

Classes Préparatoires

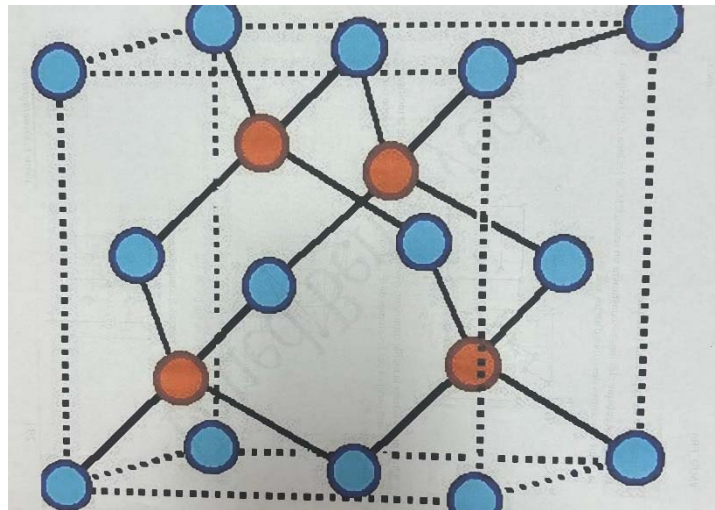
Cours de Chimie

Préparation 2^{ème} Année

MP-PC-PT

#ipeis_FBA

Cristallographie
Diagrammes de Phases
E-pH
i-E



Foued Ben Ayed

Professeur

Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Sfax

2024-2025

AVANT - PROPOS

Cet ouvrage est conforme aux nouveaux programmes des Classes Préparatoires et Premier Cycle Universitaire de la filière Chimie.

Dans chaque Chapitre de ce manuel vous trouvez un résumé de Cours qui expose de façon claire les différentes parties du programme. Les résultats à retenir et les conclusions sont bien mis en évidence et sont repris à la fin de chaque chapitre dans une rubrique intitulée Récapitulation. Cet ouvrage contient quatre parties : la Cristallographie, les Diagrammes de Phases, les Diagrammes de Pourbaix (potentiel - pH) et L'aspect Cinétique des Réactions d'Oxydo-Réduction (Courbes intensité - potentiel).

Je souhaite bon courage, bon travail et beaucoup de succès aux étudiants qui débutent cette étude de la Chimie.

Foued BEN AYED

Professeur à l'Université de Sfax

Chapitre 1 : Introduction et notions de base de la cristallographie

I. Introduction

La cristallographie est une branche de la chimie qui permet de décrire la disposition dans l'espace des éléments (atomes, ions, molécules) constituant un cristal. Les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire.

On distingue entre trois états physiques de la matière :

- **Etat gazeux** : état le plus désordonné, les particules sont réparties de manière au hasard.
- **Etat liquide** : état moins désordonné que l'état gazeux, les molécules sont en contact de manière irrégulière.
- **Etat solide** : état compact et le plus ordonné, les molécules sont réparties de manière régulière, elles sont en contact et rangées selon une périodicité tridimensionnelle.

On distingue entre :

- **Solides cristallins** : ils correspondent à un assemblage régulier sur un large domaine à l'échelle microscopique (10 nm).
- **Solides amorphes ou vitreux** : le meilleur exemple est le verre. Désormais il n'y a pas d'ordre mais une distribution au hasard, on parle parfois de l'état liquide figé.

II. Classification des solides cristallisés : Cohésion cristalline et propriétés

La classification des solides est effectuée selon la nature de forces de cohésion entre les cristaux. Il est possible de classer les cristaux non par un critère géométrie, mais par critère chimique lié à la nature de la liaison entre les entités du cristal (ou de la maille). On distingue les cristaux métalliques, covalents, ioniques et moléculaires.

1) Cristaux métalliques :

Dans le tableau de classification périodique, 84 éléments se comportant dans l'état standard comme des métaux (Fe, Cu, Pb, Zn). Un réseau métallique est constitué par des ions positifs (M^{n+}) provenant d'atome du métal par perte d'électrons périphériques. Ces électrons constituent un nuage électronique délocalisé qui enveloppe les ions du métal : **Interaction électrostatique** entre le gaz d'électron et les cations M^{n+} .

2) Cristaux ioniques :

Lorsque la différence d'électronégativité de deux atomes liés par covalence augmente, il apparaît sur l'atome le plus électronégatif une charge partielle ($-\delta$) (avec $|\delta| < e$), et sur l'autre atome une charge partielle ($+\delta$), ceci étant la conséquence de la plus grande probabilité de présence du doublet de la liaison du côté de l'atome le plus électronégatif.

Exemple : NaCl (Na^+ , Cl^-) ; CsCl (Cs^+ , Cl^-). Les plus gros atomes sont les anions.

- Molécule A-A : $\Delta\chi = 0$: liaison de covalence.
- Molécule A-B : $A(+\delta) - B(-\delta)$: $\chi_B - \chi_A \geq 2$: liaison Ionique (formation d'ions A^+ et B^-).

Les cristaux ioniques sont formés de cations et d'anions entre lesquels règnent un ensemble de forces électrostatiques : **Interaction électrostatique entre les ions**.

3) Cristaux covalents :

Un cristal covalent est un cristal dans lequel les atomes sont unis par des liaisons covalentes. Ces cristaux sont généralement durs, isolants thermiques et électriques et ayant des températures de fusion et de vaporisation élevées.

On peut distinguer 3 types de cristaux covalents :

- Structures **tridimensionnelles** ; Exemple : Carbone Diamant (C_d).
- Structures **en feuillets** ; Exemple : Carbone Graphite (C_{gr}).
- Structures **linéaire**.

4) Cristaux moléculaires :

Dans les cristaux moléculaires, les nœuds sont occupés par des molécules simples, de faible atomicité, de même géométrie et de même nature qu'à l'état gazeux.

On distingue entre deux types :

- Cristaux moléculaires de Van Der Waals ;
- Cristaux moléculaires à liaison hydrogène.

La cohésion des cristaux moléculaires est due aux interactions entre molécules. On peut rapporter ces interactions aux forces de Van Der Waals ou pour les composés hydrogénés aux liaisons hydrogène. Ces deux types de liaisons sont de plus faibles énergies que les liaisons ioniques et les liaisons covalentes.

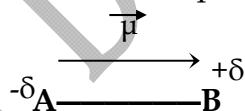
(a) Liaison de Van Der Waals

La cohésion intermoléculaire est assurée par des liaisons de Van Der Waals qui sont dues à certaines interactions entre molécules. Dans les cristaux moléculaires de Van Der Waals, il existe des liaisons de faibles énergies : $1-10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les cristaux correspondant sont de très faibles températures de fusions.

- Les molécules apolaires homonucléaires (CH_4 , H_2 , I_2 , BCl_3 , CO_2 , PCl_5) possèdent un centre de symétrie, le moment dipolaire est nul ($\mu = 0$).

- Pour les molécules polaires hétéronucléaires (HCl , NH_3 , SO_2 , CH_2Cl_2 , HBr , H_2O), le moment dipolaire existe, et orienté des charges négatives ($-\text{e}\delta$) vers les charges positives ($+\text{e}\delta$).

Moment dipolaire : Considérons une molécule polaire AB tel que $\chi_A > \chi_B$



Moment dipolaire de la liaison AB : $\mu = e \cdot \delta \cdot d$

d : distance entre les deux atomes A et B et $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Remarque : le moment dipolaire de la liaison covalente AB est nul.

On distingue trois types de liaisons de Van Der Waals :

i) Interaction de Van Der Waals **entre molécules polaires** de type **Keesom** :

Exemple : le moment dipolaire existe ; $\mu_{\text{HCl}} \neq 0$; $\text{H-Cl} \dots \text{H-Cl} \dots \text{H-Cl}$.

ii) Interaction de Van Der Waals **entre molécules apolaires** de type **London** :

Exemple : le moment dipolaire est nul ; $\mu_{\text{I}_2} = 0$, $\text{I}_2 \dots \text{I}_2 \dots \text{I}_2$.

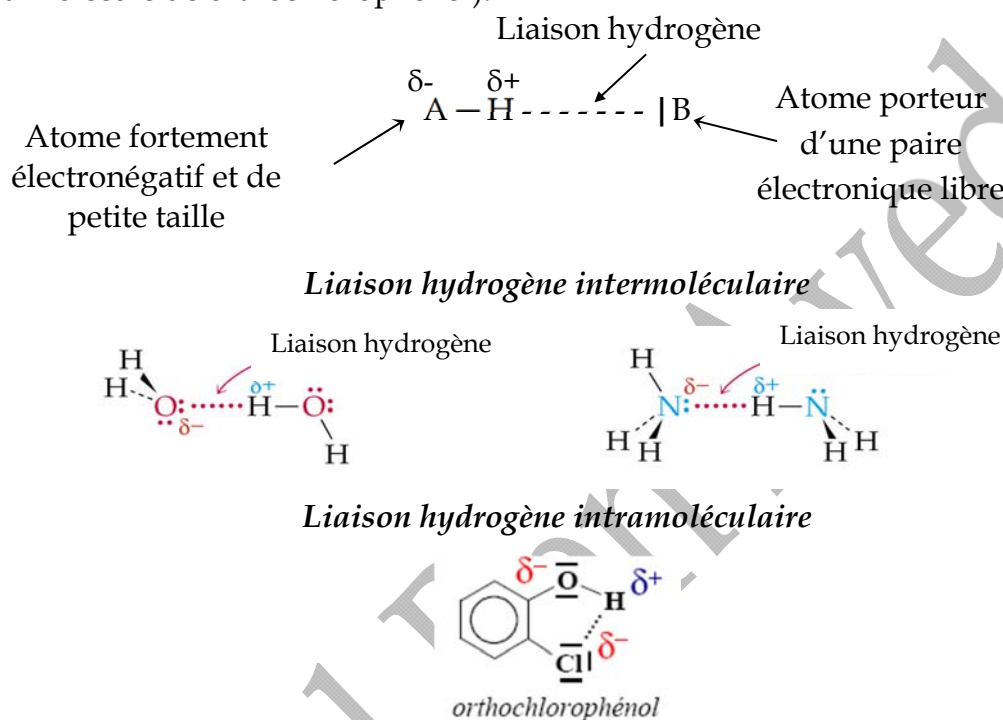
iii) Interaction de Van Der Waals **entre molécules polaires et molécules apolaires** de type **Debye** :

Exemple : $\mu_{\text{I}_2} = 0$; $\mu_{\text{HCl}} \neq 0$; $\text{H-Cl} \dots \text{I}_2 \dots \text{H-Cl} \dots \text{I}_2 \dots \text{H-Cl}$.

Conclusion : $E_{\text{VDW}} = E_{\text{Keesom}} + E_{\text{London}} + E_{\text{Debye}}$

(b) Liaison d'hydrogène

C'est une interaction électrostatique relativement énergétique ($5-10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) qui s'établit entre deux groupements d'une même molécule ou entre deux molécules voisines. La cohésion intermoléculaire est assurée par la liaison hydrogène, soit intermoléculaire (entre les molécules de H_2O ou NH_3), soit intramoléculaire (au sein de la molécule de orthochlorophénol).

**(c) Propriétés des cristaux moléculaires**

- Propriétés thermiques : les liaisons intermoléculaires (Van Der Waals, liaison hydrogène) sont faibles par rapport à la liaison covalente, ce qui explique la faible cohésion des cristaux moléculaires.
- Les constantes physiques (température de fusion, température d'ébullition...) augmentent fortement dès qu'il existe des liaisons hydrogènes intermoléculaires.
- Propriétés électriques : les cristaux moléculaires sont tous des isolants puisque les électrons restent localisés au sein des molécules.
- Propriétés mécaniques : la dureté est trop faible et le coefficient de dilatation thermique est trop fort.

Conclusion : Cristaux moléculaires : Interaction électrostatique entre : les molécules polaires (type Keesom), les molécules apolaires (type London) et les molécules polaires et apolaire (type Debye).

III. Caractéristiques des réseaux cristallins

La matière peut se présenter sous trois états physiques différents (liquide, solide et gaz). Dans le solide les atomes sont figés (fixés) dans leurs positions de façon ordonnée (symétrie), le seul mouvement possible est l'agitation thermique. La répartition des atomes dans les cristaux n'est pas déterminée par l'observation directe. La diffraction des rayons X constitue un phénomène capital qui permet de préciser les positions relatives des atomes dans un cristal cristallin.

- Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particule qu'il peut être décrit par une translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle maille. La description du cristal exige la connaissance des caractéristiques des réseaux cristallins.

1) Motif

- Le motif est l'entité chimique (ion, atome, molécule) qui se répète périodiquement dans l'espace. Cette répartition permet de reconstituer l'ensemble d'un cristal. C'est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation $\vec{t}$.

Exemple : Cu, Fe, NH_4^+ , SO_4^{2-} .

2) Réseau

- La répartition d'un motif de façon régulière et infinie permet d'obtenir un réseau. Il peut être uni, bi ou tridimensionnel. Dans un réseau ponctuel, le motif est un point. On peut générer un réseau ponctuel en appliquant à un point donné une translation : $\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ avec $(u, v, w) \in \mathbb{Z}^3$ et (a, b, c) vecteurs non coplanaires.

