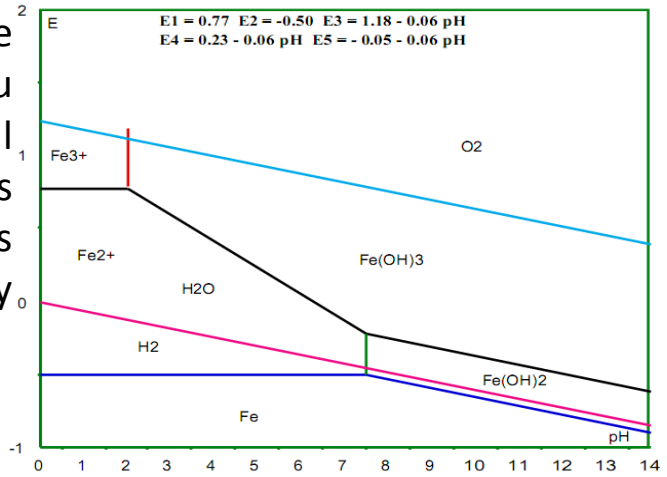




Le fer est attaqué par les acides puisque les domaines sont nettement disjoints à bas pH. Par contre l'attaque par l'eau en milieu neutre ou basique est bloquée cinétiquement. L'attaque conduit à Fe^{2+} qui est très facilement oxydé en Fe^{3+} ou $Fe(OH)_3$ par l'oxygène de l'air.
Le précipité $Fe(OH)_2$ est très facilement oxydé par l'oxygène de l'air en $Fe(OH)_3$
Les solutions de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont stables (à l'abri d'O_2) puisque ces espèces ont un domaine commun avec l'eau.

Domaine de stabilité et vocabulaire

On peut observer sur le diagramme de la figure suivante que le fer métallique Fe(s) ne partage pas de domaine avec l'eau, ni avec le dioxygène. Le fer va être oxydé par l'eau (l'eau au sens courant ou bien les acides ou encore les bases) et aussi par le dioxygène. Il rouille ! Ce phénomène bien connu est une des principales causes de fabrication de l'acier. La corrosion est un phénomène très courant parmi les métaux, seuls quelques métaux précieux y échappent comme l'or ou le platine. . .



La corrosion d'un métal par l'eau est d'autant plus facile que les produits de l'oxydation sont solubles comme c'est le cas des ions Fe^{2+}et Fe^{3+}. Les domaines occupés par ces ions constituent **le domaine de corrosion**.

A l'opposé, le domaine de stabilité du métal, ici Fe(s), est appelé **domaine d'immunité**. On peut espérer protéger un métal contre l'oxydation si un procédé électrique ou chimique permet d'abaisser le potentiel du métal à protéger.

Enfin, il reste le domaine des formes oxydées du fer à l'état solide occupés par Fe(OH)s . Leur domaine est qualifié de **domaine de passivation**. En effet, ces produits de l'oxydation sont des solides non solubles en solution et qui restent, au moins partiellement, à la surface du métal. Dans certains cas comme pour le zinc ou l'aluminium, il se forme une couche oxydée à la surface du métal pratiquement étanche à la corrosion en profondeur

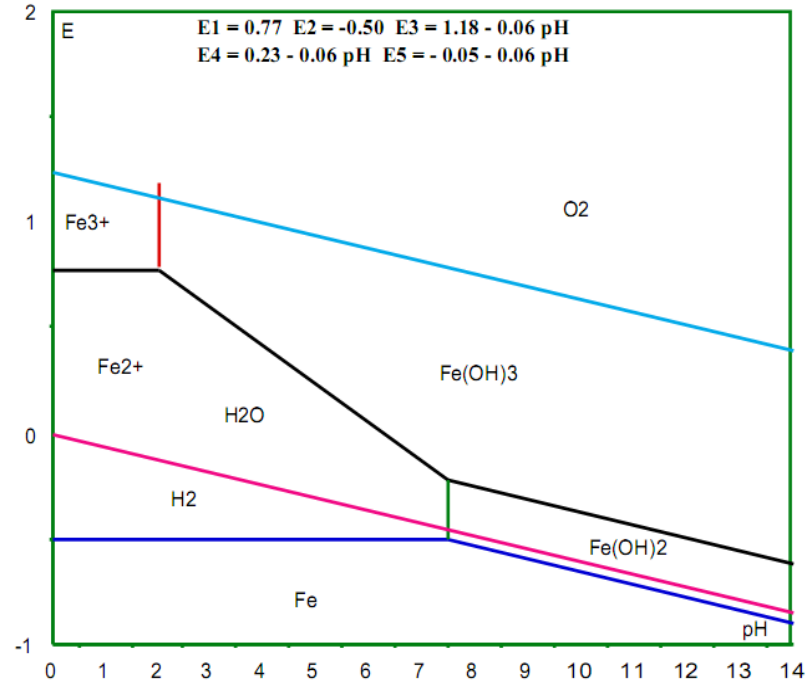
Domaine de stabilité et vocabulaire

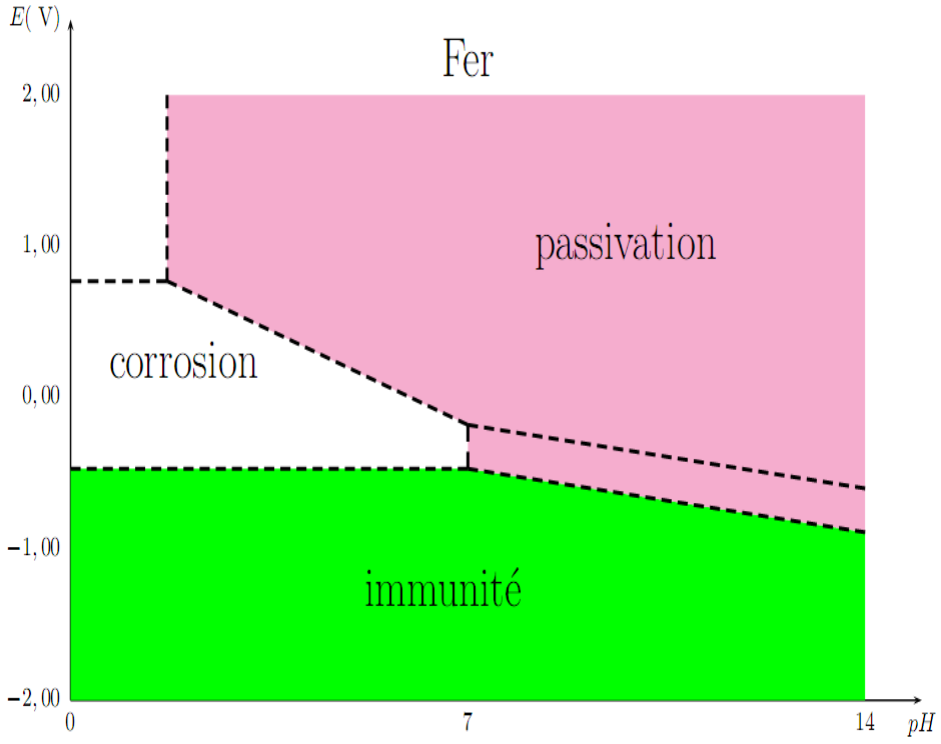


Les domaines occupés par les ions constituent **le domaine de corrosion**.

le domaine des formes oxydées du métal à l'état solide est qualifié de **domaine de passivation**

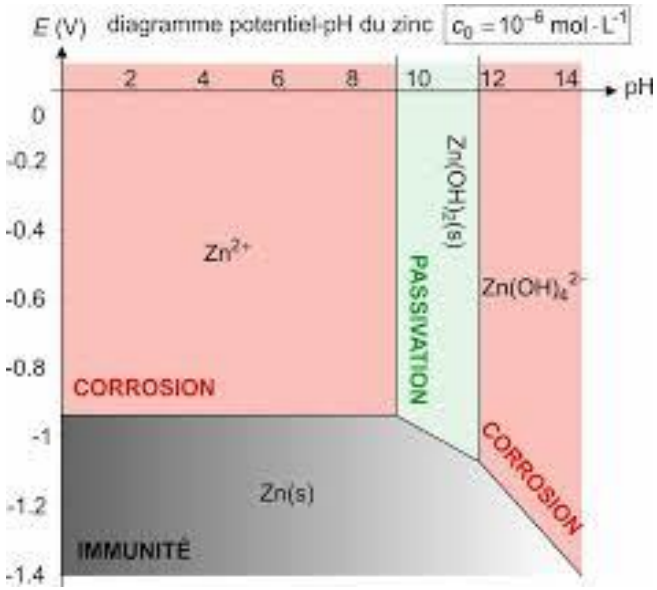
le domaine de stabilité du métal, ici Fe(s), est appelé **domaine d'immunité**