- **Réseau : C'est l'arrangement tridimensionnel des nœuds.**

- **Une structure cristalline est la donnée d'un réseau et d'un motif.**

Exemples :

- Dans le diamant ou le graphite, le motif est l'atome de carbone.
- Un cristal de glace correspond à un motif qui est une molécule d'eau ;
- Un cristal de chlorure de sodium correspond à un assemblage régulier d'ions chlorure Cl^- et sodium Na^+ . Le motif est alors le sel NaCl .

3) Nœuds

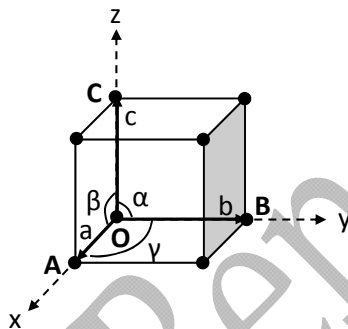
- L'extrémité du vecteur $\vec{t}$ est un nœud du réseau. Il est répété par les coordonnées (u, v, w) . C'est un représentant du motif.

- Coordonnée d'un nœud cristallin : les coordonnées (x, y, z) d'un réseau cristallin P, sont définies par le vecteur : $\vec{OP} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$

4) Maille

- La maille (1 parallélépipède : unité de base du réseau) est l'ensemble de nœuds constitué par la translation $\vec{t}$ ($u, v, w = 0, 1$) après avoir choisi 3 vecteurs de base ($\vec{a} = \vec{OA}, \vec{b} = \vec{OB}, \vec{c} = \vec{OC}$) ; 3 angles (α, β, γ) et le nœud d'origine (O) ; avec : a, b et c sont les vecteurs de base de la maille.

- C'est l'unité de base à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal en faisant subir à celle-ci différentes translations suivant les directions des trois axes cristallins (Ox, Oy, Oz).



5) Rangée cristalline

- La rangée désigne une droite orientée sur laquelle sont alignés des nœuds. La distance entre deux nœuds successifs est appelée **période** ou **paramètre** de la rangée.

- Le symbole de la rangée est $[u \ v \ w]$ désigne l'orientation de la rangée dans l'espace ; (u, v et w appartient à $\mathbb{Z}$)

- La rangée $[u \ v \ w]$ est une droite, définie par un vecteur directeur $\vec{V} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$

- **Exemple** : Rangée $[1 \ 1 \ 1]$ est une droite passant par $O(0, 0, 0)$ et le point $(1, 1, 1)$, et définie par un vecteur directeur $\vec{V} = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$.

6) Volume d'une maille

- Le volume d'une maille définie par les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}$ et $\vec{c}$ est donné par le produit mixte :

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

$$V = abc [1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma]^{1/2}$$

- Pour simplifier la description de la maille cristalline, on remplace les entités chimiques par des points appelés nœuds.

- La maille est donc le volume fondamental à partir duquel on peut reconstruire tout le cristal parfait.

7) Masse volumique du cristal (ρ)

- La masse volumique (ρ) d'un cristal est défini par :

$$\rho = (m/V)_{\text{maille}} = Z \cdot M / N_A \cdot V_{\text{maille}}$$

Avec, Z : nombre de motif par maille, N_A : Constante d'Avogadro, m : masse du motif, M : masse molaire du motif.

Exemple :

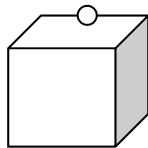
Cubique : $V = a^3$;

Hexagonal : $V = a^2 c \sin(120^\circ)$

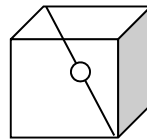
8) Multiplicité d'une maille : Nombre de motifs par maille (Z)

- La multiplicité d'une maille représente le nombre de motif qui contient cette maille.
- Un motif appartenant à n mailles simultanément se compte en $(1/n)$ dans la maille.
- Une maille est dite simple ou élémentaire s'elle ne contient qu'un seul motif.
- Dans le cas d'un réseau tridimensionnel : $Z = n_{\text{sommet}} + n_{\text{arête}} + n_{\text{faces}} + n_{\text{au centre}}$

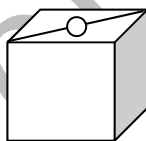
$Z = \text{nombre des atomes } [1/8 (\text{sommet}) + (1/4) (\text{arête}) + (1/2) (\text{face}) + 1 (\text{au centre})]$



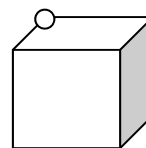
Un motif sur l'arête de la maille compte pour $1/4$



Un motif au centre de la maille compte pour 1



Un motif au centre de la face compte pour $1/2$



Un motif au sommet de la maille compte pour $1/8$

Exemples :

- Maille Cubique simple (P) : $Z = 8 \cdot (1/8) = 1$ motif/maille (maille élémentaire).
- Maille Cubique Centré (I) : $Z = 8 \cdot (1/8) + 1 = 2$ motifs/maille (maille non élémentaire).
- Maille Cubique à Faces Centrées (F) : $Z = 8 \cdot (1/8) + 6 \cdot 1/2 = 4$ motifs/maille.

9) Systèmes cristallins

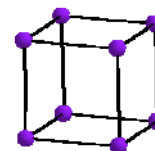
On distingue 7 systèmes cristallins :

Système cristallin	Paramètres	
Triclinique	$a \neq b \neq c$	α, β et γ quelconques
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2$; γ quelconque
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$ quelconques
Quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2$; $\gamma = 2\pi/3$
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

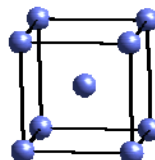
10) Réseaux de Bravais

On distingue les modes suivants :

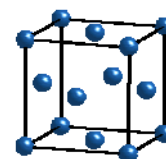
► **Mode primitif P** : nœuds aux sommets de la maille.



► **Mode centré I** : nœuds aux sommets et au centre de la maille.



► **Mode à face centré F** : nœuds aux sommets et au centres des faces de la maille.



→ La mise en considération des modes de la maille donne naissance à **14** réseaux de Bravais.

11) Compacité C (densité de remplissage)

Définition : c'est un nombre sans dimension qui mesure le taux d'occupation de l'espace par les motifs, il est toujours compris entre 0 et 1.

- Dans le modèle des sphères rigides, la compacité (C) est le rapport entre le volume occupé par les atomes (ou les ions) d'une maille et le volume de la maille.

$$C = V_{\text{occupé}} / V_{\text{maille}} = Z \cdot V_{\text{atomique}} / V_{\text{maille}}$$

Remarque : Dans le cas où les nœuds sont occupés par des atomes assimilables à des sphères dures de rayon R : $V_{\text{atomique}} = (4/3) \cdot \pi \cdot R^3$

12) Plan réticulaire et indice de Miller

- Un plan réticulaire est un plan de coupe du réseau contenant une infinité de points : c'est donc un plan coupant le cristal exactement entre plusieurs mailles et non pas au hasard.

- Une autre manière de décrire le réseau cristallin consiste à assembler les nœuds suivants des plans parallèles et équidistants : les plans réticulaires notés (h, k, l). Pour définir un plan réticulaire, il faut trois nœuds non linéaires.

- Un plan réticulaire (h, k, l) coupe les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ respectivement en (a/h), (b/k) et (c/l). h, k et l sont des entiers positifs, négatifs ou nuls appelés indices de Miller.

Soit un repère cristallographique ($\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$)

Exemple : Le plan réticulaire (221) coupe les trois axes en : $\frac{1}{2} \cdot \vec{a}$, $\frac{1}{2} \cdot \vec{b}$ et $1 \cdot \vec{c}$

Application : Sur des figures séparées représenter dans un cube les plans réticulaires : (221) ; (111) ; (001) ; (002) ; (011) ; (11-1) et (010).

13) Distance interréticulaire

Etant donnée la périodicité du système cristallin, d_{hkl} est la distance entre deux plans consécutifs de la même famille : c'est la distance interréticulaire. d_{hkl} dépend du système cristallin. Pour le système cubique :

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

14) Les éléments de symétrie cristalline : Opération de symétrie

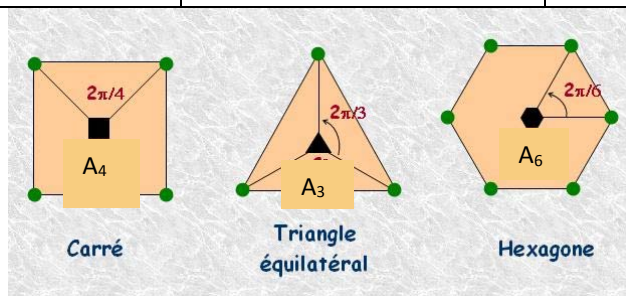
Une figure F possède de la symétrie s'il existe une ou plusieurs opération de symétrie (axe, centre ou miroir) qui, appliqué à la figure F, la transforme en une figure F' identique ; on dit qu'on reconstitue la figure F par une opération de symétrie.

14-a) La rotation (les axes propres)

C'est une opération qui s'effectue en faisant une rotation de $(2\pi/n)$ autour d'une droite linéaire appelée axe de symétrie. n est toujours entier dite ordre de l'axe de rotation.

Le tableau suivant regroupe les représentations graphiques et les symboles des axes de symétrie :

Symbole de l'axe	Représentation de l'axe ⊥ au plan du dessin	Terminologie
1		Identité
2	●	Binaire
3	▲	Ternaire
4	■	Quatenaire
6	⬡	Sénaire



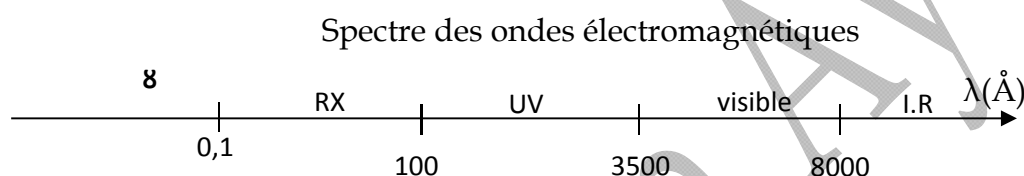
14-b) La réflexion (plan de symétrie)

Une figure possède cette symétrie si une moitié de la figure est l'image de l'autre à travers un miroir ou plan de symétrie ; ce plan est symbolisé par « m ».

14-c) L'inversion (centre de symétrie)

Une figure possède une inversion par rapport à un point appelé centre d'inversion ou de symétrie si à tout point de coordonnées (x, y, z) lui correspond son symétrique (-x, -y, -z), le centre est à l'origine.

La figure est dite centro-symétrique ; son symbole est « C » et sa représentation graphique "°". **Exemple** : Le centre d'un cube.

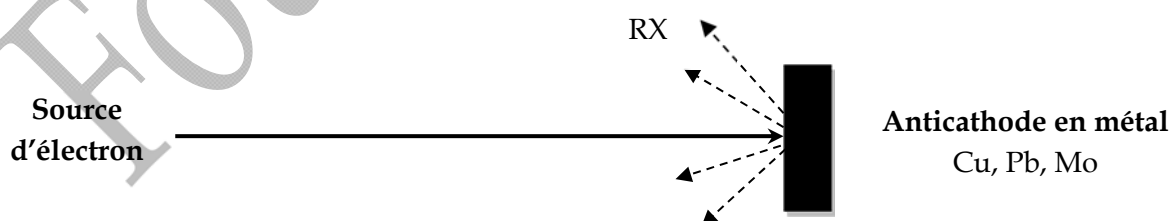
IV. Rayons X et phénomène de Diffraction (Extinction)**Production des rayons X :**

La région des rayons X se situe entre les radiations UV et les rayons γ , leurs longueurs d'ondes sont comprises entre 0,1 et 100 Å.

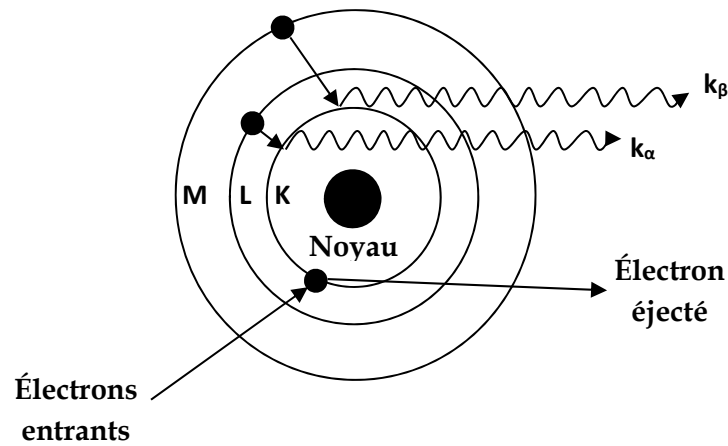
On distingue deux types de R-X :

- R-X durs : ($0,2 < \lambda < 0,5 \text{ Å}$), appliqués en médecine
- R-X mous : ($0,5 < \lambda < 2 \text{ Å}$), appliqués en cristallographie pour déterminer la structure cristalline d'un composé.

Les R-X sont produits lors de la collision d'un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique sur une cible métallique (anticathode : métal tel que le Cu, Pb, Mo...)



Les électrons suffisamment énergétiques peuvent arracher des électrons des couches profondes du métal. Des électrons de 10^4 eV percutant une anticathode de numéro atomique Z arrachent des électrons de la couche K.



Suite à une perte d'électrons, il se produit une transition électronique de la couche $L \rightarrow K$ (retour) donnant lieu à l'émission d'une raie appelée k_α , soit une transition de $M \rightarrow K$ (retour), avec émission de k_β .

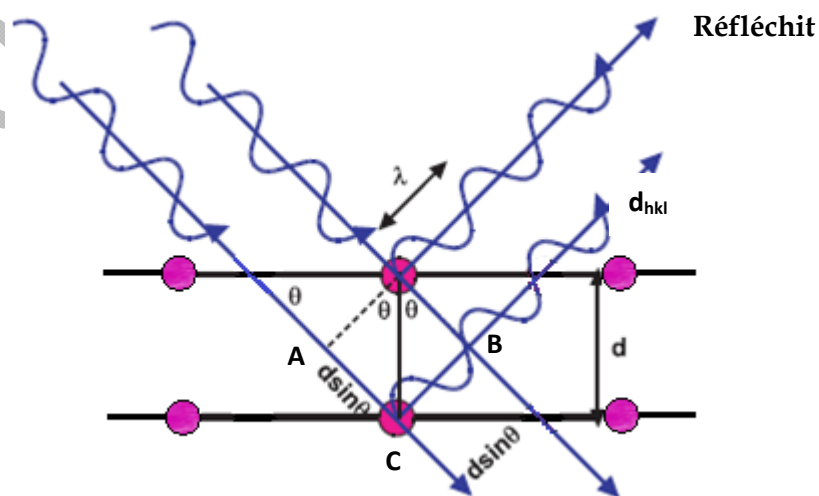
- **Interaction R-X matière cristallisée : phénomène de diffraction :**

Le phénomène de diffraction est obtenu à chaque fois qu'une onde électromagnétique est réfléchi par une structure périodique. Il y a diffraction d'une onde dans une direction donnée, si toutes les mailles du cristal diffusent un rayonnement en phase dans cette direction.

Un seul plan d'atomes ne réfléchit pas tous les rayons X incidents puisque ces rayons peuvent aussi passer entre deux motifs et être diffractés par un plan voisin.

Pour que l'intensité diffractée soit maximale, il faudrait que les ondes réfléchies à partir de plan successifs parallèles, soient en phase. Leur différence de marche est égale à $n\lambda$ (n : entier). $AC + BC = n\lambda \rightarrow 2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$: relation de Bragg

RX Incidents



La relation de Bragg permet de déterminer les distances inter-réticulaires par une simple mesure des angles de diffraction θ , connaissant la longueur d'onde des rayons X utilisés.

Règles de Diffraction selon le mode de réseau :

On démontre que pour qu'une famille (hkl) **diffracte** les Rayons-X, il faut que les indices de Millers (hkl) répondent aux conditions suivantes :

- Pour un réseau de mode P : pas de conditions sur h, k et l.
- Pour un réseau de mode I : $h + k + l = 2n$.
- Pour un réseau de mode F : h, k et l de même parité.

Récapitulation

1) **Cristaux métalliques** : Interaction électrostatique entre le gaz d'électrons libres et les cations (M^{n+}) provenant d'atome du métal.

2) **Cristaux ioniques** : Interaction électrostatique entre les ions.

Molécule $A(+\delta) - B(-\delta)$: la liaison est ionique si $\chi_B - \chi_A > 1,67$.

3) **Cristaux covalents** : Structure tridimensionnelle (Carbone Diamant), Structure en feuillets (Carbone Graphite) et Structure linéaire.

4) **Cristaux moléculaires** :

► Cristaux moléculaires de **Van Der Waals** : Interaction électrostatique entre : les molécules polaires (type **Keesom**), les molécules apolaires (type **London**) et les molécules polaires et apolaire (type **Debye**).

► Cristaux moléculaires à **liaison hydrogène**.

5) **Multiplicité d'une maille** : Nombre de motifs par maille (**Z**)

► Un motif appartenant à (**n**) mailles simultanément se compte en (**1/n**) dans la maille.

Z = nombre des atomes x [1/8 (sommet) + (1/4) (arête) + (1/2) (face) + 1 (au centre)]

6) **Rangée cristalline** : La distance entre deux nœuds successifs est appelée période ou paramètre de la rangée. La rangée $[u \ v \ w]$ est une droite, définie par un vecteur directeur :

$$\vec{V} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}.$$

7) **Plan réticulaire et indice de Miller**

► Un plan réticulaire (h, k, l) coupe les axes (Ox) , (Oy) et (Oz) respectivement en $(\vec{a}/h)$, $(\vec{b}/k)$ et $(\vec{c}/l)$. $(h, k \text{ et } l)$ sont des entiers positifs, négatifs ou nuls appelés indices de Miller.

8) **Masse volumique du cristal** : $\rho = Z \cdot M / N_A \cdot V_{\text{maille}}$

9) **Volume d'une maille** : $V = abc [1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma]^{1/2}$

Cubique : $V = a^3$; Hexagonal : $V = a^2c \sin(120^\circ)$

10) **Compacité C** (densité de remplissage) : c'est un nombre sans dimension qui mesure le taux d'occupation de l'espace par les motifs ($0 < C < 1$) :

$$C = Z V_{\text{at}} / V_{\text{maille}} = Z (4/3) \pi R^3 / V_{\text{maille}}$$

11) **14 Réseaux de Bravais** (P, I et F) et **7 systèmes cristallins** (Cubique et Hexagonal).

12) **Relation de Bragg** : $2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$

13) **Distance interréticulaire** :

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

14-a) On distingue deux types de R-X :

► R-X durs : ($0,2 < \lambda < 0,5 \text{ \AA}$), appliqués en médecine.

► R-X mous : ($0,5 < \lambda < 2 \text{ \AA}$), appliqués en **cristallographie** pour déterminer la structure cristalline d'un composé.

14-b) Condition de Diffraction : Pour qu'une famille (hkl) diffracte les Rayons-X, il faut que les indices de Millers (hkl) répondent aux conditions suivantes :

- Pour un réseau de mode **P** : pas de conditions sur h , k et l .
- Pour un réseau de mode **I** : $h + k + l = 2n$.
- Pour un réseau de mode **F** : h , k et l de même parité.

15) Dans le cas d'un système Cubique : $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ et $d_{hkl} = a/[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}$

$$\rightarrow [h^2 + k^2 + l^2] = (a/d_{hkl})^2 = (d_1/d_i)^2$$

Les Plans Réticulaires sont ordonnés selon $[h^2 + k^2 + l^2] \uparrow$

- Si $(d_1/d_i)^2 = [h^2 + k^2 + l^2] = 1$ alors le mode de RB est **P** et $(hkl) = (100)$...
- Si $2(d_1/d_i)^2 = [h^2 + k^2 + l^2] = 2$ alors le mode de RB est **I** et $(hkl) = (110)$...
- Si $3(d_1/d_i)^2 = [h^2 + k^2 + l^2] = 3$ alors le mode de RB est **F** et $(hkl) = (111)$...

θ_i	$d_i = \lambda/2\sin\theta_i$	Mode P		Mode I		Mode F	
		$(d_1/d_i)^2$	(hkl)	$2(d_1/d_i)^2$	(hkl)	$3(d_1/d_i)^2$	(hkl)
θ_1	d_1	1	(100)	2	(110)	3	(111)
θ_2	d_2	2	(110)	4	(200)	4	(200)
θ_3	d_3	3	(111)	6	(211)	8	(220)
θ_4	d_4	4	(200)	8	(220)	11	(311)
θ_5	d_5	5	(210)	10	(310)	12	(222)
θ_6	d_6	6	(211)	12	(222)	16	(400)
θ_7	d_7	7	(220)	14	(321)	19	(331)
θ_8	d_8	8	(221)	16	(400)	20	(420)

16) Les éléments de symétrie cristalline dans 1 Cube :

- 13 Axes de symétries d'ordre n (A_n) :

$6A_2$: [110], [011], [101], ...

$4A_3$: [111], ...

$3A_4$: [100], [010], [001].

- 9 Plan de symétrie (m) : $6m \perp$ aux axes A_2 + $3m \perp$ aux A_4
- 1 Centre de symétrie ou Inversion (C).

Chapitre 2 : Les Cristaux métalliques

I. Introduction

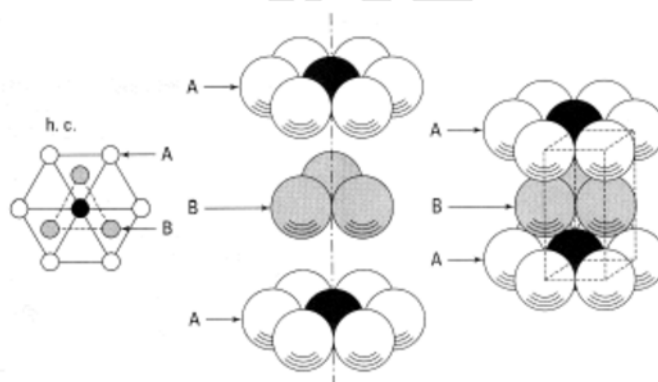
Un métal est assimilé à un réseau tridimensionnel d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons libres. Les cations métalliques forment des empilements à compacité élevée et se placent aux nœuds d'un réseau cristallin.

II. Assemblage métallique

Les atomes ou les ions forment de préférence des empilements à compacité élevée. On appelle empilement compact un empilement contenant le plus de matière possible. Un métal peut être assimilé à un réseau tridimensionnel d'ions positifs, baignant dans un gaz d'électrons libres ou quasi-libres. On assimile en première approximation les cations métalliques à des sphères dures.

1) Empilement ABAB... : Arrangement Hexagonal Compact (HC)

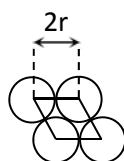
Cette structure est schématisée ci-dessous :



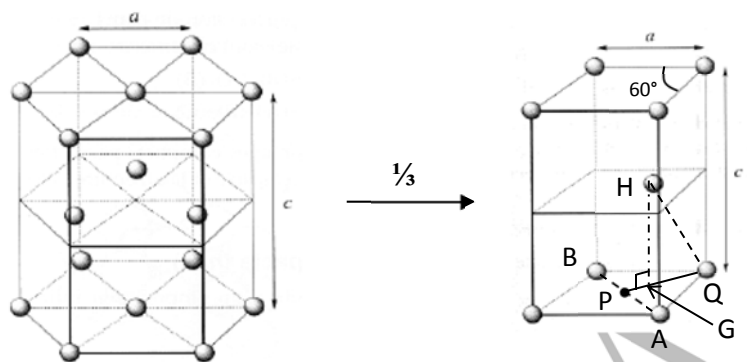
C'est une séquence de type ABAB...

- Maille hexagonal : $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \pi/2$; $\gamma = 2\pi/3$

$a = b = 2r$ (r : rayon de la sphère)



On peut considérer plusieurs mailles : un prisme droit à base hexagonale ou un prisme à base losange (maille élémentaire) correspondant au tiers du précédent :



Maille élémentaire

Le nœud H est de coordonnée $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$

c : est la distance entre plans identiques A-A ou B-B.

Soit G le projeté orthogonal de H sur le plan ABQ

→ G est le centre de gravité du triangle ABQ : $QG = \frac{2}{3} QP$

Appliquons le théorème de Pythagore pour le triangle GQH :

$$QH^2 = HG^2 + QG^2 \quad (*)$$

Or $QH = 2r$ (deux sphères tangentes)

Et $QP = 2r \cos(30^\circ) \rightarrow QG = \frac{2}{3} \times 2r \cos(30^\circ)$

D'où d'après la relation (*) : $HG^2 = QH^2 - QG^2 = r^2 \frac{8}{3}$

Donc $c = 2HG = 2 \sqrt{\frac{8}{3}} r$

- Multiplicité ou appartenance à la maille : C'est le nombre d'atomes par maille.

$$Z = m = 4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} + 1 = 2$$

- Nombre de coordination ou coordinence : c'est le nombre de particules au contact d'une particule donnée.

$$N_C = 6 + 3 + 3 = 12$$

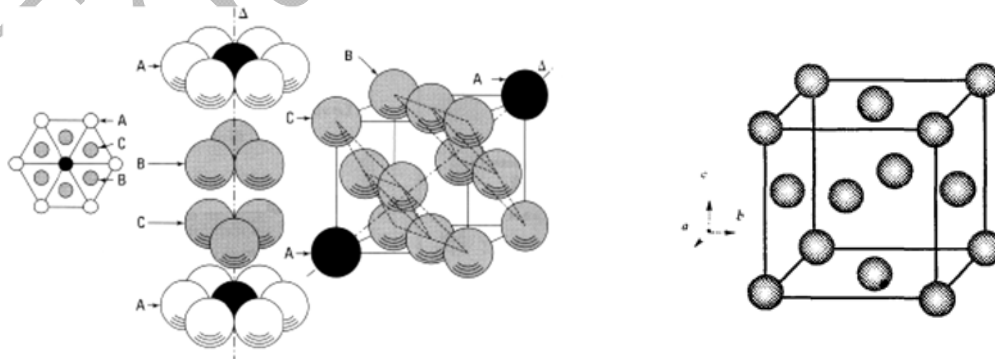
- La compacité : On appelle compacité d'un empilement le pourcentage de l'espace réellement occupé. C'est le rapport du volume occupé par les atomes appartenant à chaque maille au volume totale de la maille.