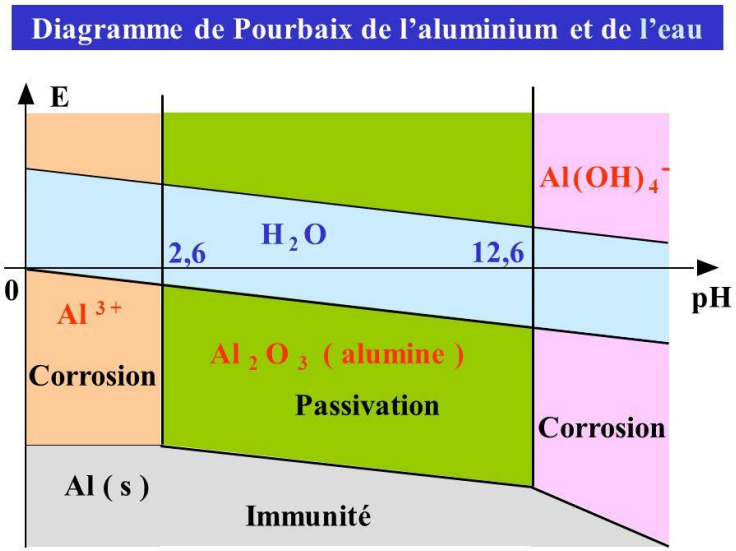


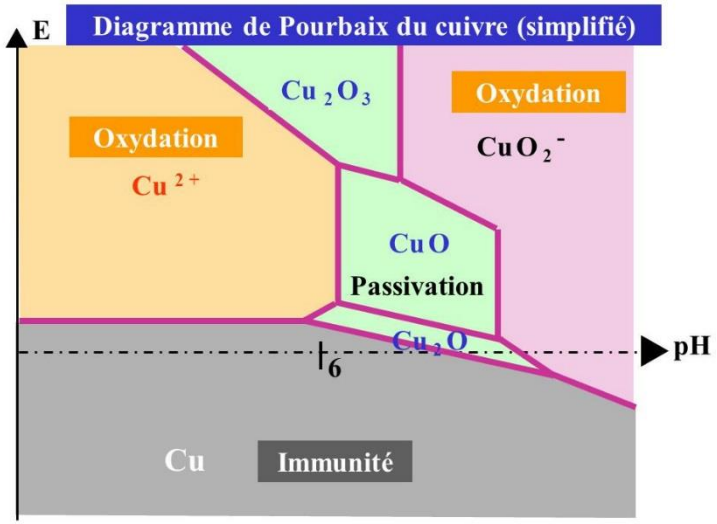


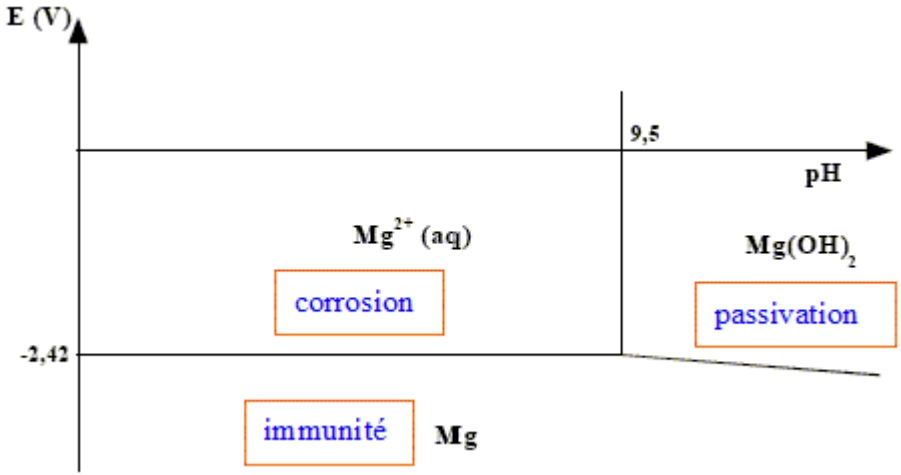
Domaine de stabilité et vocabulaire





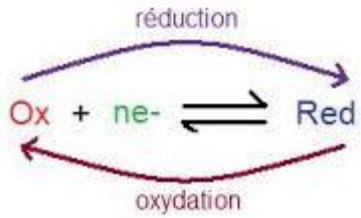


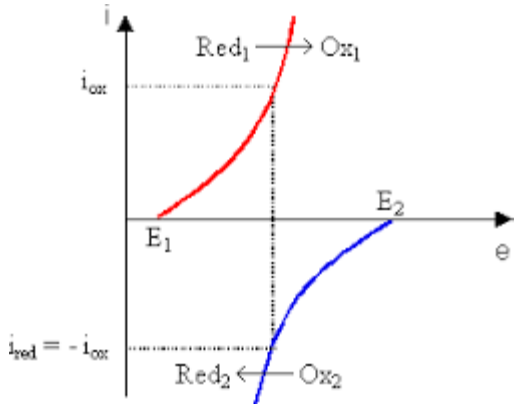


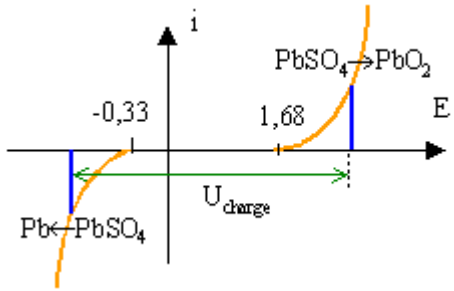


IPEIN
المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل
Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul

Chapitre III :
Cinétique des réactions électrochimiques
Courbes intensité-potentiel







Cours Chimie inorganique
(2ère année : SM& ST)

Réaction électrochimique: Définition

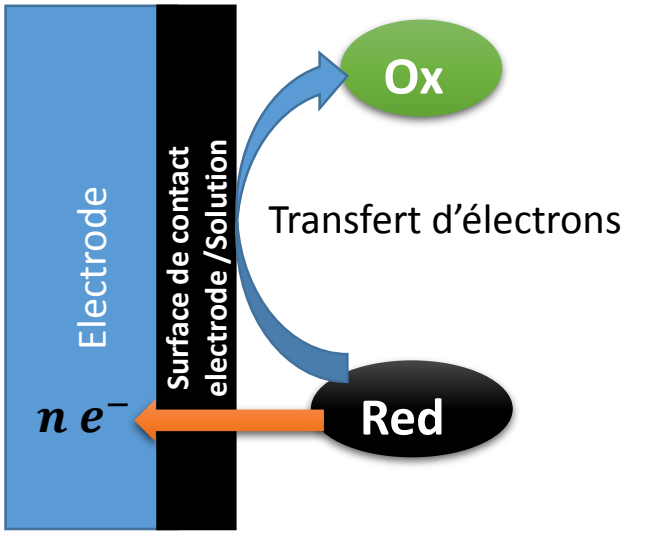
La demi-équation électronique associée à un couple rédox *Ox/Red* ne correspond pas à un processus réel dans la solution car les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.
Cependant, cet échange d'électron peut être réalisé à la surface d'un conducteur solide **(électrode)** qui permet la circulation des électrons. On parle dans ce cas de réaction électrochimique.

$$Ox + n\,e^- \leftrightarrows Red$$

Une réaction électrochimique est une réaction de de transfert d'électrons qui se déroule à l'interface conducteur électronique solide (métal)- électrolyte.

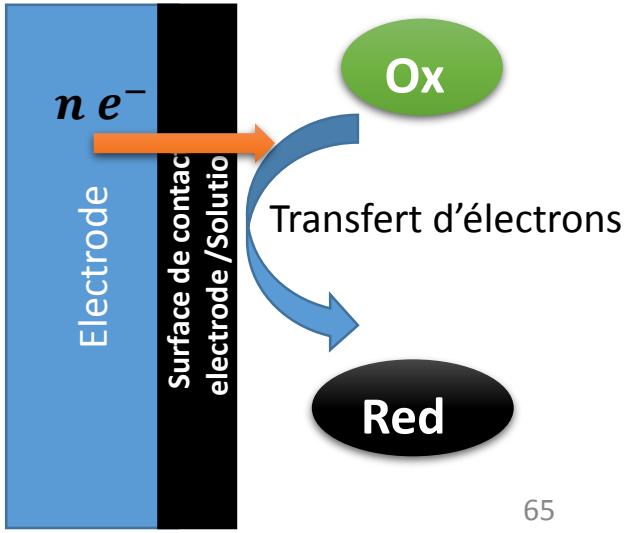
Une électrode siège d'une *oxydation est appelée anode*

$$Ox + n\,e^- \xleftarrow{oxydation} Red$$



une électrode siège d'une ***réduction est appelée cathode.***

$$Ox + n\,e^- \xrightarrow{réduction} Red$$

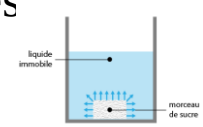


Réaction électrochimique: Étapes de réaction à une électrode

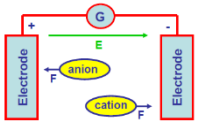
Le processus des réactions électrochimique se produit généralement selon quatre étapes:

1ére étape : le transfert de matière

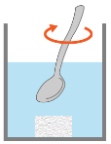
Transport par diffusion: déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique(=concentration)



Transport par migration: déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique



Transport par convection: déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de pression, température ou d'agitation mécanique



2éme étape : les transformation chimique

Réaction acido- basique, de complexations, précipitation ... pouvant se dérouler avant et après les réactions à l'électrode.

3éme étape : Réactions de surface (à l'électrode)

Phénomène d'adsorption, de désorption se déroulant dans la **double- couche électrochimique** (interface électrode / solution).

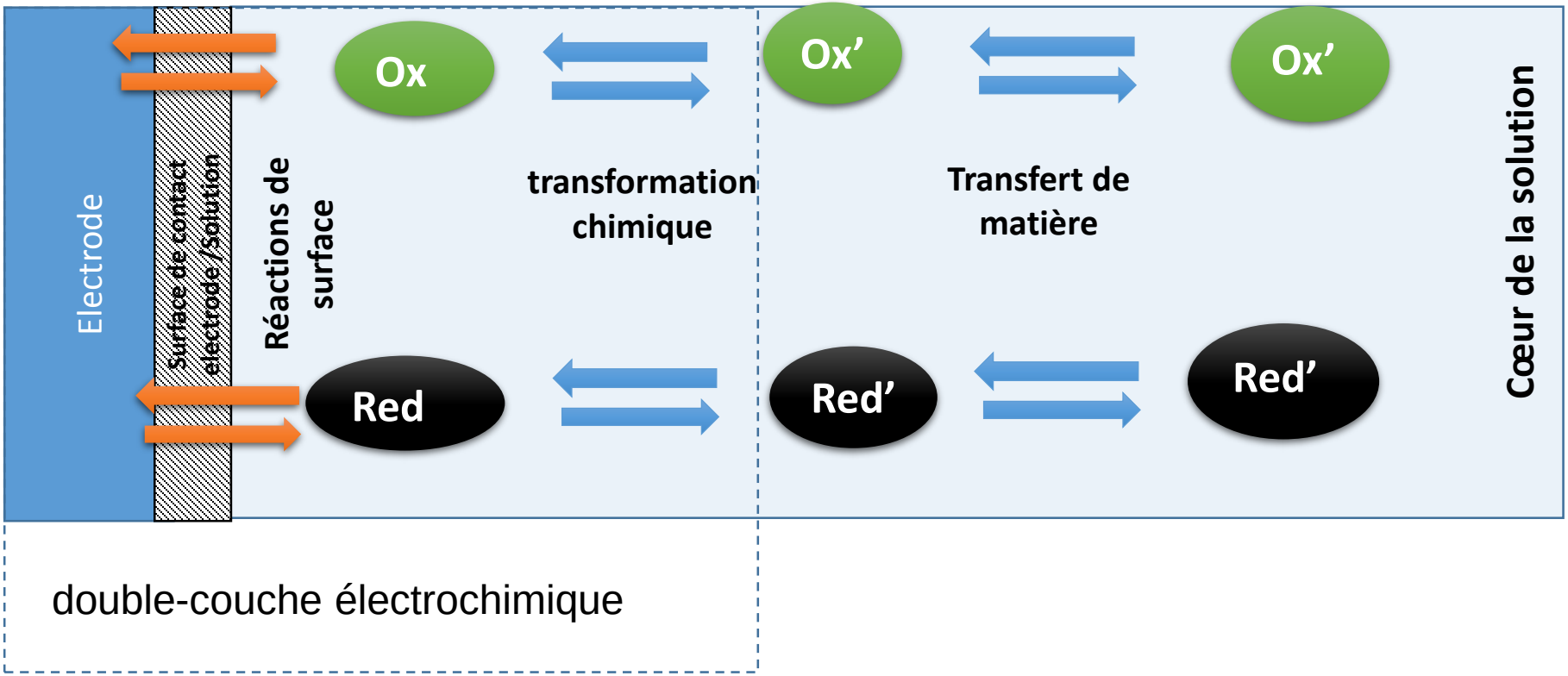
4 éme étape: Transfert de charges

Transfert d'électron se faisant dans la double-couche

Réaction électrochimique: Étapes de réaction à une électrode

A l'interface électrode / solution, la disposition des anions, des cations et des molécules de solvant (H2O) forme une structure complexe ⇒ c'est la double-couche électrochimique.

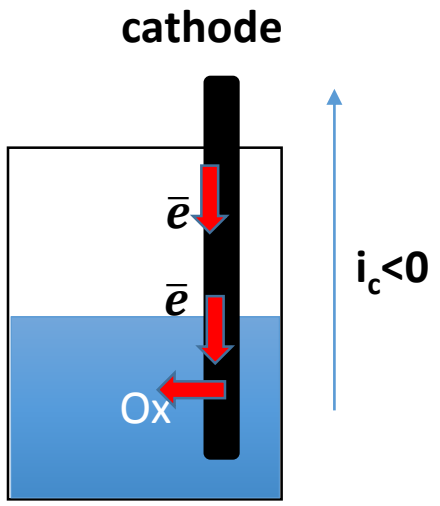
Transfert d'électrons



Vitesse d'une réaction électrochimique

Considérons un couple rédox Ox/Red tous deux solutés.

Soit un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Ox en l'absence de Red.
La seule réaction électrochimique pouvant se produire est une réduction : L'électrode est une cathode.
On peut montrer que la vitesse du processus de réduction est proportionnelle à l'intensité du courant qui parcourt le conducteur métallique :



avec ic l'intensité du courant traversant le conducteur métallique de surface S, F le Faraday (avec et n le nombre d'électrons échangés dans l'équation de réaction modélisant le processus électrochimique.
L'indice c indique que l'électrode considérée est une cathode.
Par convention, les vitesses des transformations chimiques sont comptées positivement, cela impose le signe de l'intensité du courant parcourant une cathode.