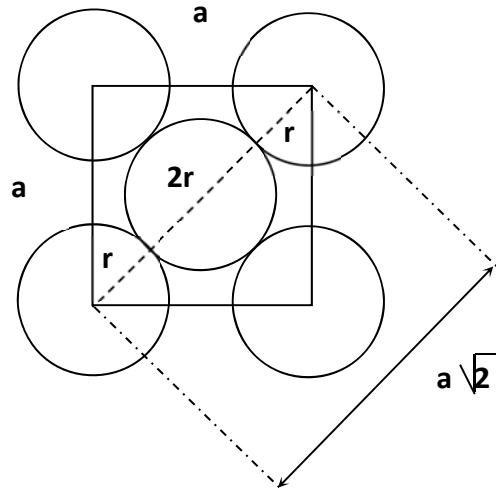
$$C = \frac{\text{volume occupé par les atomes en propre à la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

$$C = \frac{2 \times 4 \times \frac{1}{3} \times \pi r^3}{a.b.c \sin(120^\circ)} = 0,74, \text{ soit } 74 \% \text{ du volume de la maille occupé par des atomes.}$$

2) Empilement ABCABC... : Arrangement Cubique à Faces Centrées (CFC)

Cette structure est schématisée ci-dessous :





Les sphères sont au contact selon la petite diagonale.

- $a = b = c = \frac{4r}{\sqrt{2}}$
- Appartenance à la maille : 6 au centre de chaque face comptant pour moitié et 8 à chaque sommet comptant pour un 8^{ème}.

$$Z = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$$

- Nombre de coordination : $N_c = 12$
- Compacité :

$$C = \frac{4 \times 4 \times \frac{1}{3} \times \pi r^3}{a^3} = 0,74 :$$

Soit 74 % du volume de la maille occupé par des atomes.

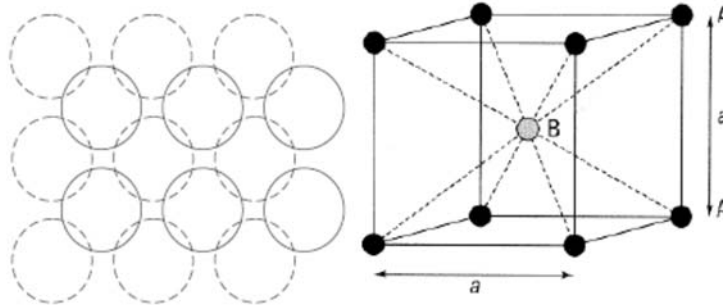
→ La compacité de l'assemblage hexagonale est égale à la compacité de l'assemblage cubique à faces centrées. Ce qui est évident car ces deux arrangements ne diffèrent que par l'emplacement des atomes de la 3^{ème} couche :

HC : séquence ABAB...

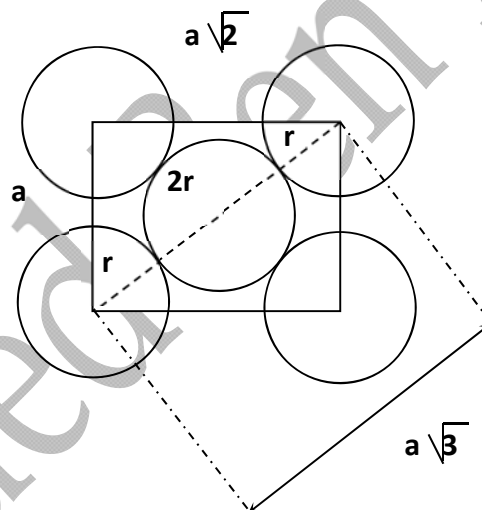
CFC : séquence ABCABC...

3) Empilement pseudo-compact : empilement Cubique Centré (CC)

Cette structure est schématisée ci-dessous :



Les sphères dures d'une même couche ne sont plus tangentes mais le sont avec des sphères des couches inférieures et supérieures.



- $a = b = c = \frac{4r}{\sqrt{3}}$

- Appartenance à la maille : 1 au centre de chaque maille et 8 à chaque sommet comptant pour un 8^{ème}.

$$Z = 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$$

- Nombre de coordination : $N_c = 8$

- *Compacité :*

$$C = \frac{4 \times 4 \times \frac{1}{3} \times \pi r^3}{a^3} \rightarrow C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68 < 0,74$$

Soit 68 % du volume de la maille occupé par des atomes.

Conclusion : Le réseau cubique centré (pseudo-compact) est moins compact que les assemblages hexagonal et cubique à faces centrées.

4) Les solutions solides

On appelle alliage un système formé de deux ou plusieurs métaux.

Exemple : L'alliage binaire Cu/Ni

Il existe deux types de solutions solides :

a- Solution solide de substitution A_xB_{1-x} (SSS)

C'est une solution dans laquelle les atomes A remplace quelques atomes de B dans le réseau sans trop modifier la structure initiale.

Cette substitution est conditionnée par deux facteurs :

- Facteur géométrique : il faut que la taille des métaux soit comparable
 $0,85 < r_1/r_2 < 1,15$ (c.à.d. des rayons comparables)
- Facteur structurale : les deux constituants cristallisent dans le même système cristallin.

b- Solution solide d'insertion (SSI)

L'étude des modes d'empilements des particules fait apparaître beaucoup de vide au moins 26% du volume de la maille.

L'espace non occupé par les atomes correspond à des petites cavités appelées sites interstitiels.

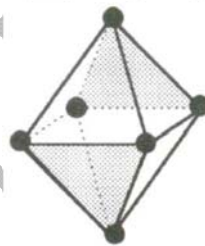
Les éléments de petit rayon tel que $0,4 < r < 1\text{\AA}$ peuvent donner des solutions solides d'insertion en logeant dans les interstices.

Deux types de sites interstitiels sont possibles :

- Sites octaédriques
- Sites tétraédriques

- **Sites octaédriques [O] :**

Ce sont des lacunes limitées par 6 sphères disposées aux sommets d'un octaèdre. Soit r_o le rayon de l'atome le plus volumineux à s'insérer. Suivant le type de structure, le nombre et le rayon du site octaédrique sont différents.



- ✓ **Structure cubique à faces centrées (CFC)**

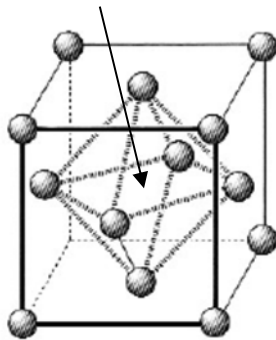
Les sites octaédriques sont situés au centre du cube et au milieu des arêtes avec les coordonnées réduites de type : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$.

- Le nombre de sites octaédrique par maille : $Z_{[O]} = 1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4$
- La distance $r_o + r_s = a/2$

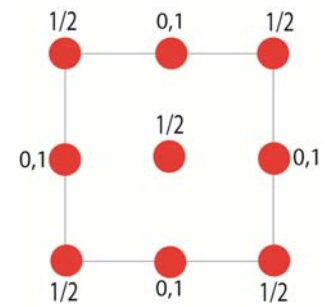
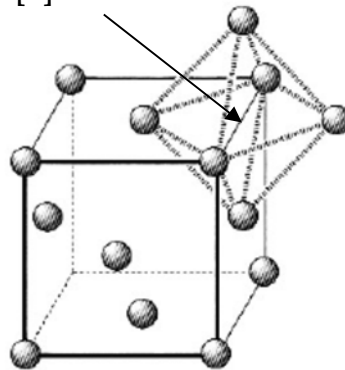
Or selon la petite diagonale $a\sqrt{2} = 4r_s \rightarrow a = 2\sqrt{2}r_s$

$$\rightarrow r_o = (\sqrt{2} - 1)r_s = 0,414 r_s$$

Site [o] central



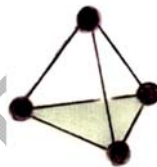
Site [o] latéral



Projection cotée sur le plan (001) des sites [O].

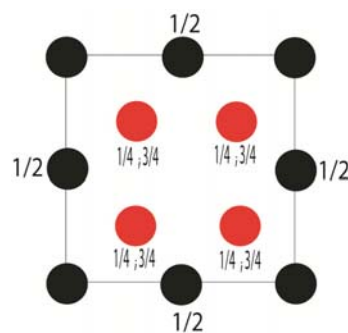
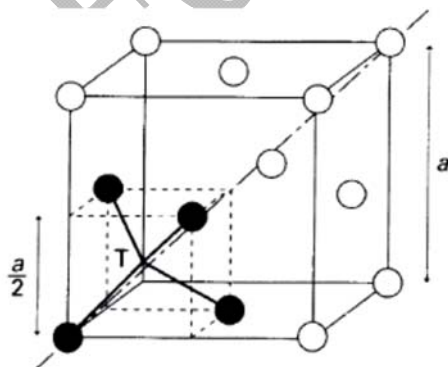
- **Sites tétraédriques [T] :**

Ce sont des lacunes limitées par 4 sphères situées aux sommets d'un tétraèdre.



- ✓ **Structure cubique à faces centrées (C.F.C) :**

Au sein d'une maille C.F.C, les sites tétraédriques sont positionnés au centre des tétraèdres définis par un sommet de la maille (atome d'un plan A) et les trois centres des faces (atomes d'un plan B). Ces positions correspondent aux centres des huit petits cubes d'arête $a/2$.



Projection cotée sur le plan (001) de la maille C.F.C et des sites [T].

- les coordonnées réduites des sites [T]: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$.
- Le nombre de sites octaédrique par maille : $Z_{[T]} = 8$ puisque tous ces sites appartiennent en propre à la maille, il n'existe pas de site tétraédrique partagé entre des mailles contiguës.
- Le contact est sur le $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale
- Donc on a :

$$r_S + r_T = a \frac{\sqrt{3}}{4} \quad \text{avec} \quad 4r = a\sqrt{2}$$

$$r_T = r_S \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) \approx 0,225 r_S$$

Récapitulation

Assemblage Métallique

	HC	CFC	CC
3 vecteurs de base (a, b, c) et 3 angles (α, β, γ)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Paramètres de la maille	$a = b = 2R$ $c/a = \sqrt{3}$	$4R = a\sqrt{2}$	$4R = a\sqrt{3}$
Empilement	ABABAB ...	ABCABCABC ...	-
Coordinnence	12	12	8
Volume de la maille	$a^2 c \sin(120^\circ)$	a^3	a^3
Multiplicité (Z)	$8(1/8) + 1 = 2$	$8(1/8) + 6(1/2) = 4$	$8(1/8) + 1 = 2$
Compacité	0,74	0,74	0,68
Coordonnées Réduites = Z			

Les Solutions Solides

	Facteur Géométrique	Facteur Structurale
Solution Solide de Substitution (SSS) : A_xB_{1-x}	Rayons et tailles comparables : $k = \frac{r(\text{Métal})}{r(1 \text{ autre Métal})}$	Même système cristallin. (sans modification de la structure)
Solution Solide d'Insertion (SSI) : A_xB	Limite d'insertion : $k' = \frac{r(\text{non Métal})}{r(\text{Métal})} \leq 0,6$	Les atomes insérés peuvent être logés dans des sites [T] ou [O]. (sans modification de la structure)

0	0,225	0,414	0,6	0,85	0,93	1,07	1,15
SSI	SSI	SSI		SSS	SSS	SSS	SSS
On va loger des sites [T]	On va loger des sites [O]	On va loger des sites [O]		Partielle (limitée)	Infinie	Partielle (limitée)	

Sites octaédriques [O] et tétraédriques [T]

1) Sites [O] : Ce sont des lacunes (vide) limitées par 6 sphères disposées aux sommets d'un octaèdre.

► Structure : C.F.C.

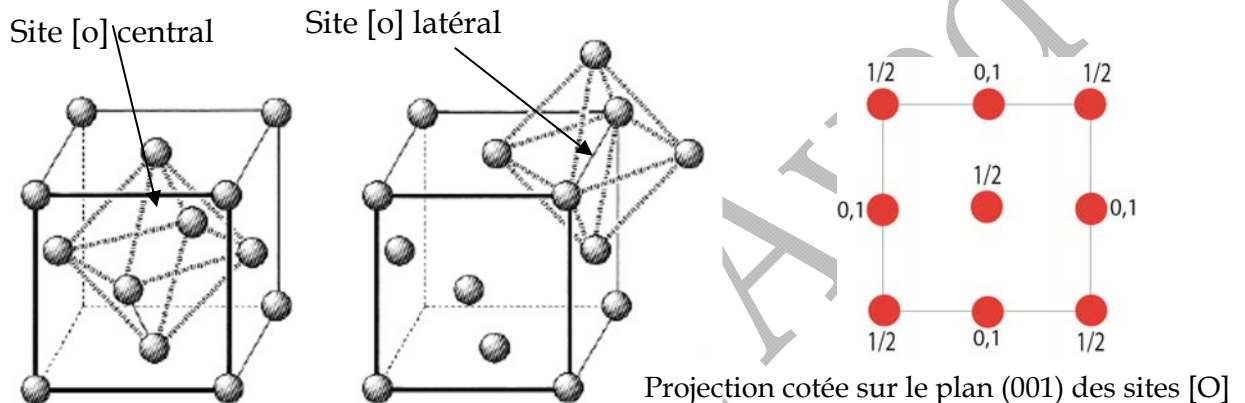
► $Z_{[O]} = 1 + 12 \cdot (\frac{1}{4}) = 4$ sites [O]/maille.

► les coordonnées réduites : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$.

► $R_o + R_s = (a/2)$ or : $a\sqrt{2} = 4R_s \Rightarrow R_o = 0,414 R_s$

R_o : rayon du site Octaédrique et R_s : rayon du motif (sphère).

► Projection selon OZ ou dans le plan (a, b) ou sur le plan (001) :



2) Sites [T] : Ce sont des lacunes limitées par 4 sphères situées aux sommets d'un tétraèdre.

► Structure : C.F.C.

► $Z_{[T]} = 8$ sites [T]/maille.

(Les sites tétraédriques sont positionnés aux centres des huit petits cubes d'arête $a/2$).

► Les coordonnées réduites :

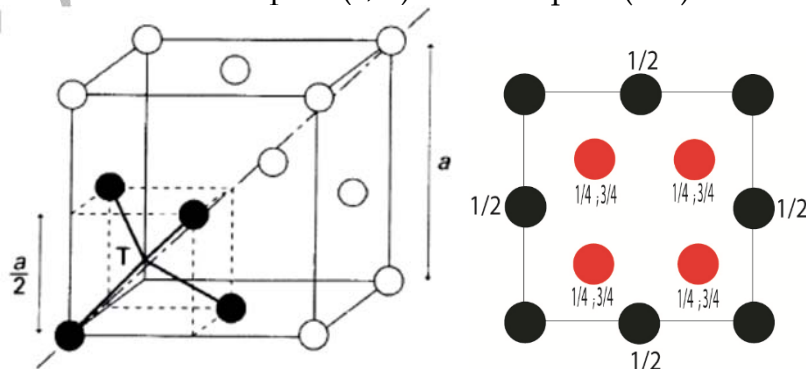
$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$.

► Le contact est sur le $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale : $R_T + R_s = (a\sqrt{3}/4)$

or : $a\sqrt{2} = 4R_s \Rightarrow R_T = 0,225 R_s$

R_T : rayon du site Tétraédrique et R_s : rayon du motif (sphère).

► Projection selon OZ ou dans le plan (a, b) ou sur le plan (001) :



Chapitre 3 : Les Structures Ioniques

I. La liaison ionique

C'est la liaison qui s'établit entre un métal et un non métal dont la différence d'électronégativité est généralement élevée.

Le métal cède des électrons au non métal, il en résulte de ce transfert des anions et des cations.

Un cation sera entouré par « x » anions et un anion sera entouré par « y » cations. « x » et « y » sont les coordinences respectives des cations et des anions.

Les longueurs de la liaison anion - cation est égale : $d = (r^+ + r^-)$.

On s'intéresse aux composés de type MX et MX₂.

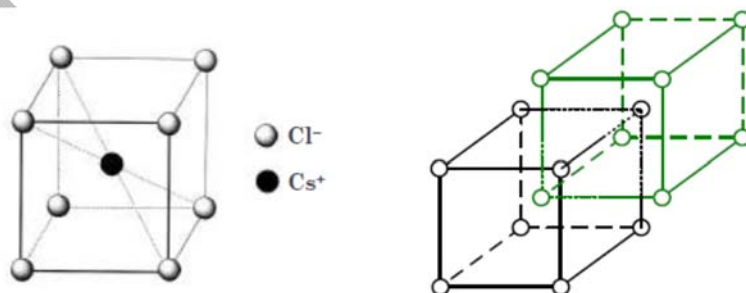
II. Structure des composés de type MX

On va vérifier pour chaque type :

- La neutralité électrique du composé
- Tous les composés de même type ont la même coordinence n-n.

1) Structure du chlorure de césium (CsCl)

Les ions Cl^- constituent un réseau cubique simple et l'ion Cs^+ se trouve au centre de la maille.



- ✓ Les coordonnées réduites : $\text{Cl}^- (0,0,0)$; $\text{Cs}^+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- ✓ La coordination 8/8 : Chaque Cs^+ est entouré de 8 Cl^- et chaque Cl^- est entouré de 8 Cs^+ .
- ✓ Appartenance à la maille : $Z(\text{Cs}^+) = 1$

$$\text{et } Z(\text{Cl}^-) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

- ✓ Longueur de la liaison : $d(\text{Cs} - \text{Cl}) = a\sqrt{3}/2$

- ✓ Condition de stabilité :

La stabilité de la structure implique que la plus courte distance anion-cation est égale à $(r_+ + r_-)$. Les cations-anions sont au contact selon la grande diagonale.

$$\begin{cases} 2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3} & (1) \\ 2r_- \leq a & (2) \end{cases}$$

En remplaçant la relation (1) dans (2) :

$$\rightarrow \frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3} - 1$$

Or généralement on a : $r_- \geq r_+$

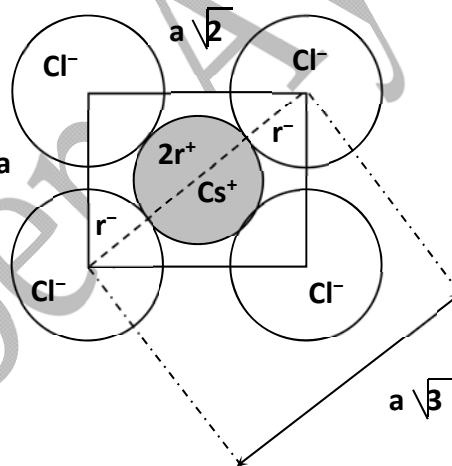
D'où :

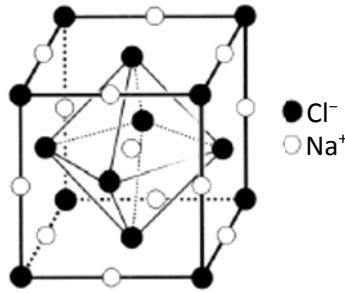
$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$

Exemple s : Ce type de structure existe pour CsCl , CsBr , CsI , TlCl ...

2) Structure du chlorure de sodium (NaCl)

Les ions Cl^- constituent un réseau cubique F et l'ion Na^+ se trouve au milieu des arêtes et au centre de la maille.





✓ Les coordonnées réduites : Cl⁻ (0,0,0) ; (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)

✓ La coordination 6/6 : Chaque Na⁺ est entouré de 6 Cl⁻ et chaque Cl⁻ est entouré de 6 Na⁺.

✓ Appartenance à la maille : $Z(\text{Na}^+) = 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4$

$$\text{et } Z(\text{Cl}^-) = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$$

✓ Longueur de la liaison : $d(\text{Na} - \text{Cl}) = a/2$

✓ Condition de stabilité :

$$\begin{cases} 2(r^+ + r^-) = a & (1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} 4r^- \leq a\sqrt{2} & (2) \end{cases}$$

En remplaçant la relation (1) dans (2) :

$$\rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1$$

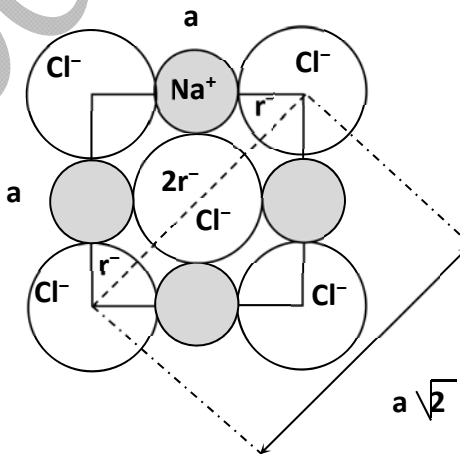
Or généralement on a : $r^- \geq r^+$

D'où pour la coordinence 6/6 on a :

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

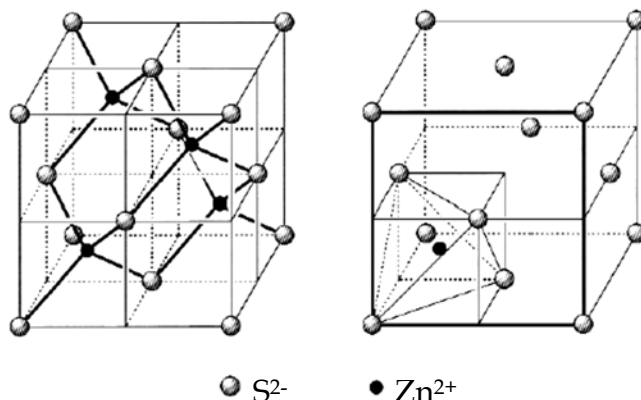
Exemples :

Cette structure se rencontre dans de nombreux composés : AgF, AgCl; MnO, MnS, MnSe; FeO, CoO, NiO, CdO ; PbS, SnS.

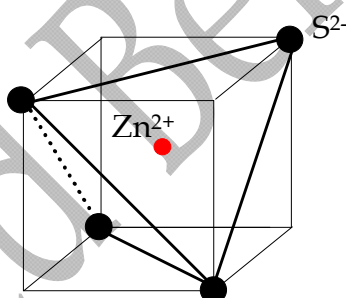


3) Structure de type ZnS (blende)

La maille est cubique ; les ions S^{2-} constituent un réseau CFC et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des centres des cubes d'arêtes $a/2$.



On peut considérer la maille comme un ensemble de maille cubique dont la moitié des sommets sont occupés par les atomes de S^{2-} . Le centre de ces mailles est occupé par les atomes de Zn^{2+} .

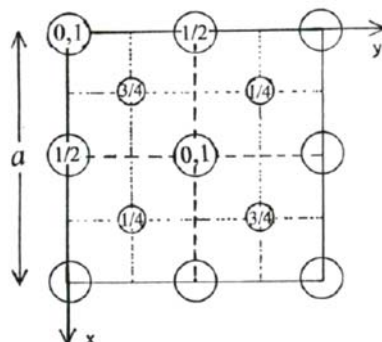


✓ Coordonnées réduites

S^{2-} : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Zn^{2+} : $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$;

Projection de la maille ZnS sur le plan xy



✓ La coordination 4/4 : Chaque Zn^{2+} est entouré de 4 S^{2-}

et chaque S^{2-} est entouré de 4 Zn^{2+} .

✓ Appartenance à la maille : $Z(Zn^{2+}) = 4 =$ la moitié des sites [T]

$$\text{et } Z(S^{2-}) = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$$

✓ Condition de stabilité :

$$\begin{cases} r^+ + r^- = (a\sqrt{3})/4 \text{ (Les cations et les anions se touchent sur la grande diagonale)} \\ 4r^- \leq a\sqrt{2} \text{ (Selon la petite diagonale les } S^{2-} \text{ ne sont pas au contact)} \end{cases}$$

On retrouve alors $r^+/r^- \geq \sqrt{3}/\sqrt{2} - 1$

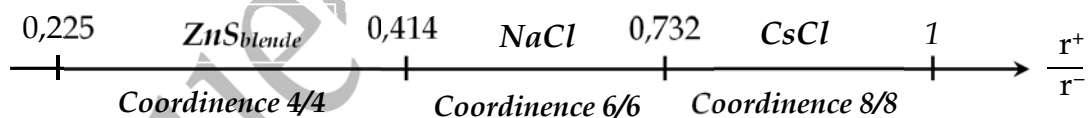
c.à.d. : $r^+/r^- \geq 0,225$

Le domaine de stabilité de ZnS est limité par celui de NaCl d'où

$$0,414 \geq r^+/r^- \geq 0,225$$

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

Conclusion :



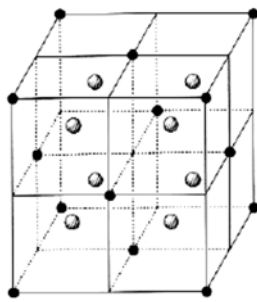
III. Structure des composés de type MX_2 : (Structure fluorine)

Pour les composés MX_2 , le nombre de coordination du cation est double de celui de l'anion.

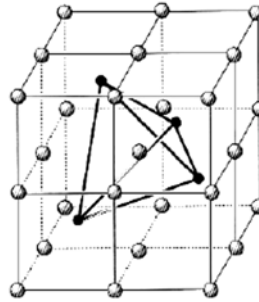
La structure des cations est C.F.C, les anions occupent tous les sites [T].

Exemple : Structure de type Fluorine (CaF_2)

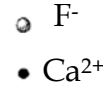
La maille est cubique, les ions Ca^{2+} constituent un réseau C.F.C. Les ions F^- occupent les 8 sites tétraédriques (centres des cubes d'arête $a/2$)



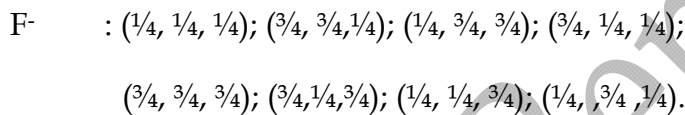
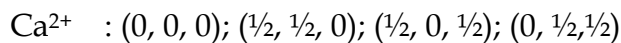
Structure fluorine CaF_2
Origine sur le cation



Structure fluorine CaF_2
Origine sur l'anion



✓ Coordonnées réduites :



✓ La coordination 8/4 :

Les ions F^- occupent les sites tétraédriques, donc de coordinence 4. Les ions Ca^{2+} sont de coordinence 8.