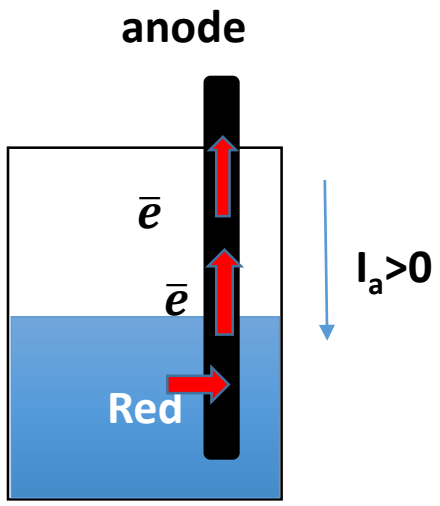
$$a.Ox + n\,e^- \xrightarrow{réduction} b.Red$$

$$v_{\mathrm{Red}} = -\frac{1}{n\mathrm{F}}\frac{i_c}{S}$$

ic est une grandeur négative.
L'intensité du courant parcourant la cathode est directement liée à la vitesse de la réduction se déroulant à cette électrode

Vitesse d'une réaction électrochimique

Soit, maintenant, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red en l'absence de Ox. La seule réaction électrochimique pouvant se produire est une oxydation: **L'électrode est une anode.**



avec ia l'intensité du courant traversant le conducteur métallique de surface S, F le Faraday (avec et n le nombre d'électrons échangés dans l'équation de réaction modélisant le processus électrochimique.
L'indice a indique que l'électrode considérée est une anode.
Par convention, les vitesses des transformations chimiques sont comptées positivement, cela impose le signe de l'intensité du courant parcourant une anode.

$$Ox + n\,e^- \xleftarrow{oxydation} Red$$

$$v_{Ox} = +\frac{1}{nF}\frac{i_a}{S}$$

Par convention, ia et une grandeur positive. L'intensité du courant parcourant l'anode est directement liée à la vitesse de l'oxydation se déroulant à cette électrode.

Vitesse d'une réaction électrochimique

Considérons un conducteur électronique solide (métal) , au contact d'une solution électrolytique, sur laquelle se déroule la réaction électrochimique globale suivante:

$$a.Ox + n\bar{e} \rightleftarrows b.Red$$

Le sens "→" est celui de la réduction (gain d''électrons), l'autre celui de l'oxydation (perte d'électrons).

La vitesse surfacique, simplement appelée « vitesse » par la suite, de la réaction électrochimique s'écrit:

$$\boldsymbol{v(t) = \frac{1}{S}\frac{d\xi}{dt} = v_{ox} - v_{red} = v_{anode} - v_{cathode}}$$

où dξ est l'avancement élémentaire de la réaction électrochimique se déroulant sur la surface S de l'électrode.

Intensité du courant électrique et vitesse de la réaction électrochimique

La quantité d'électrons mise en jeu pendant la durée dt au cours de laquelle l'avancement varie de dξ est n dξ. Il lui correspond une charge algébrique

$$\mathbf{dq = n\, d\xi\, N_A.(-e) = -n\, F\, d\xi}$$

où F est la constante de Faraday .
Puisqu'on considère la réaction de réduction, cette charge traverse formellement l'interface électrode-solution dans ce sens, et:

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = -n.\mathcal{F}.\frac{d\xi}{dt} = -n.\mathcal{F}.S.v(t)$$

L'intensité traversant une électrode est proportionnelle à la vitesse des processus électrochimiques qui s'y déroulent. En comptant positivement l'intensité rentrant dans la solution, on obtient que

* i_a est positive si l'électrode est une anode (siège d'une oxydation)
* i_c est négative si l'électrode est une cathode (siège d'une réduction)

$$i(t) = i_a + i_c$$

Facteurs cinétiques

Le milieu réactionnel étant hétérogène, la réaction est localisée au voisinage de l'interface électrode-solution et met donc en jeu

– l'approche de l'électrode par les réactifs

– les transformations, localisées dans une zone appelée double couche et pouvant comporter plusieurs étapes : transferts de protons ou de ligands, réactions de surface (adsorption, cristallisation, désorption...), transferts d'électrons

– l'éloignement éventuel des produits de la réaction de l'électrode

La vitesse globale de la réaction électrochimique dépend de l'ensemble de ces étapes, parallèles ou successives ; les deux premières constituent un passage obligé et représentent souvent les étapes cinétiquement limitantes de la réaction globale.

Les facteurs cinétiques d'une réaction électrochimique sont les mêmes que ceux d'une réaction hétérogène ordinaire : concentration des espèces dissoutes C_i, température T , nature de l'électrode, aire S de l'interface électrode-solution et état de cette interface.

Cependant, un facteur supplémentaire intervient : le potentiel électrique de l'électrode (ou, plus exactement, la différence de potentiel entre l'électrode et la solution).

En modifiant ce potentiel, on peut agir sur la vitesse des processus électrochimiques se déroulant sur l'électrode, et sur la vitesse du transfert des électrons. Ainsi, I = f(T, S, Ci, E).

Les courbes représentant les variations de i en fonction de E , aux grandeurs T , S et Ci fixées, sont appelées courbes intensité-potentiel (i-E) du couple Ox/Red pour l'électrode considérée.

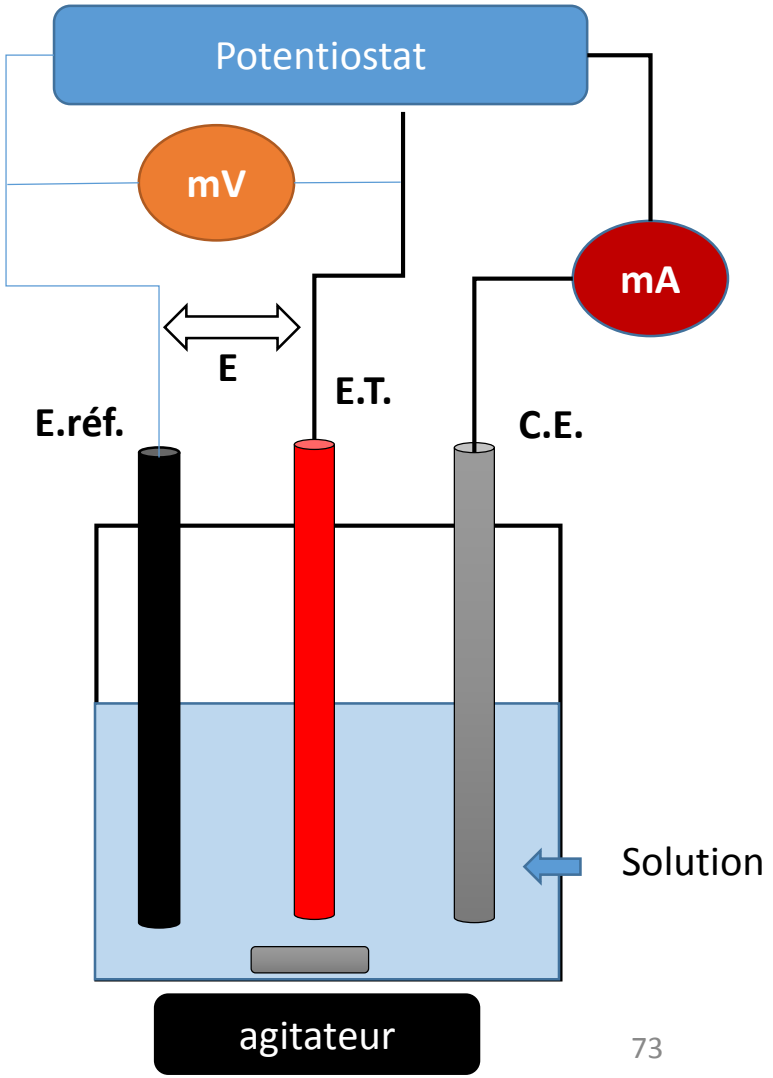
Courbes intensité potentiel

Les courbes représentant les variations de i en fonction de E , aux grandeurs T , S et ci fixées, sont appelées courbes intensité-potentiel (i-E) du couple Ox/Red pour l'électrode considérée.

Montage experimental

Il suffit schématiquement d'imposer un potentiel d'électrode stabilisé E et de mesurer l'intensité i. On utilise pour cela un montage à trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence et électrode auxiliaire (ou contre électrode).
Le générateur permettant de maintenir constant le potentiel de l'électrode de travail est appelé potentiostat.

- L'électrode étudiée, appelée électrode de travail (E.T.), peut être en position de cathode ou d'anode suivant la tension appliquée.
- Une deuxième électrode, en métal inerte, appelée contre-électrode (C.E.), permet la circulation du courant électrique. Nous ne nous intéresserons pas aux réaction qui s'y produisent.
- Une dernière électrode, appelée électrode référence (E.réf.), est par exemple une électrode au calomel saturé. Pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par une intensité négligeable.

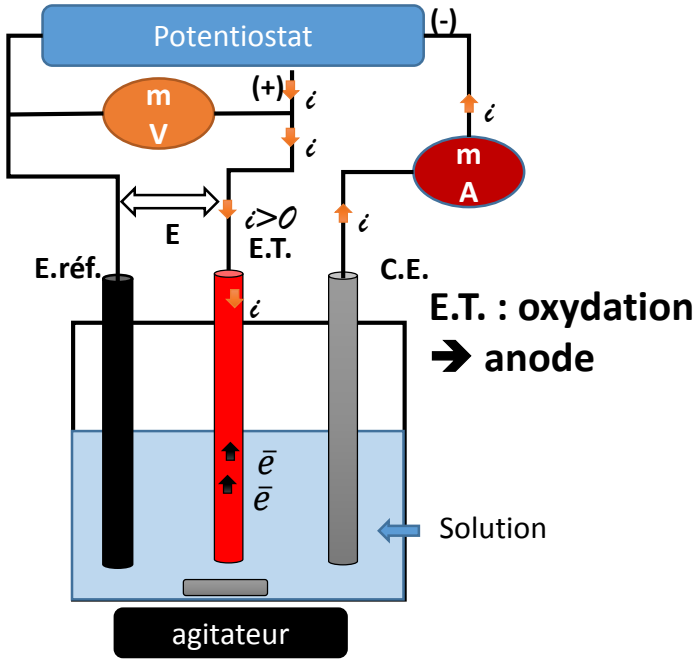


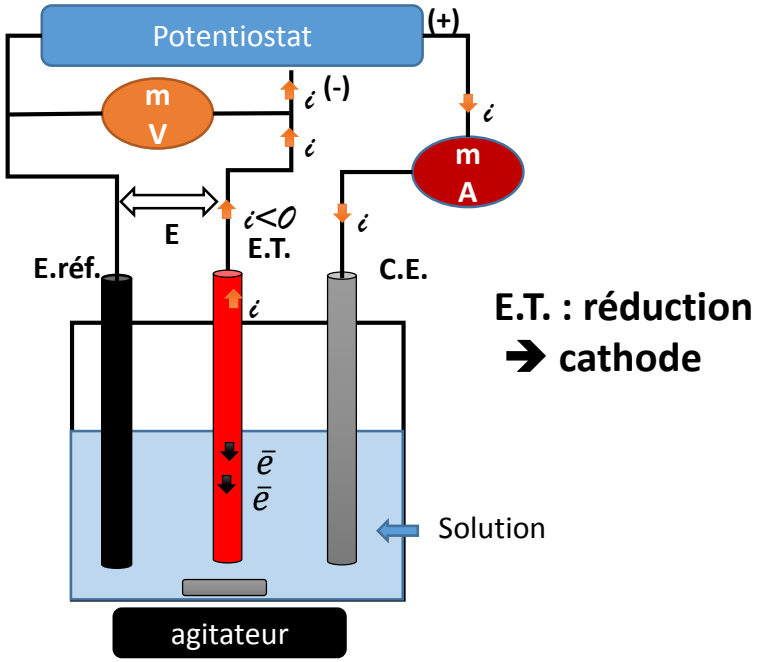
Courbes intensité potentiel

La source de tension est continue et le montage potentiométrique permet d'imposer une d.d.p ($E_{E.T.} - E_{C.E.}$) de valeur et de signe variable entre les électrodes C.E. et E.T.