✓ Appartenance à la maille : $Z(\text{F}^-) = 8 = \text{tous les sites}[T]$

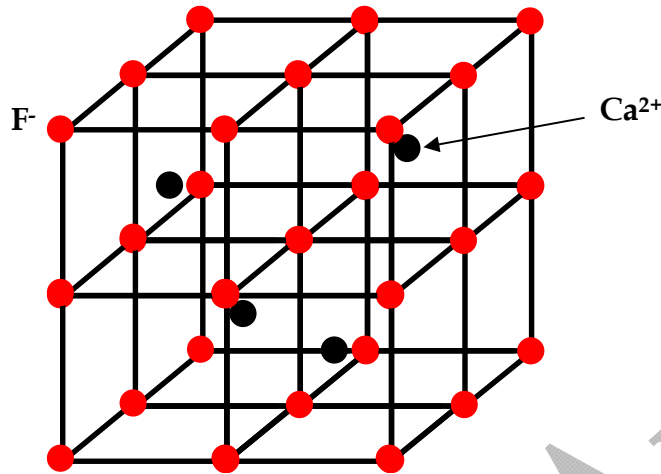
$$\text{et } Z(\text{Ca}^{2+}) = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$$

Donc on a 4 motifs de CaF_2 par maille

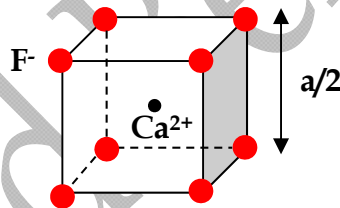
✓ Condition de stabilité :

Le domaine de stabilité du CaF_2 n'est autre que celui du CsCl . Si on prend un ion F^- comme origine du réseau, en effectuant un changement de repère de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, les ions F^- formeront un réseau cubique simple et les ions Ca^{2+} occuperont la moitié des centres de ces cubes d'arête $a/2$.

La structure CaF_2 n'est autre qu'une structure CsCl , mais la charge du cation est double de la charge de l'anion.



$$\begin{cases} r^+ + r^- = (a\sqrt{3})/4 & (\text{Les cations et les anions se touchent sur la grande diagonale}) \\ 2r^- \leq a/2 & (\text{Selon l'arrête du petit cube, les } \text{F}^- \text{ ne sont pas au contact}) \end{cases}$$



On retrouve alors :

$$r^+/r^- \geq \sqrt{3} - 1$$

Exemples:

Ce type de structure existe dans CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , SrCl_2 , SnF_2 , PbF_2 , CeO_2 ...

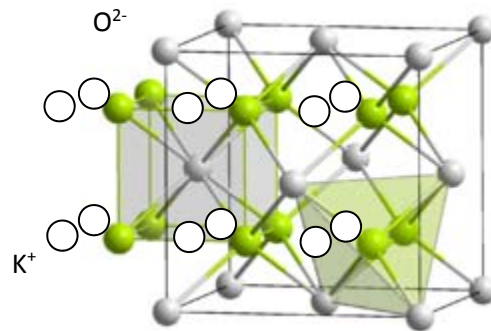
IV. Structure des composés de type M_2X : (Structure anti-fluorine)

Il existe une structure anti-fluorine qui correspond à des solides de type M_2X : elle dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations. C'est le cas des oxydes, des sulfures, sélénures, tellures de lithium, sodium, potassium ainsi que Na_2O , Cu_2S , Cu_2Se ...

Exemple : K_2O

Les ions O^{2-} remplacent les ions Ca^{2+} constituant ainsi un réseau CFC.

Les ions K^+ remplacent les ions F^- occupant tous les sites tétraédriques c.à.d le centre de tous les petits cubes d'arête $a/2$: ils forment ainsi un réseau cubique simple de paramètre de maille $a/2$.



- Coordonnées réduites :

O^{2-} : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

K^+ : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$;
 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

-La coordination 4/8 :

Les ions K^+ occupent les sites tétraédriques, donc de coordination 4. Les ions O^{2-} sont de coordination 8.

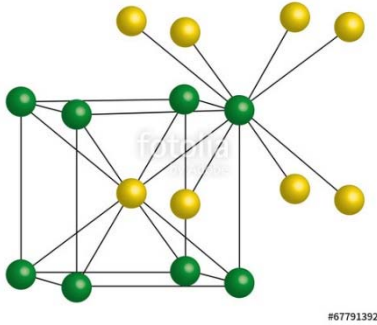
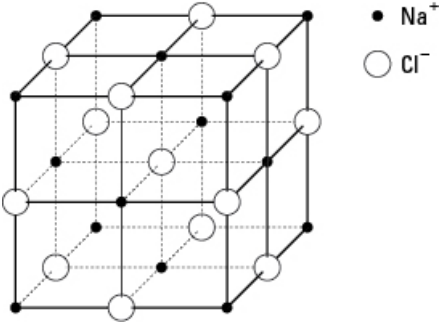
-Appartenance à la maille :

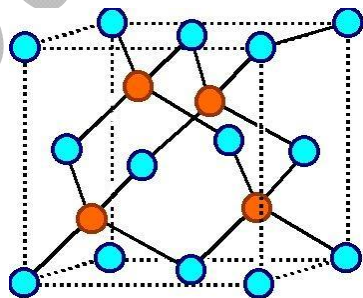
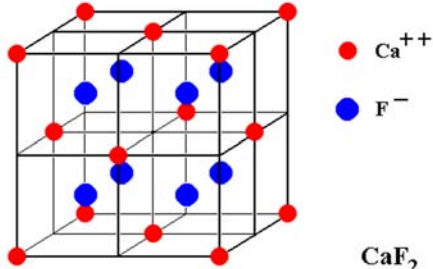
$$Z(K^+) = 8 = \text{tous les sites}[T]$$

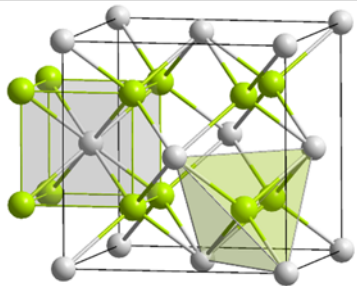
$$\text{et } Z(O^{2-}) = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$$

Donc on 4 motifs de K_2O par maille.

Récapitulation Les Cristaux Ioniques

	CsCl type MX	NaCl type MX
Description	Les ions Cl^- constituent un réseau P (cubique simple) et l'ion Cs^+ se trouve au centre de la maille.	Les ions Cl^- constituent un réseau F (CFC) et les ions Na^+ se trouvent au milieu des arêtes et au centre de la maille.
coordination (n/n')	8/8 : Chaque Cs^+ est entouré de 8 Cl^- et chaque Cl^- est entouré de 8 Cs^+ .	6/6 : Chaque Na^+ est entouré de 6 Cl^- et chaque Cl^- est entouré de 6 Na^+ .
Multiplicité (Z)	$Z(\text{Cs}^+) = 1$ $Z(\text{Cl}^-) = 8(1/8) = 1$ $\Rightarrow 1$ unité formulaire CsCl/maille	$Z(\text{Na}^+) = 1 + 12(1/4) = 4$ $Z(\text{Cl}^-) = 8(1/8) + 6(1/2) = 4$ $\Rightarrow 4$ unités formulaires NaCl/maille
Coordonnées Réduites	$\text{Cl}^- : (0,0,0)$ $\text{Cs}^+ : (1/2, 1/2, 1/2)$	$\text{Cl}^- : (0,0,0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2)$ $\text{Na}^+ : (1/2, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 0); (0, 1/2, 0); (0, 0, 1/2)$
Condition de stabilité	$\begin{cases} (r_+ + r_-) = a\sqrt{3}/2 & (1) \\ 2r_- \leq a & (2) \end{cases}$	$\begin{cases} (r_+ + r_-) = a/2 & (1) \\ 4r_- \leq a\sqrt{2} & (2) \end{cases}$
$x = r_+/r_-$	$0,732 \leq x \leq 1$	$0,414 \leq x \leq 0,732$
Compacité	$C = 1 \cdot (4/3) \cdot \pi [r_+^3 + r_-^3] / a^3$	$C = 4 \cdot (4/3) \cdot \pi [r_+^3 + r_-^3] / a^3$
Masse Vol.	$\rho = 1 \cdot M(\text{CsCl}) / N_A \cdot a^3$	$\rho = 4 \cdot M(\text{NaCl}) / N_A \cdot a^3$
Exemples	CsCl, CsI, TlCl, TlBr	LiF, NaF, NaBr, NaI, KCl
Maille élémentaire		

	ZnS (blende) type MX	CaF₂ (Fluorine) type MX₂
Description	Les ions S ²⁻ constituent un réseau F (CFC) et les ions Zn ²⁺ occupent la moitié des sites [T].	Les ions Ca ²⁺ constituent un réseau F (CFC) et les ions F ⁻ occupent les 8 sites [T].
coordination (n/n')	4/4 : Chaque Zn ²⁺ (ou S ²⁻) est entouré de 4 S ²⁻ (ou 4 Zn ²⁺).	8/4 : Cation/Anion 8 : Chaque Ca ²⁺ est entouré de 8 F ⁻ 4 : Chaque F ⁻ est entouré de 4 Ca ²⁺ .
Multiplicité (Z)	Z(Zn ²⁺) = 4 Z(S ²⁻) = 8(1/8) + 6(1/2) = 4 ⇒ 4 unités formulaires ZnS/maille	Z(Ca ²⁺) = 8(1/8) + 6(1/2) = 4 Z(F ⁻) = 8 ⇒ 4 unités formulaires CaF ₂ /maille
Coordonnées Réduites	S ²⁻ : (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2) Zn ²⁺ : (3/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 1/4); (1/4, 1/4, 3/4); (1/4, 3/4, 1/4)	Ca ²⁺ : (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2) F ⁻ : (1/4, 1/4, 1/4); (3/4, 3/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 1/4); (3/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 3/4); (1/4, 1/4, 3/4); (1/4, 3/4, 1/4).
Condition de stabilité	$\begin{cases} (r_+ + r_-) = a\sqrt{3}/4 & (1) \\ 4r_- \leq a\sqrt{2} & (2) \end{cases}$	-
x = r+/r-	0,225 ≤ x ≤ 0,414	-
Compacité	$C = 4 \cdot (4/3) \cdot \pi [r_+^3 + r_-^3] / a^3$	$C = 4 \cdot (4/3) \cdot \pi [r_+^3 + 2r_-^3] / a^3$
Masse Vol.	$\rho = 4 \cdot M(\text{ZnS}) / N_A \cdot a^3$	$\rho = 4 \cdot M(\text{CaF}_2) / N_A \cdot a^3$
Exemples	ZnO, ZnS, CdS, CuCl, CuBr	SrF ₂ , BaF ₂ , SrCl ₂ , SnF ₂ , PbF ₂ , CeO ₂
Maille élémentaire		

	K₂O (Anti-fluorine)
Description	Les ions O ²⁻ constituent un réseau F (CFC) et les ions K ⁺ occupent les 8 sites [T].
coordination (n/n)	4/8 : Cation/Anion 4 : Chaque K ⁺ est entouré de 4 O ²⁻ 8 : Chaque O ²⁻ est entouré de 8 K ⁺ .
Multiplicité (Z)	$Z(O^{2-}) = 8(1/8) + 6(1/2) = 4$ $Z(K^+) = 8$ $\Rightarrow 4$ unités formulaires K ₂ O/maille
Coordonnées Réduites	O ²⁻ : (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2) K ⁺ : (1/4, 1/4, 1/4); (3/4, 3/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 1/4); (3/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 3/4); (1/4, 1/4, 3/4); (1/4, 3/4, 1/4)
Compacité	$C = 4 \cdot (4/3) \cdot \pi [2r_+^3 + r_-^3] / a^3$
Masse Vol.	$\rho = 4 \cdot M(K_2O) / N_A \cdot a^3$
Exemples	Na ₂ O, Cu ₂ S, Cu ₂ Se
Maille élémentaire	

Chapitre 4 : Les Cristaux Covalents

I. Introduction

Les cristaux covalents sont des cristaux macromoléculaires dans lesquels les nœuds sont occupés par des atomes ou groupements d'atomes. On peut distinguer deux types de cristaux covalents suivant la nature de l'édifice :

- Structures tridimensionnelles que l'on peut considérer comme une macromolécule se développant dans les trois directions de l'espace.
- Structures en feuillets dans lesquelles on peut grouper les atomes en plans.

Le carbone (C) est un bon exemple.

II. Structure de type diamant

Le diamant présente une maille cubique à faces centrées (CFC), avec la moitié des sites Tétraédrique occupée de façon alternée : occupation d'un site [T] sur deux (Figure 1). Cette structure est analogue à celle de la blende (ZnS).

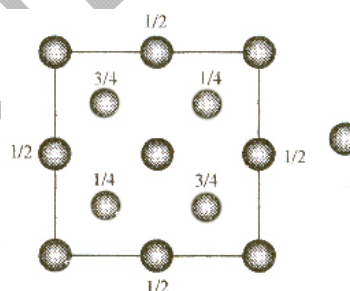
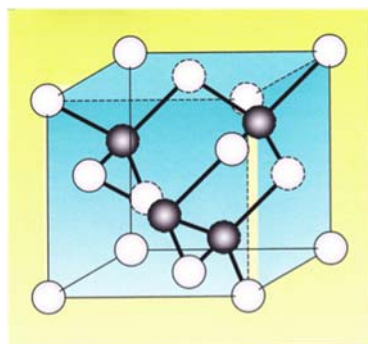


Figure 1

- $a = b = c = 3,55 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Condition de contact : les atomes de carbone sont tangents suivant la grande diagonale : $2R = a \sqrt{3}/4$
- Nombre d'atome par maille : $Z = 8(1/8) + 6(1/2) + 4 = 8$ atomes de C/maille.
- Coordonnées réduites (8) : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$.
- Coordinence : $N_c = 4$, Chaque atome de carbone possède un environnement tétraédrique : $\text{C}\hat{\text{C}}\text{C} = 109^\circ 47'$ et $d(\text{C}-\text{C}) = 2R = a \sqrt{3}/4 = 1,54 \text{ \AA}$ (liaison σ).
- Compacité : $C = Z (4/3) \Pi R^3 / V_{\text{maille}} = 0,34$.

II. Structure de type graphite

La variété graphite du carbone cristallise dans une structure lamellaire, constitué par des feuillets régulièrement espacés et décalés (Figures 2 - 4). Les couches d'atomes de carbones forment un réseau hexagonal régulier.

Le carbone graphite donne une structure en feuillets. Les atomes de C, de type trigonal, forment une structure hexagonale, plane et régulière. Dans ce plan, les atomes voisins sont équidistants de $1,42 \text{ \AA}$ (longueur de la liaison C-C) et les plans sont parallèles et distants de $3,35 \text{ \AA}$ (distance entre 2 feuillets) (Figure 2). On passe d'un plan A à un plan voisin B en faisant subir au plan A une translation de $1,42 \text{ \AA}$ suivant un côté de l'hexagone, de sorte que les plans se succèdent dans l'ordre (AB, AB, AB) ; ce qui est caractéristique du système hexagonal. On constate que ces feuillets, parallèles, sont constitués par des macromolécules (le carbone constituant des hexagones réguliers). Les plans peuvent glisser les uns par rapport aux autres ce qui explique les propriétés lubrifiantes du graphite (huiles graphitiques).

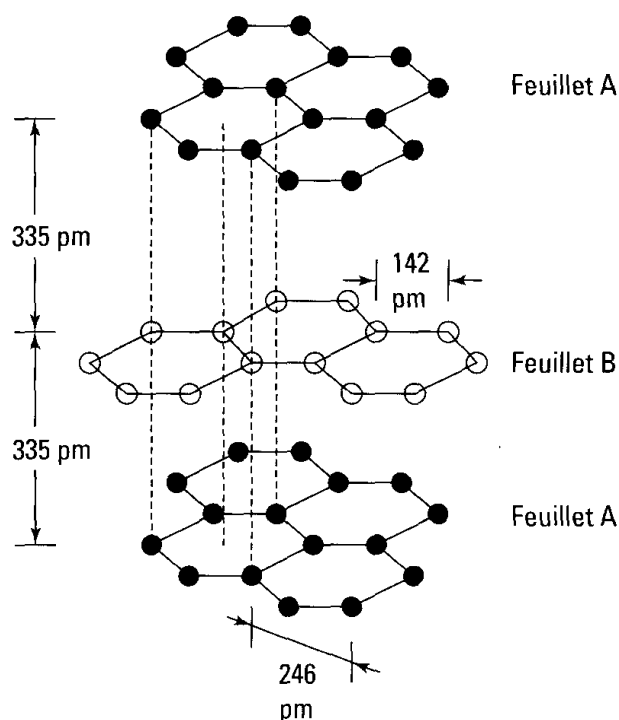
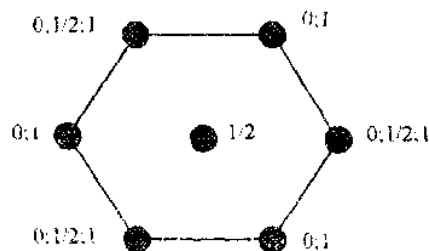
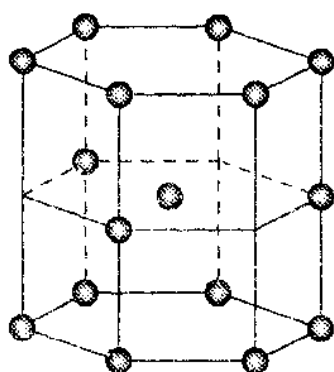


Figure 2

1^{er} description :



2^{ème} description :

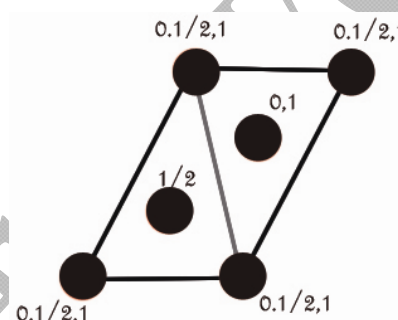
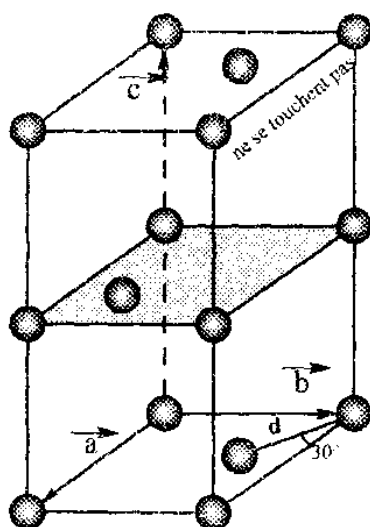


Figure 3

2^{ème} description : ► $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$;

$a = b = 2 d \cos(30^\circ) = 2,46 \text{ \AA}$; $c = 6,7 \text{ \AA}$ et d (la plus courte distance) $= 2R$.

$\Rightarrow (c/a) = 2,72 > 1,63$: Structure non compacte.

► Longueur de la liaison C-C : $d_{C-C} = a \sqrt{3}/3 = 2R = 1,42 \text{ \AA}$

► Nombre d'atome par maille : $Z = 8(1/8) + 4(1/4) + 2(1/2) + 1 = 4$ atomes de C/maille.

► Coordonnées réduites (4) : $(0, 0, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(2/3, 1/3, 1/2)$; $(1/3, 2/3, 0)$.

2^{ème} possibilité : $(0, 0, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(1/3, 2/3, 1/2)$; $(2/3, 1/3, 0)$.

► Coordinence : $N_c = 3$, Chaque atome de carbone a 3 voisins.

► Compacité : $C = Z (4/3) \Pi R^3 / V_{\text{maille}} = 0,19$; avec $V_{\text{maille}} = a^2 c \sin(120^\circ)$.

► Masse volumique : $\rho = Z M / N V_{\text{maille}} = 2,27 \text{ g/cm}^3$.

III. Comparaison des propriétés macroscopiques des deux variétés cristallines du Carbone

La structure du Carbone diamant comparée à celle du graphite possède une très grande dureté, densité élevée ($d = 3,51$) et un point de fusion élevé ($T_f = 3547^\circ\text{C}$). Les éléments cristallisent dans cette structure sont les éléments du groupe 14 : Silicium, Germanium et l'Etain α . La cohésion dans le cristal du diamant est assurée par une liaison covalente (type sigma σ). Dans le Carbone graphite, les électrons non hybridés forment une orbitales moléculaire délocalisée sur l'ensemble du feuillet. Elle confère au graphite une conduction électrique importante dans le plan du feuillet. La conduction dans une direction perpendiculaire aux feuillets est très faible. La structure lamellaire du graphite explique sa faible masse volumique, sa faible dureté, son clivage facile et ses propriétés lubrifiantes. La cohésion entre les atomes de carbone graphite est assurée par des liaisons covalentes (type sigma σ) alors que la cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals. Le graphite est la variété allotropique stable du carbone dans les conditions standard à 298K. Par chauffage (vers 2000 K) et sous forte pression (1500 bars), le graphite se transforme en diamant industriel.

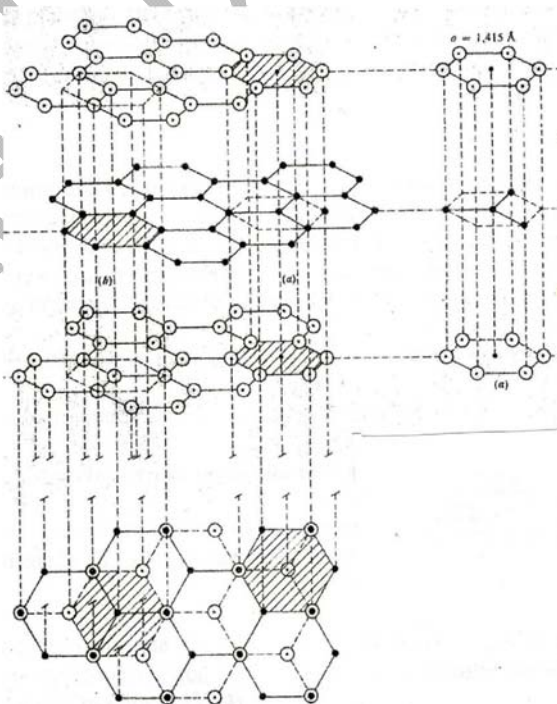
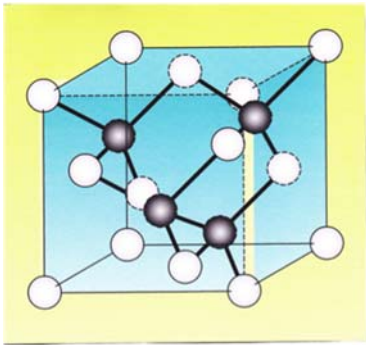
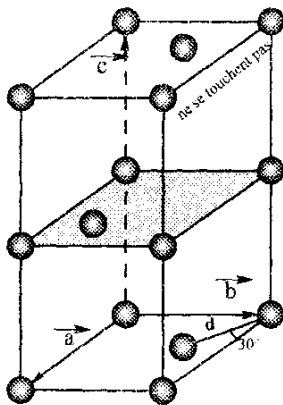


Figure 4

Récapitulation

	C (Diamant)	C (Graphite)
Maille élémentaire		
Structure	Le diamant présente une maille cubique à faces centrées, avec la moitié des sites Tétraédrique occupée de façon alternée : occupation d'un site [T] sur deux.	La variété graphite du carbone cristallise dans une structure lamellaire, constitué par des feuillets régulièrement espacés et décalés. Les couches d'atomes de carbones forment un réseau hexagonal régulier.
Paramètres de la maille	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c = 3,55 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$; $a = b = 2 d \cos(30^\circ) = 2,46 \text{ \AA}$; $c = 6,7 \text{ \AA}$ d (la plus courte distance) = $2R$
Condition de contact	les atomes de carbone sont tangents suivant la grande diagonale : $d(\text{C-C}) = 2R = a \sqrt{3}/4 = 1,54 \text{ \AA}$	Longueur de la liaison C-C : $d_{\text{C-C}} = a \sqrt{3}/3 = 2R = 1,42 \text{ \AA}$
Coordinance	$N_c = 4$, Chaque atome de carbone possède un environnement tétraédrique : $\text{C}\hat{\text{C}}\text{C} = 109^\circ 47'$	$N_c = 3$, Chaque atome de carbone a 3 voisins.
Volume de la maille	a^3	$V_{\text{maille}} = a^2 c \sin(120^\circ)$
Multiplicité (Z)	$Z = 8(1/8) + 6(1/2) + 4 = 8$ atomes de C/maille.	$Z = 8(1/8) + 4(1/4) + 2(1/2) + 1 = 4$ atomes de C/maille.
Compacité	$C = Z (4/3) \Pi R^3 / V_{\text{maille}} = 0,34$	$C = Z (4/3) \Pi R^3 / V_{\text{maille}} = 0,19$
Masse volumique	$\rho = Z M / N_A V_{\text{maille}}$	$\rho = Z M / N_A V_{\text{maille}} = 2,27 \text{ g/cm}^3$
Coordonnées Réduites = Z	$(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$.	$(0, 0, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(2/3, 1/3, 1/2)$; $(1/3, 2/3, 0)$.
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	3547	3652

Chapitre 5 : Diagrammes Unaires

Rappels : Le Potentiel Chimique

I. Expressions de la composition d'un système

1. Corps pur

*Concentration molaire : $C = n/V$ *Masse volumique : $\rho = m/V$

Grandeur molaire : $X^* = X/n$ (notation pour les corps purs)

Exemple : $V^* = V/n$. Volume molaire de l'eau liquide : $V^* = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

2. Cas des mélanges

*Fraction molaire : $X_i = n_i/n_t$ avec : $0 \leq X_i \leq 1$ et $\sum X_i = 1$.

*Fraction massique : $W_i = m_i/m_t$ avec : $0 \leq W_i \leq 1$ et $\sum W_i = 1$.

*Pression partielle : $P_i = X_i P_t = n_i RT/V$ avec $P_t = \sum P_i = n_t RT/V$.