– si cette tension est positive, le courant I entre dans la solution par E.T. qui est donc l'anode siège de l'oxydation b Red → a Ox + n e , et sort par C.E. jouant donc le rôle de cathode

– si cette tension est négative, le courant entre dans la solution par C.E. et en sort par E.T. qui devient la cathode siège de la réduction
a Ox + n e− → b Red





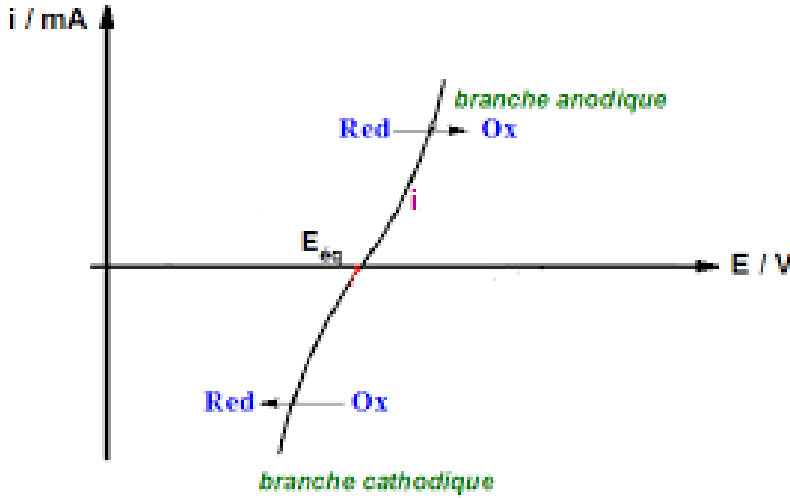
Par convention : Le courant est toujours compté positivement dans le sens : ELECTRODE → SOLUTION

Courbes intensité-potentiel: i=f(E)

Allure des courbes obtenues

Selon la valeur du potentiel appliqué à l'électrode, il peut y avoir globalement oxydation de Red ou réduction de Ox.

Si aucune valeur de potentiel n'est imposée à l'électrode de travail (électrode abandonnée à elle-même), le voltmètre indique une certaine valeur $E_{éq}$ qui représente le potentiel d'équilibre de l'électrode dans la solution, mesuré par rapport à l'électrode de référence.



Si à l'aide du générateur, nous imposons le potentiel E à l'électrode de travail (mesuré par rapport à l'électrode de référence), trois cas se présentent:

- Si le potentiel appliqué est égal au potentiel d'équilibre $E_{éq}$, l'intensité dans le circuit est nulle et aucun phénomène macroscopique n'est visible.

- Si le potentiel appliqué est suffisamment inférieur au potentiel d'équilibre, nous observons globalement, sur l'électrode, une réduction électrochimique de Ox et l'intensité est comptée négativement par convention : l'électrode se comporte en cathode.

-Si le potentiel appliqué est suffisamment supérieur au potentiel d'équilibre, nous observons globalement, sur l'électrode, une Oxydation électrochimique de Red et l'intensité est comptée positivement :l'électrode se comporte en anode.

Courbes intensité-potentiel: i=f(E)

Surtensions

Si le courant i à travers E.T. est non nul et le potentiel E de l'électrode de travail n'est plus égal au potentiel d'équilibre du couple Ox/Red.

$$E_{(i\neq 0)} \neq E_{(Ox\backslash Red)}$$

La quantité $(E_{(i\neq 0)} - E_{(Ox\backslash \mathrm{Red})})$ est appelée surtension (η:èta) pour le systéme considéré **: elle depend de l'intensité qui traverse l'electrode**

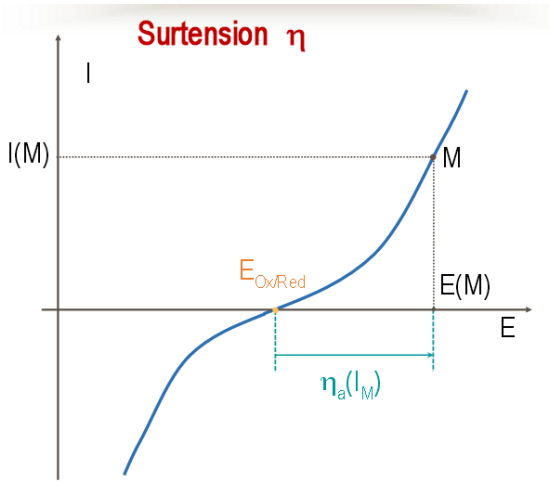
On appelle surtension pour le système considéré (point M sur la courbe I(E)) la quantité: $\eta\ (I_M) = E(M) - E_{Ox/Red}$

⇒ C'est la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel d'équilibre.

★ Si E.T. joue le rôle d'anode, alors $(E(M) - E_{Ox/Red})$ est positive et s'appelle **surtension anodique** η_a.

★ Si E.T. joue le rôle de cathode, alors $(E(M) - E_{Ox/Red})$ est négative et s'appelle **surtension cathodique** η_c.

Les surtensions dépendent :
- de la nature du couple rédox ;
- de l'intensité ;
- de la nature de l'électrode.



Courbes intensité-potentiel: i=f(E)

Surtensions à vide:

On appelle parfois surtensions à vide (notées η_o) les valeurs extrêmes de ($E - E_{Ox/Red}$) permettant d'obtenir une intensité mesurable.

Les valeurs de η_o dépendent alors de l'intensité du courant détectable, c'est-à-dire de l'appareil de mesure choisi...

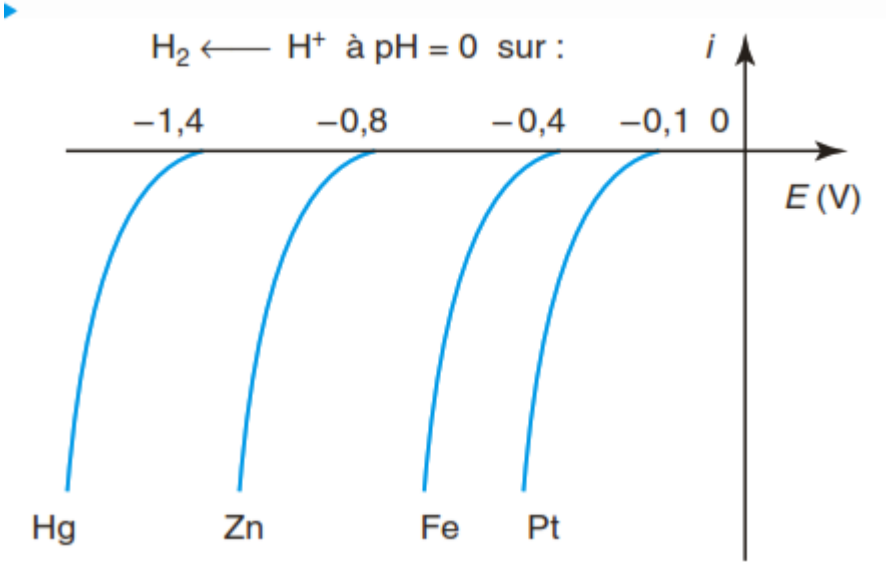
Exemples:

⏩ surtension cathodique à vide du couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$:

Il s'agit du processus rédox suivant

$2\,H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$

Matériau conducteur de l'électrode	Pt poli	Fe	C-graphite	Zn
η_{co}**(V)**	-0,1	-0,4	-0,5	-0,8



On constate que $\eta_{c0}(H_2)$ prend des valeurs très différentes suivant le conducteur électronique de l' électrode utilisée.

Allure et interprétations des courbes i(E)

Selon l'allure des courbes i-E obtenues, on peut distinguer deux types de systèmes.

Systèmes rapides

Dès que ($E - E_{Ox/Red}$) est différent de 0, l'intensité i qui traverse E.T. est importante, positive si cette d.d.p. est positive, négative sinon.

La pente de la courbe i = f(E) au voisinage du point d'équilibre est très grande.

L'électrode peut être parcourue par un courant important, même si son potentiel est proche de son potentiel d'équilibre $E_{Ox/Red}$.

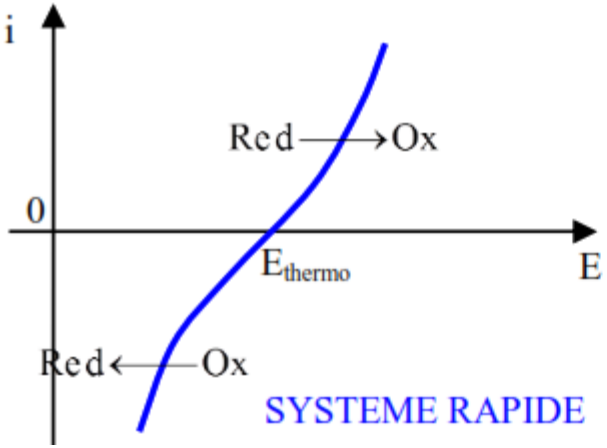
Ceci traduit la rapidité des échanges électroniques du couple sur l'électrode, d'où le nom donné à ces systèmes.

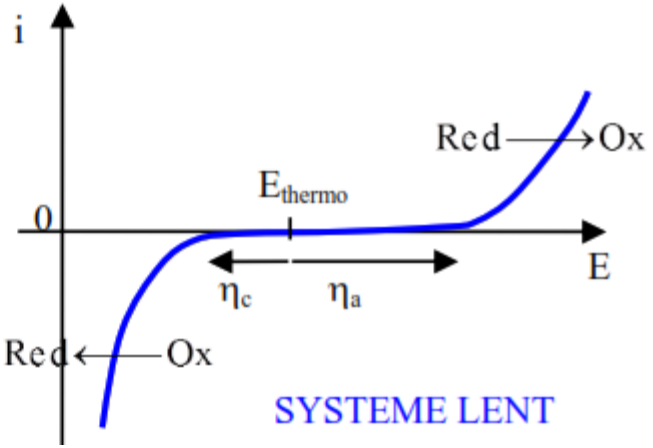
Systèmes lents

Les échanges électroniques du couple sur l'électrode sont lents. Quand ($E - E_{Ox/Red}$) cesse d'etre nul, les échanges deviennent un peu plus rapides, mais le courant électrique reste indécelable ; en augmentant $|V - E_{Ox/Red}|$ on augmente la vitesse de ces échanges et on finit par obtenir un courant mesurable.

Il existe donc une plage de ($V - E_{Ox/Red}$) pour laquelle l'intensité i qui traverse E.T. reste quasi-nulle.

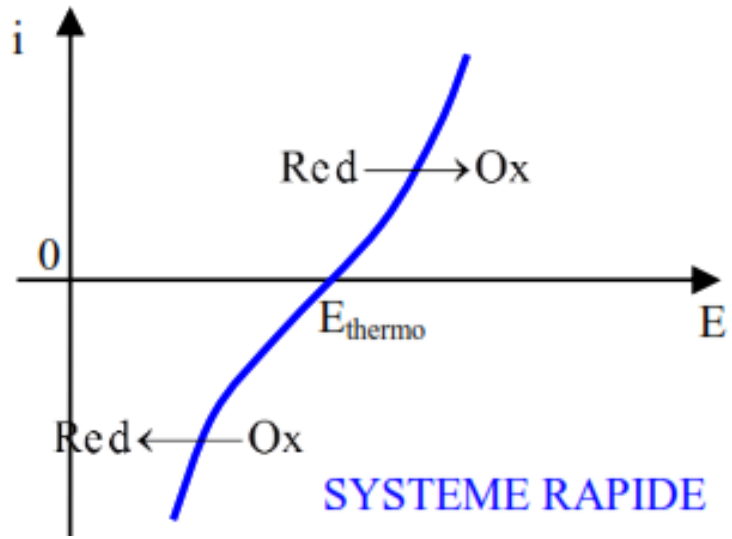
La pente de la courbe i = f(E) au voisinage du point d'équilibre est quasi-nulle.

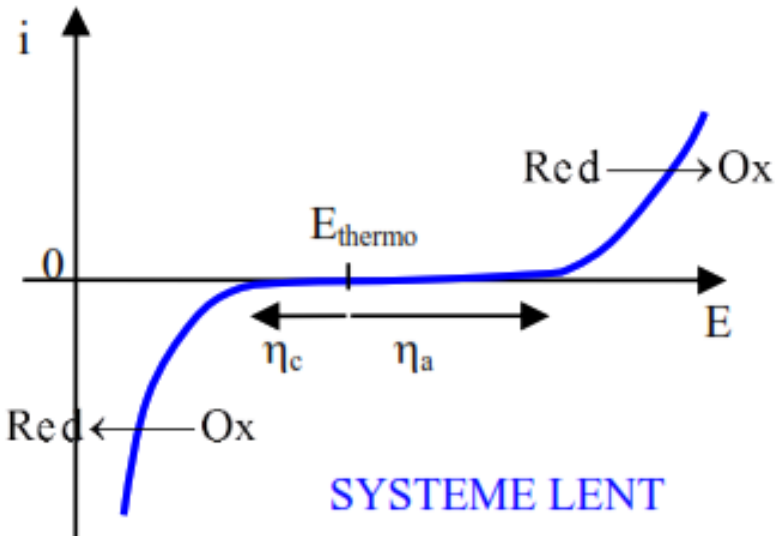




Systèmes rapides, systèmes lents et surtensions

Le comportement des surtensions à la limite i → 0 permet de différencier systèmes lents et systèmes rapides. Pour ces derniers, η s'annule lorsque le courant i s'annule.
En revanche, pour un système lent, η_a et η_c peuvent être non-nulles même si l'intensité I est nulle.

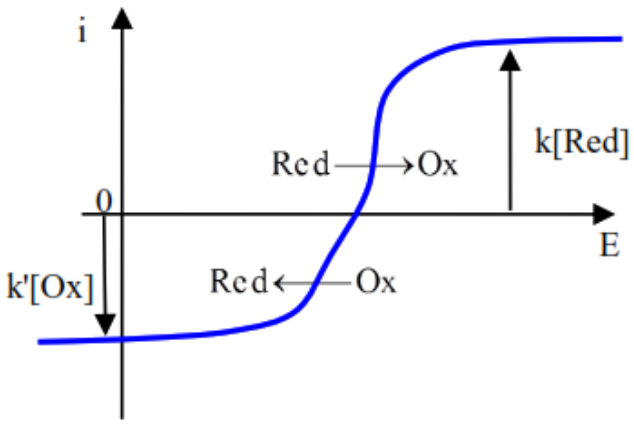




Paliers de diffusion

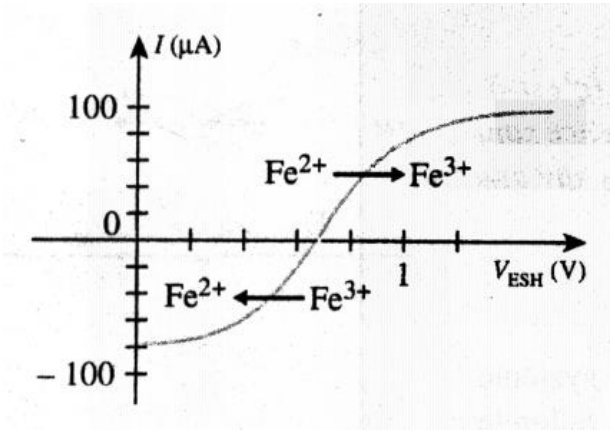
1er Cas: espèce électro-active en solution

Lorsque l'espèce électro-active (qui intervient dans le couple rédox) est en solution, l'intensité ne peut prendre de valeur trop importante.
Ce qui limite alors la cinétique de la réaction électrochimique, ce n'est plus la vitesse d'échange d'électrons au niveau du conducteur électronique, mais la vitesse de diffusion de l'espèce en question de la solution vers le conducteur.



Lorsque i croit, le processus limitant la cinétique est toujours la diffusion ; i atteint une valeur limite appelée courant de diffusion limite.

On observe un palier de diffusion dont la hauteur est proportionnelle à la concentration, en solution, de l'espèce consommée.

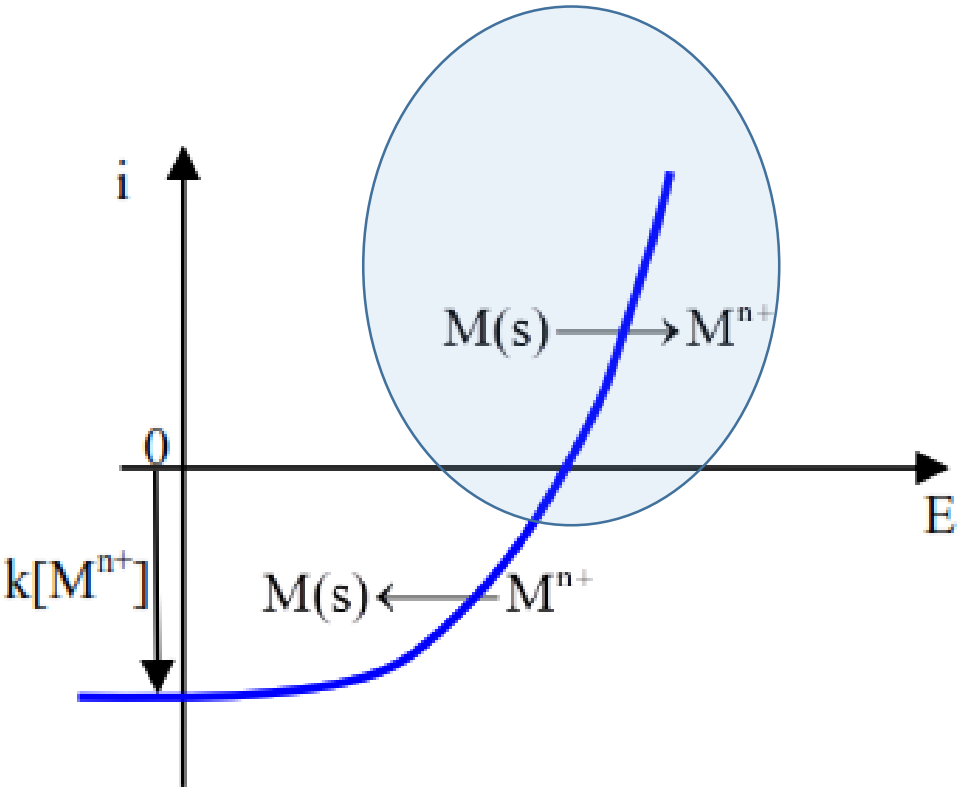


Paliers de diffusion

2eme Cas: espèce électro-active est un solide

Lorsque l'espèce électroactive est le conducteur métallique lui même (ou un solide agrégé au niveau de l'électrode), **on n'a pas de palier de diffusion.**

La courbe intensité-potentiel pour a typiquement l'allure ci-contre pour un système rapide.

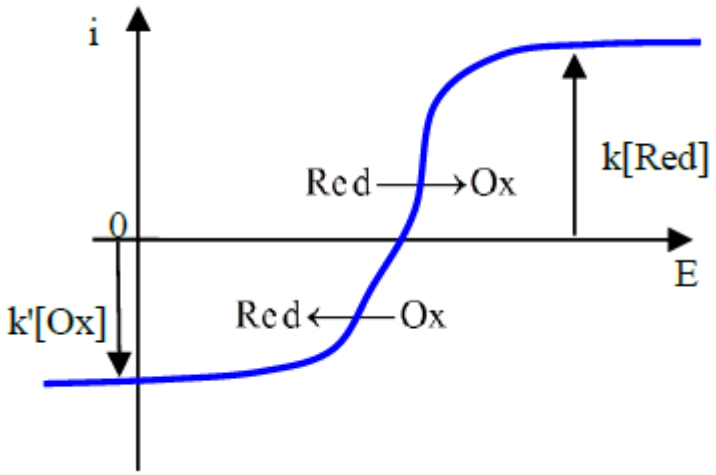


Paliers de diffusion: **courant de diffusion limite**

Lorsque i croit, le processus limitant la cinétique est toujours la diffusion ; i atteint une valeur limite appelée courant de diffusion limite. On observe un palier de diffusion dont la hauteur est proportionnelle à la concentration, en solution, de l'espèce consommée.

Le courant de diffusion anodique (i_{Da}) est proportionnel au coefficient de diffusion du réducteur et à la concentration du réducteur entre la solution et l'électrode :

Le courant de diffusion cathodique (i_{Dc}) est proportionnel au coefficient de diffusion du l'oxydant et à la concentration du cet oxydant entre la solution et l'électrode :

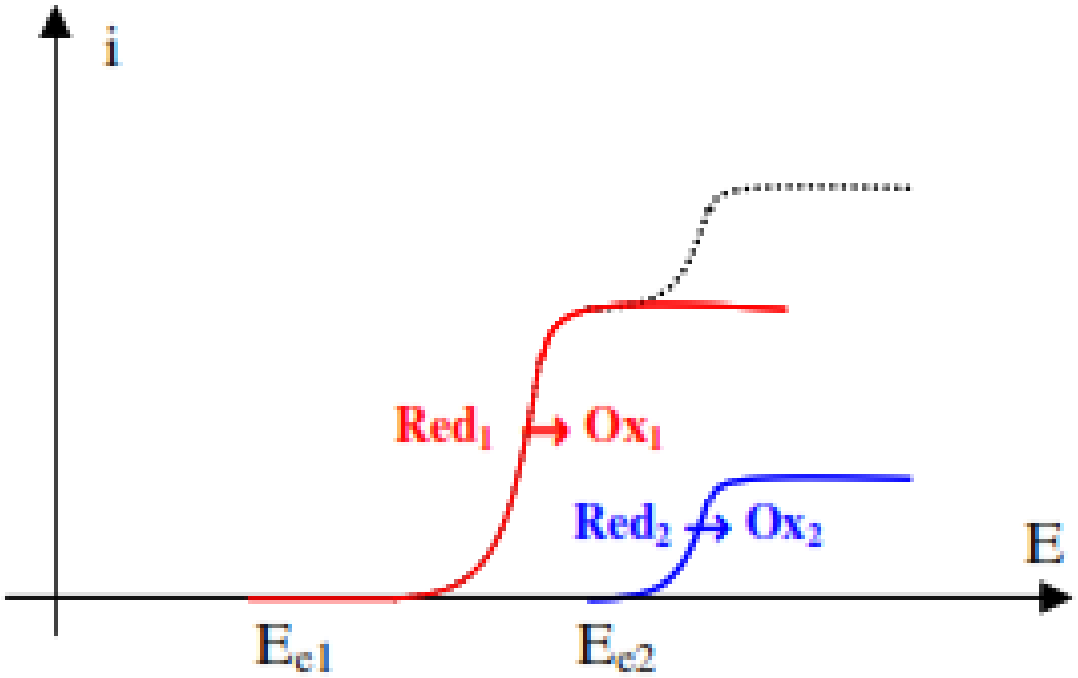


i_{Da}= k [red] et **i_{Dc} = k' [ox]**
avec:
k: coefficient de diffusion du réducteur
k': coefficient de diffusion de l'oxydant

Cas de plusieurs couples Ox/Red: Additivité des intensités

Supposons que dans l'électrolyte existe deux réducteurs susceptibles d'être oxydés.
On étudie la courbe anodique ci-dessous.

Les courants d'oxydation s'ajoutent ; la courbe i=f(E) résultante est donc la somme des courbes i=f(E) relative à chaque couple (pointillés) ; on peut alors observer plusieurs vagues. La hauteur de chaque vague est proportionnelle au nombre d'électrons échangés.



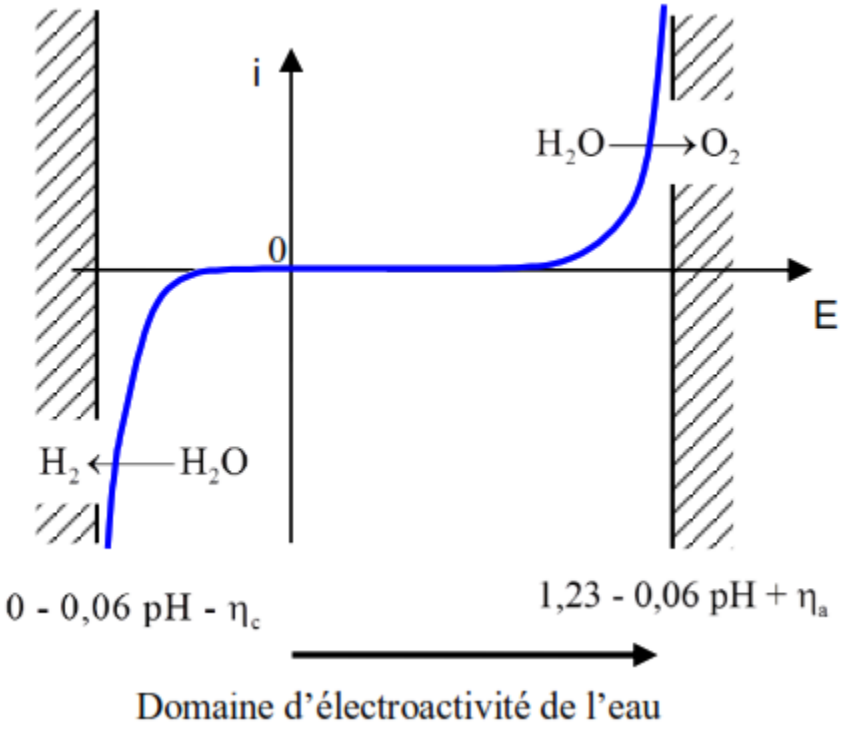
Limites d'électro-activité du solvant

Lorsque le couple rédox fait intervenir l'eau, la diffusion de l'eau vers l'électrode n'est jamais l'étape limitante.

Le courant peut alors atteindre des valeurs très importantes : **c'est le « mur » du solvant.**
La valeur du potentiel pour lequel on atteint l'oxydation ou la réduction du solvant apparaît comme une limite qu'on ne peut dépasser.

L'eau pouvant être oxydant ou réducteur, on peut faire fonctionner l'électrode de travail de deux manières

- anode : l'eau est oxydée en O_2 ;
- cathode :l'eau est réduite en H_2

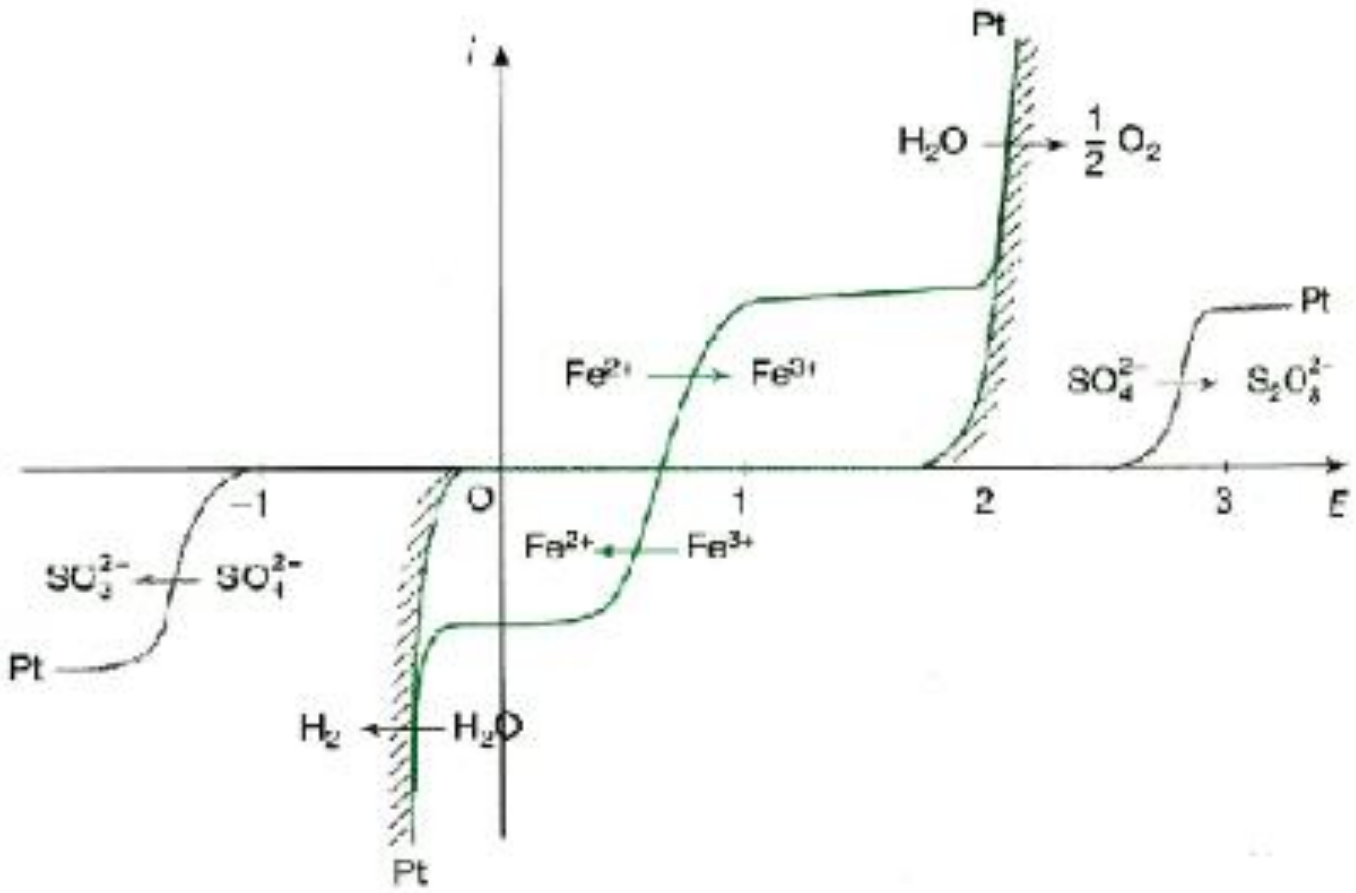


Le domaine d'électro-activité de l'eau est le domaine dans lequel l'eau n'intervient pas , soit :

$$\eta_C(H_2) < V < 1{,}23 + \eta_A(O_2).$$

Les ions dont les courbes i=f(E) sont comprises dans le domaine d'électroactivité de l'eau sont dits électroactifs dans l'eau.
Les ions dont les courbes i=f(E) sont à l'extérieur du domaine d'électroactivité de l'eau sont dits électroinactifs,

Limites d'électroactivité du solvant



Les ions dont les courbes i=f(E) sont comprises dans le domaine d'électroactivité de l'eau sont dits électroactifs dans l'eau.
Les ions dont les courbes i=f(E) sont à l'extérieur du domaine d'électroactivité de l'eau sont ditsélectroinactifs,

Exemples d'utilisation des courbes intensité-potentiel

Les courbes i-E sont utilisables pour des réaction rédox mettant en jeu un métal.
Elles permettent d'interpréter des situations pour lesquelles les prévisions thermodynamiques ont pu se trouver en défaut.

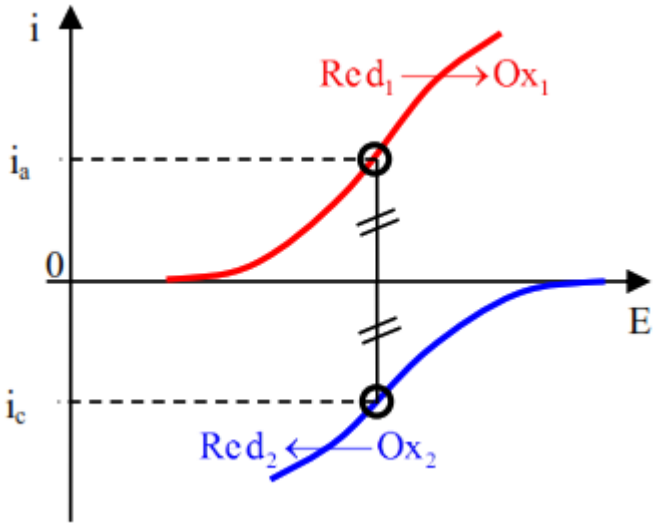
Réaction spontanée en solution

Une **réaction rédox met en jeu deux couples rédox, il faut** donc prendre en compte les courbes intensité-potentiel des deux systèmes électrochimiques pour étudier une situation où l'action sur un métal réducteur forme un autre métal réducteur.

On met en présence Red1 et Ox2 et l'on suppose la transformation chimique modélisée par l'équation de réaction a lieu à une vitesse significative.

$$n_2 Red_1 + n_1 Ox_2 = n_2 Ox_1 + n_1 Red_2$$

Les électrons qui circulent dans un métal circulent en même quantité dans l'autre car ils ne peuvent pas le faire dans la solution.
On a donc nécessairement $I_a = -I_c$. Il n'y a qu'une seule valeur du potentiel qui vérifie cette condition: c'est **le potentiel mixte**.

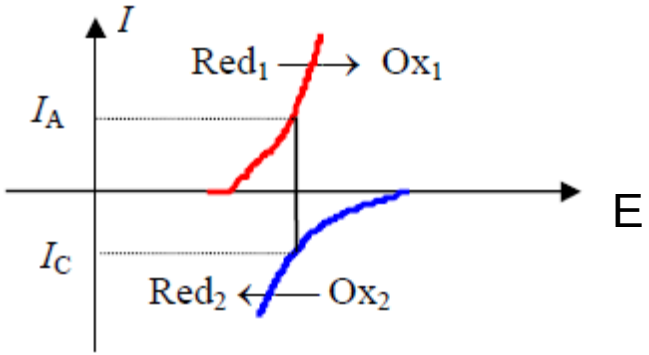


$I_a = -I_c$ et $E_A = E_C$

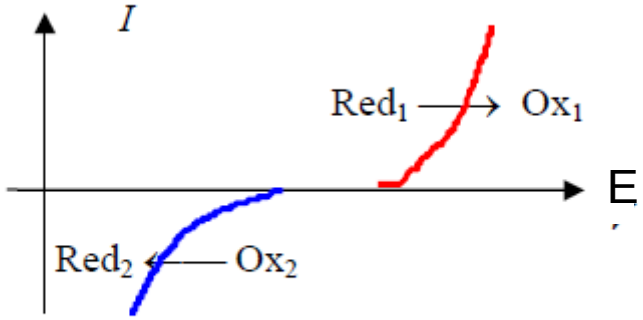
Exemples d'utilisation des courbes intensité-potentiel

Réaction spontanée en solution

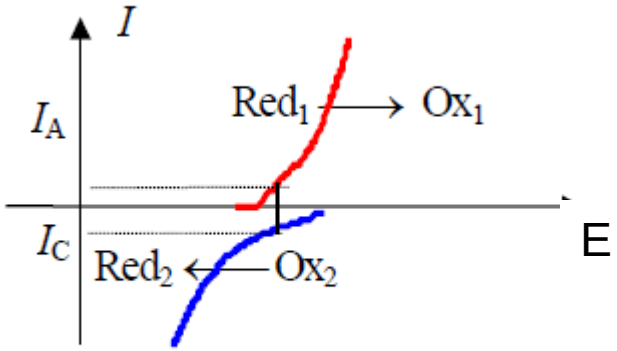
$$n_2 Red_1 + n_1 Ox_2 = n_2 Ox_1 + n_1 Red_2$$



réaction spontanée et rapide



réaction non spontanée

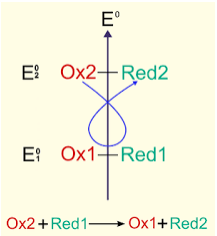


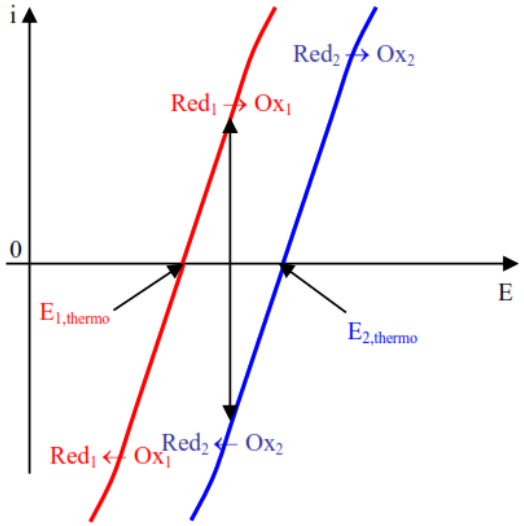
réaction spontanée et lente

Aspects thermodynamique et cinétique

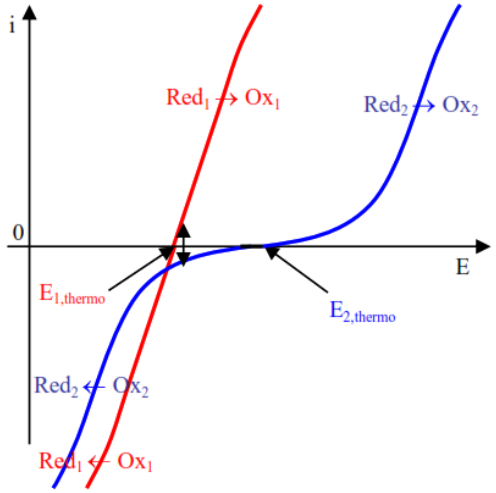
On met maintenant en présence dans la solution Ox1, Red1, Ox2 et Red2 et on se demande si un tel système évolue et si oui quel est le sens de cette évolution.
On note $E_{1,thermo}$ et $E_{2,thermo}$ les potentiels d'oxydoréduction des couples calculés avec la loi de Nernst.
Sur un même graphe, on trace les courbes intensité-potentiel relatives aux deux couples et on cherche le point de fonctionnement tel que $E_a = E_c$ et $i_a = - i_c$.

On suppose que $E_{2,thermo} > E_{1,thermo}$: la thermodynamique prévoit que Ox_2 sera réduit et Red_1 sera oxydé.

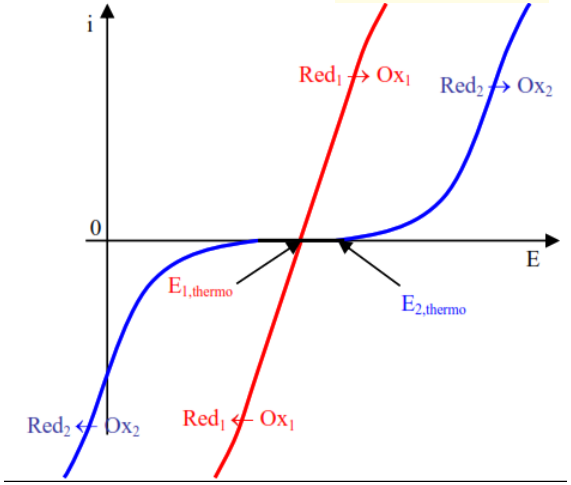




La transformation est thermodynamiquement possible et cinétiquement rapide.
$E_a = E_c$ et $i_a = - i_c$ (courant fort)



La transformation est thermodynamiquement possible mais cinétiquement lente.
Ea = E_c et $i_a = - i_c$ (courant faible)



La transformation est thermodynamiquement possible mais la vitesse est nulle.
$E_a = E_c$ et $i_a = - i_c$ (courant nulle)

Remarques

- Si les courbes intensité-potentiel sont fournies dans l'énoncé, il suffit de les utiliser.
- Si l'énoncé donne des surtensions sans préciser les valeurs de l'intensité celles-ci correspondent aux surtensions à vide, c'est à dire aux valeurs à rajouter (ou à soustraire) au potentiel thermodynamique calculé avec la loi de Nernst pour observer un courant non nulle ($i \neq 0$).
- Si le potentiel thermodynamique n'est pas calculable car l'un des partenaires du couple est absent, on convient d'assimiler le potentiel thermodynamique au potentiel standard du couple à considérer.
- Si le couple considéré met aussi en jeu un échange de proton et que le pH de la solution est donné, on convient d'assimiler le potentiel thermodynamique au potentiel standard apparent.

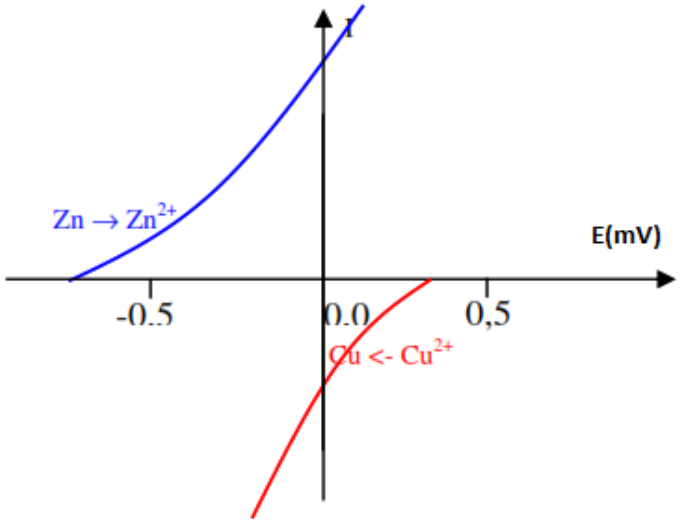
Parfois seul un raisonnement très qualitatif est attendu. Dans ces conditions, l'allure et la position relative des courbes suffisent pour répondre à la question posée.

Applications

Action d'un cation métallique sur un métal

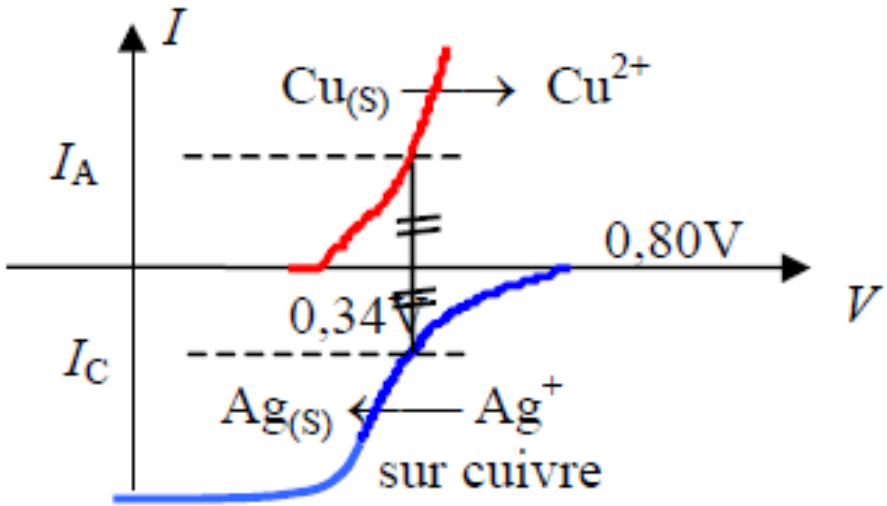
Cémentation

La cémentation d'un métal M est la réduction d'un cation de ce métal M^{n+} par un autre métal M_2



$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

Cémentation du cuivre par le zinc



$$2Ag^{+} + Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag_{(s)}$$

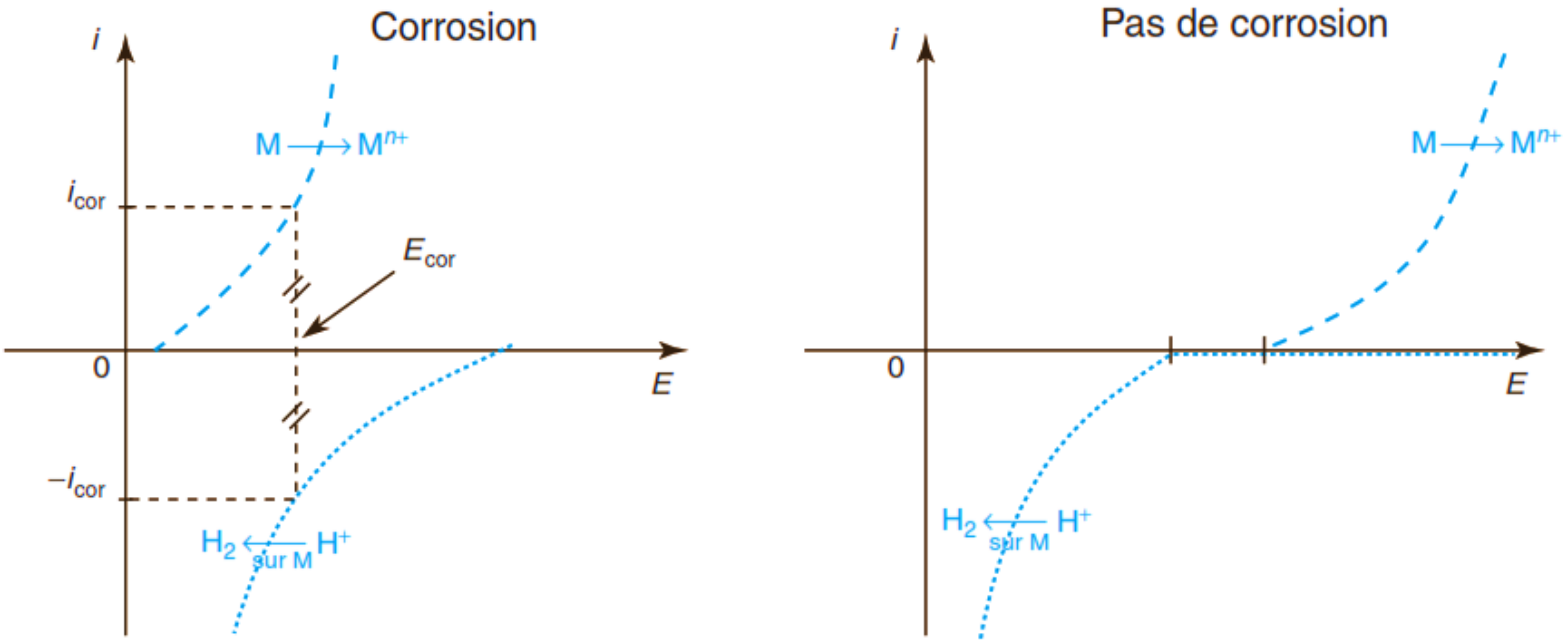
Cémentation du l'argent par le cuivre

Applications

Action des acides sur les métaux: Corrosion des métaux

L'oxydation d'un métal par H^+ s'interprète simplement. On regarde si la courbe intensité-potentiel relative à l'oxydation du métal et celle relative à la réduction de H^+ sur ce métal conduisent à une intensité d'oxydation (appelée ici intensité de corrosion i_{corr}) quasi-nulle ou pas. Le potentiel mixte pris par le système est appelé potentiel de corrosion E_{corr}.

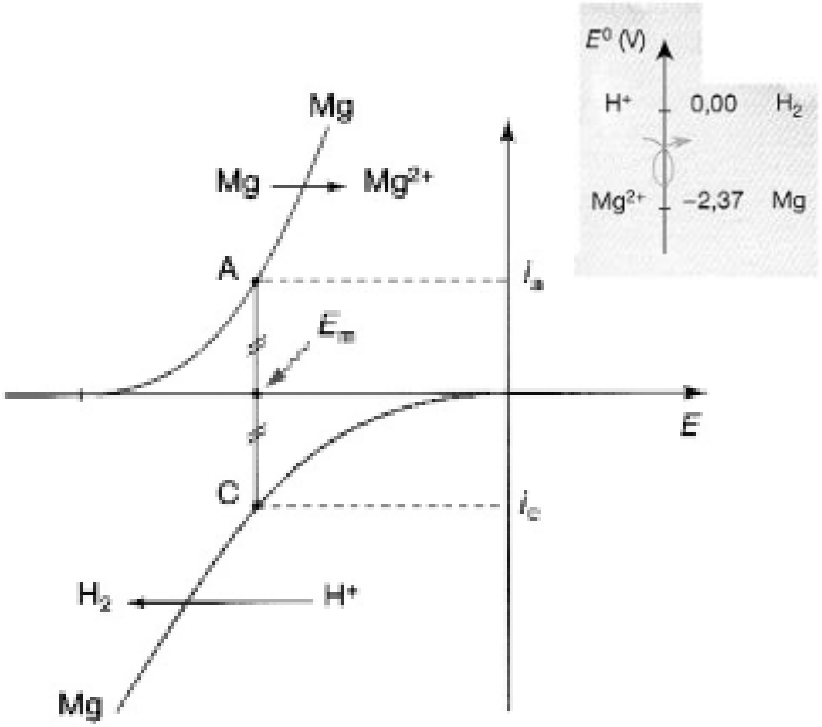
Sur la figure ci-dessous, le métal M est corrodé alors que M' ne l'est pas.

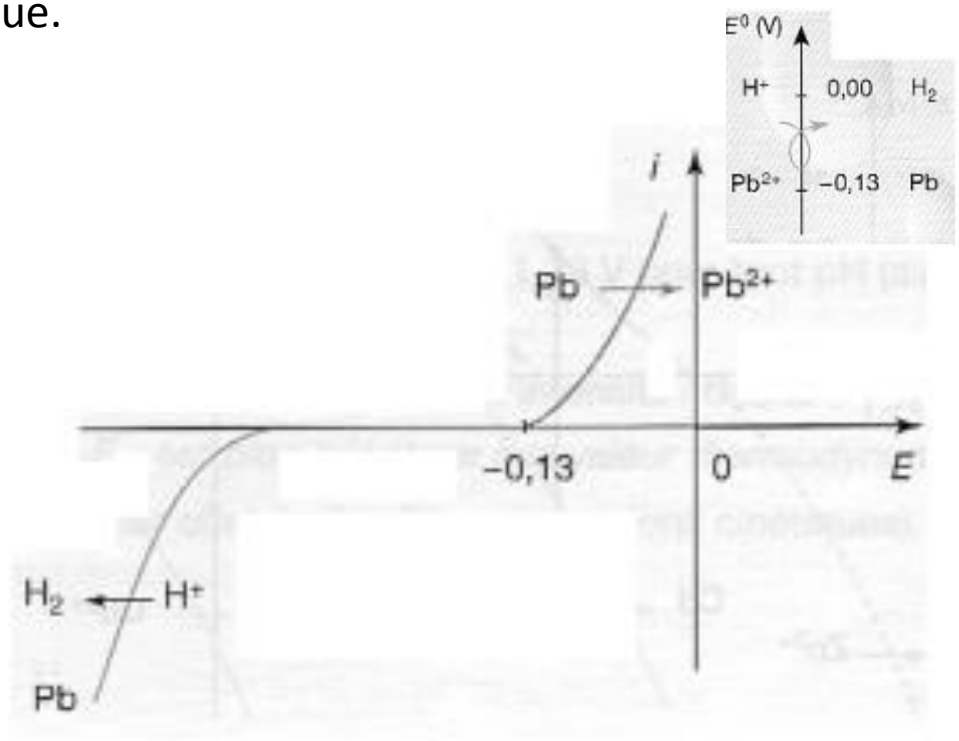


Applications

Action des acides sur les métaux: Corrosion des métaux

Le magnésium est attaqué par de l'acide et on observe un dégagement gazeux intense, ce n'est pas le cas du plomb. Or dans les 2 cas, une réaction est possible du point de vue thermodynamique.





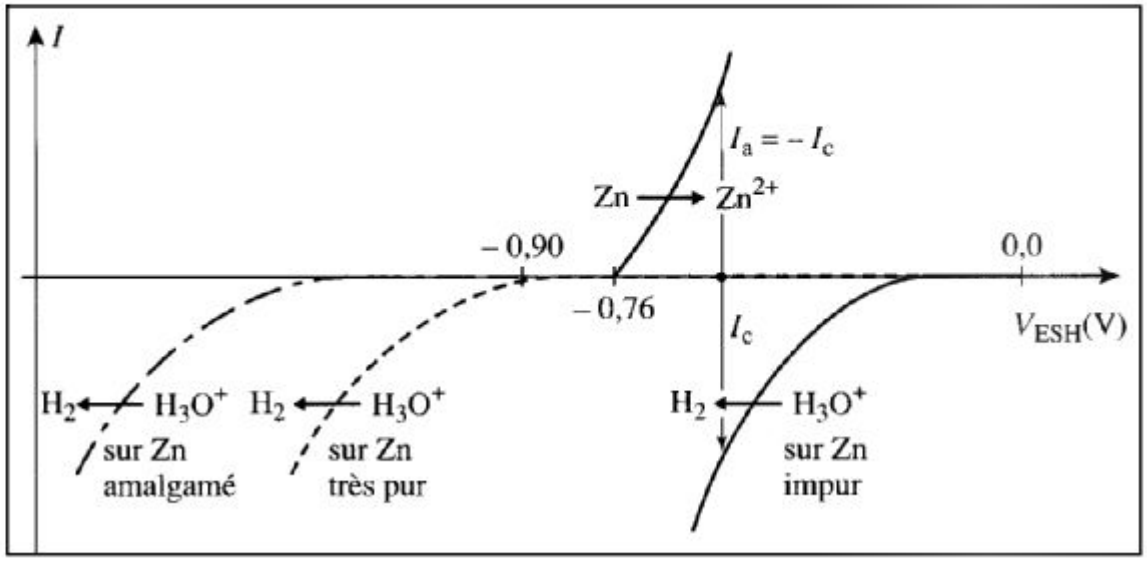
Applications

➢ Action des ions oxonium sur le métal zinc.

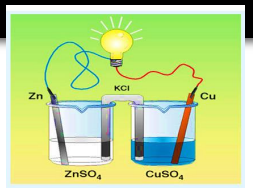
Bien que la constante d'équilibre $K°$ de la réaction : $2H^+_{aq} + Zn \rightarrow H_{2(g)}\uparrow + Zn^{2+}$ soit à 298 K de l'ordre de 10^{25}, le dégagement de H_2 observé est très variable.

Il est abondant avec un métal impur, il devient très faible avec du zinc pur et pratiquement nul avec du zinc amalgamé (alliage zinc – mercure).

Cet exemple met en évidence le rôle des surtensions pour l'existence ou non d'un potentiel mixte et le blocage cinétique qui en découle.



Applications

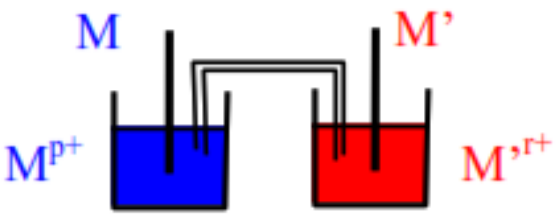


Réaction spontanée dans une pile

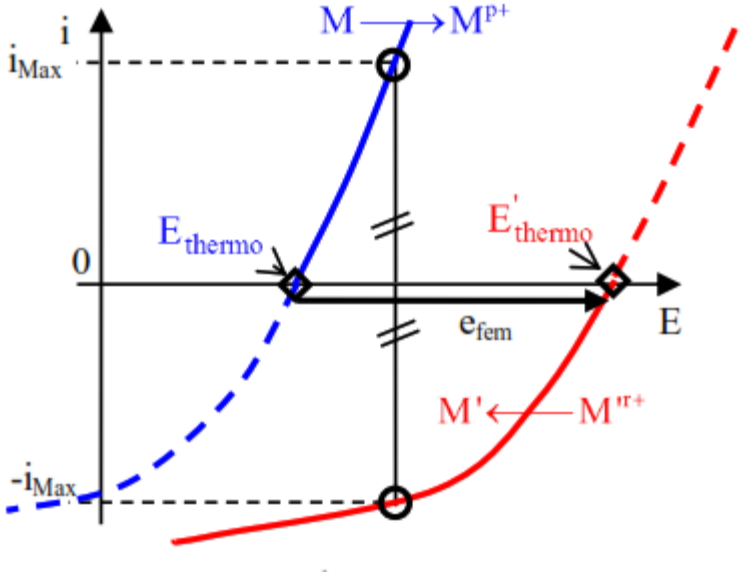
Une pile (ou un accumulateur qui débite) est un système siège d'une transformation spontanée.

Etudions, le fonctionnement d'une pile constituée :

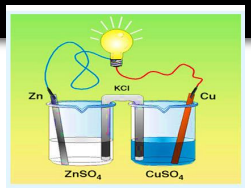
- d'une lame métallique M plongeant dans une solution de M^{p+} ;
- d'une lame métallique M' plongeant dans une solution de M'^{r+} ;



On suppose les deux systèmes rapides et M métal plus réducteur que M'. Les courbes i = f(E) ont alors l'allure cicontre.

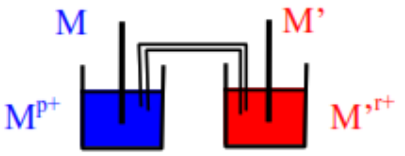


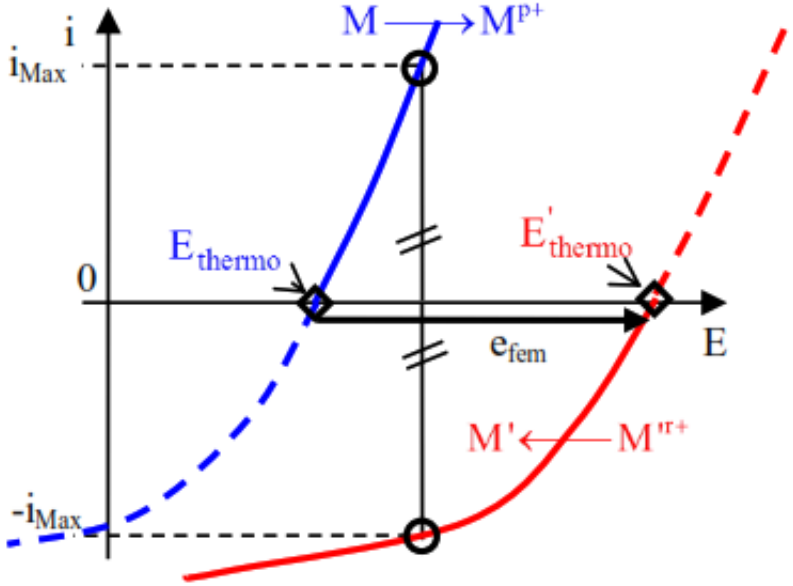
Applications



Réaction spontanée dans une pile

si on branche aux bornes de la pile un voltmètre (de grande impédance), l'intensité i débitée par la pile est quasinulle.
Dans ces conditions, on a i = ia =-iC=0.
L'abscisse des i_{Max} points représentatifs du système (repérés par ◊) correspond au potentiel de Nernst des deux couples mis en jeu.
La force électromotrice de la pile se lit directement sur le graphe entre ces points. La lame métallique M' se trouve, bien sûr, au pôle positif de la pile.





si les deux lames sont en court-circuit, elles prennent le même potentiel. La pile débite une intensité i dans le circuit extérieur : i = ia = - ic ≠ 0. On trouve alors l'intensité maximale i_{Max} que peut débiter la pile. Les points représentatifs du systèmes (repérés par ○) permettent de retrouver les réactions

$$\text{aux électrodes} \begin{cases} \text{oxydation (anodique)} : M \rightarrow M^{p+} + pe^- \\ \text{réduction (cathodique)} : M'^{r+} + re^- \rightarrow M' \end{cases}$$

La transformation chimique spontanée qui intervient dans la pile est donc modélisée par l'équation de réaction :

$$rM + pM'^{r+} \longrightarrow rM^{p+} + pM'.$$

Fin cours