3. Cas des solutions

*Concentration molaire (C) ou molarité (M) : $C = n/V$

II. Enthalpie libre G

1. Variation élémentaire

Soit un système thermodynamique à la température T, d'enthalpie H, d'énergie interne U et d'entropie S, son enthalpie libre est : $G = H - TS$

$$dG = dH - SdT - TdS \text{ or } dH = dU + d(PV) = -P_e dV + \delta Q + PdV + VdP$$

$$\text{et } dS = \delta S_e + \delta S_i \text{ avec } \delta Q = T \delta S_e \text{ d'où : } dG = VdP - SdT - T\delta S_i$$

2. Relation de Maxwell

$$\text{Transformation réversible : } dG = VdP - SdT$$

$$G = f(T, P) ; dG = VdP - SdT = (\partial G / \partial P)_T dP + (\partial G / \partial T)_P dT \text{ d'où :}$$

$$V = (\partial G / \partial P)_T \text{ et } S = -(\partial G / \partial T)_P$$

3. Relation de Gibbs Helmholtz

• Variation de $G = f(T)$ à P constante : $G = H - TS$

$$H = G + TS = G - T (\partial G / \partial T)_P \text{ On divise par } T^2$$

$$H/T^2 = G/T^2 - (1/T) (\partial G / \partial T)_P = -\partial(G/T)_P / \partial T$$

$$-H/T^2 = \partial(G/T)_P / \partial T : \text{Relation de Gibbs - Helmholtz}$$

• Variation de $G = f(P)$ à T constante : $dG = VdP$

Exemple : Système d'un gaz parfait

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP = \int_{P_1}^{P_2} n RT dP/P = n RT \ln (P_2/P_1)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT \ln (P_2/P_1)$$

Si $P_1 = 1\text{bar}$ et $P_2 = P$ alors $\Delta G = G_2 - G_1 = G - G^\circ = n RT \ln (P_2/P_1) = n RT \ln P$

$$G = G^\circ + n RT \ln P \quad (P \text{ en Bar, } G \text{ en J (} G : \text{ grandeur extensive)})$$

$$G/n = G^\circ/n + RT \ln P = \mu \text{ avec } \mu : \text{ potentiel chimique.}$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln P \quad (P \text{ en Bar, } \mu \text{ en J/mol, } \mu : \text{ grandeur intensive})$$

III. Notion de potentiel chimique

1. Définition

Considérons un système formé des constituants $B_1, B_2, \dots, B_n$ à la température T et sous une pression P . Soit respectivement $n_1, n_2, \dots, n_n$, les quantités des constituants $B_1, B_2, \dots, B_n$. L'enthalpie libre (G) est une fonction de $T, P, n_1, n_2, \dots, n_n$:

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$$

Sa différentielle s'écrit :

$$dG = (\partial G / \partial P)_{T, n_i} dP + (\partial G / \partial T)_{P, n_i} dT + \sum (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j \neq i} dn_i$$

$$dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

Définition : Le potentiel chimique (μ_i) du constituant B_i dans un mélange est la dérivée partielle de G par rapport à la quantité de matière de B_i , toutes les autres variables étant bloquées : $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j \neq i}$

Remarque

$\sum \mu_i dn_i$: Ce terme supplémentaire traduit l'évolution élémentaire de la fonction G par suite de la modification du système. Cette modification peut résulter d'un transfert de matière ou de l'existence d'une **réaction chimique** au sein du système.

2. Grandeurs molaires partielles

Pour toutes grandeurs extensives (Y), la grandeur molaire partielle relative au constituant B_i du système, notée $Y_{m,i}$ est égale à la dérivée de Y par rapport à n_i , les variables P, T et n_j ($j \neq i$) étant bloquées : $Y_{m,i} = (\partial Y / \partial n_i)_{P, T, n_j \neq i}$

*Conséquence l'identité d'Euler : $Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n) = \sum n_i Y_{m,i}$

3. Relation entre enthalpie libre (G) et potentiel chimique (μ_i)

$$\text{On a : } \mu_i = (\partial G / \partial n_i) = G_{m,i} \text{ d'où : } G = \sum n_i G_{m,i} = \sum n_i \mu_i$$

4. Relation de Gibbs - Duhem

On a : $G = \sum n_i \mu_i$ d'où : $dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$

Par identification : $\sum n_i d\mu_i = VdP - SdT$: **Relation de Gibbs - Duhem**

*Pour une transformation à T et P constantes, la relation de Gibbs - Duhem s'écrit :

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

5. Variation de potentiel chimique avec la température

$(\partial\mu_i/\partial T)_P = -S_{m,i}$ avec $S_{m,i} = (\partial S/\partial n_i)_P$: l'entropie molaire partielle du constituant B_i

6. Variation de potentiel chimique avec la pression

$(\partial\mu_i/\partial P)_T = V_{m,i}$ avec $V_{m,i} = (\partial V/\partial n_i)_T$: volume molaire partiel du constituant B_i

7. Potentiel chimique d'un corps pur

$\mu = f(T \text{ et } P)$: $d\mu = (\partial \mu_{\text{pur}}/\partial T) dT + (\partial \mu_{\text{pur}}/\partial P) dP$

$$d\mu = -S_m^* dT + V_m^* dP$$

S_m^* et V_m^* : l'entropie molaire et le volume molaire d'un corps pur (*).

8. Expressions du potentiel chimique**8. 1. Potentiel chimique d'un gaz parfait**

*Pour une mole (T = cte) : $d\mu = VdP$ or $V=RT/P$ d'où $d\mu = RTdP/P$

$$\mu(T, P) - \mu^\circ(T) = RT \ln(P/P^\circ) \Rightarrow \mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln P$$

Où $\mu^\circ(T)$: potentiel chimique standard ($P^\circ = 1 \text{ Bar}$, quel que soit T) et P en Bar.

8. 2. Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange gazeux (μ_i)

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

or $P_i = X_i P$ d'où : $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P/P^\circ) + RT \ln X_i$

$$\mu_i(T, P, X_i) = \mu_i'(T, P) + RT \ln X_i$$

Où μ_i' : représente le potentiel chimique du constituant B_i à la température T et sous la pression P.

8. 3. Potentiel chimique d'un liquide ou solide pur

$$d\mu = V_m^* dP \Rightarrow \mu_i(T, P) - \mu_i^\circ(T) = V_m^*(P - P^\circ)$$

Si on néglige la variation de la pression alors : $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T)$

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

a_i : L'activité d'un corps pur condensé (Liquide ou Solide) = 1

8. 4. Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange solide ou liquide

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

8. 5. Potentiel chimique d'un soluté dans une solution diluée (solvant + soluté)

α) Le solvant : $a_1 = 1$: $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1 = \mu_1^\circ$

β) Les solutés : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (C_i / C^\circ) = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ Avec :

C° : concentration standard = $[C^\circ] = \text{une mol/L}$

a_i : activité chimique du constituant B_i dans le système considéré.

μ_i° : potentiel chimique standard ($P^\circ = 1 \text{ Bar}$, quel que soit la température T) dans les conditions particulières selon l'état physique du constituant.

8. 6. L'activité chimique (a_i)

* L'activité chimique (grandeur non dimensionnée) est une fonction de toutes les variables de Gibbs : $a_i = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$

* Dans l'hypothèse où le système est idéal : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ) = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

* Si le système est réel, alors : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (\gamma_i P_i/P^\circ) = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

Avec : $a_i = P_i/P^\circ$ (système idéal) et $a_i = \gamma_i P_i / P$ (système réel) et γ_i : coefficient d'activité du constituant B_i (système réel).

Remarque : Il y a deux types de mélange :

1) Mélange idéal : Les interactions hétérogènes entre ces différents constituants sont de mêmes ordre de grandeur que les interactions homogènes : $I_{A-B} \sim I_{A-A}$ ou I_{B-B}

Dans ce cas : $V_{A+B} = V_A + V_B$ donc $\Delta_{\text{mél}}V = V_{A+B} - V_A - V_B = 0$ et $H_{A+B} = H_A + H_B$ d'où : $\Delta_{\text{mél}}H = 0$.

Loi de Raoult (système idéal) : $P_i = X_i (L) P_i^*$

Avec : P_i : Pression partielle du constituant i , dans la phase vapeur, en équilibre avec un mélange liquide idéal.

$X_i (L)$: fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

P_i^* : tension de vapeur du constituant i (ou pression de vapeur saturante).

Définition (P_i^*) : Dans un système fermé, la quantité de vapeur obtenue à partir d'un liquide par vaporisation est une constante (P_i^*) à une température donnée.

2. Mélange réel : toutes les grandeurs molaires partielles sont différentes des grandeurs molaires partielles des corps purs : $I_{A-B} \neq I_{A-A}$ ou I_{B-B} .

Dans ce cas : $\Delta_{\text{mél}}V \neq 0$ et $\Delta_{\text{mél}}H \neq 0$

Loi de Henry des solutions réelles diluées (Système réel)

*Dans une solution réelle, le solvant se comporte en général de façon idéale dans un large domaine ; en revanche, le soluté ne rejoint l'idéalité que dans une situation limite, celle des très faibles concentrations.

*Pour une solution diluée, le solvant obéit à la loi de Raoult alors que le soluté n'obéit pas à cette loi mais à la loi de Henry :

$$P_i = X_i(L) k_i \quad \text{avec } k_i : \text{constante d'Henry}$$

8. 7. Conclusion

*De manière générale, le potentiel chimique d'un constituant B_i appartenant à un système chimique ($B_1, B_2, \dots, B_n$) s'écrit :

$$\mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$$

Etat	Système idéal	Système réel
Gaz	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (\gamma_i P_i/P^\circ)$
Phase condensée pure (L ou S)	$\mu_i = \mu_i^\circ$	$\mu_i = \mu_i^\circ$
Phase condensée (ou mélange)	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln X_i$	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (\gamma_i X_i)$
Solution diluée	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (C_i / C^\circ)$	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (\gamma_i C_i / C^\circ)$

Chapitre 5 : Diagrammes Unaires

I. Diagrammes de phases

1. Introduction

Un diagramme de phases représente les états sous lesquels on retrouve les constituants dans les différents domaines de température et de pression.

Les objectifs de ce chapitre sont de comprendre la construction des diagrammes de phase (Unaires ou Binaires) et de retenir les différents types de diagrammes de phases possibles.

Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système (d'alliage comme exemple). Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres.

Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes :

- La température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des systèmes et,
- La pression.

Plusieurs types de transformations peuvent être retrouvées dans les diagrammes de phases :

- L'étude des transformations liquide-solide donne les diagrammes de solidification.
- L'étude des transformations liquide-liquide.
- L'étude des transformations solide-solide permet de prédire les propriétés d'un alliage après traitement thermique.

2. Variance d'un système en équilibre

On appelle **variance** (noté **F** ou **V**) d'un système chimique, le **nombre de paramètres intensifs indépendants** qu'il convient a priori de se fixer, pour atteindre, et définir (décrire) totalement, l'état d'équilibre du système, à partir d'un état initial quelconque. Ces **paramètres** sont généralement choisis parmi la **pression**, la **température**, les **fractions molaires** ou les **concentrations des espèces chimiques** dans chacune des phases. La variance est donc bien le nombre de degrés de liberté (**L**)

du système lorsqu'aucune contrainte n'est imposée au système. La variance est le **nombre maximal de degrés de liberté** du système. Le nombre de degrés de liberté réel L est inférieur ou égal à la variance F ($L \leq F$). Ainsi : $L = F - f$

Avec : f est le **nombre de ces restrictions ou contraintes** (T ou P) et

$$F = c - k - r + p - \varphi$$

c : nombre total de constituants chimiques du système.

k : nombre d'équilibres chimiques linéairement indépendants.

r : nombre de relations imposées entre des facteurs d'équilibre de composition (ou nombre de relations imposées entre les paramètres intensifs).

p : nombre de paramètres physiques d'équilibre (T et P) $\Rightarrow p = 2$.

φ : Nombre de phases.

$$\Rightarrow F = c + 2 - k - r - \varphi$$

Dans le domaine de stabilité d'une phase (solide, liquide, gaz) d'un corps pur (Diagrammes Unaires), un opérateur peut faire varier la température et la pression indépendamment l'une de l'autre et la phase reste stable. Lors d'un changement de phase, où deux phases sont en équilibre, un opérateur peut choisir la température ou la pression et l'autre paramètre est subi : l'opérateur ne peut pas modifier la pression indépendamment de la température, sous peine de se retrouver dans un domaine où seule l'une des phases est présente, donc hors équilibre. Enfin, le point triple d'un corps pur ne laisse aucun degré de liberté car il n'existe qu'à une seule température et une seule pression : l'opérateur ne peut modifier aucun de ces deux paramètres. Ainsi, pour les Diagrammes Unaires : $L = F$.

Remarques

R1 : Un système gazeux ne forme qu'une seule phase.

Exemple : n phases gazeux $\Rightarrow \varphi = 1$.

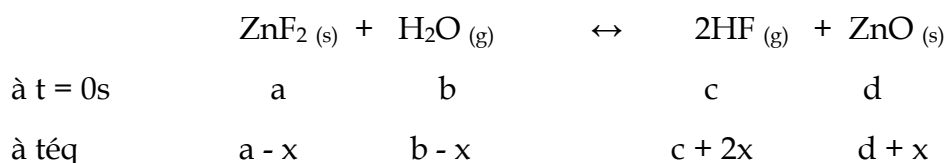
R2 : Tout corps condensé pur (solide ou liquide) constitue une seule phase.

Exemple : n phases corps condensées $\Rightarrow \varphi = n$.

R3 : Pour un mélange de solides ou de liquides, il convient de s'interroger sur leur miscibilité pour déterminer le nombre de phases présentes.

Exemple 1 : deux phases non miscibles : huile + eau $\Rightarrow \varphi = 2$.

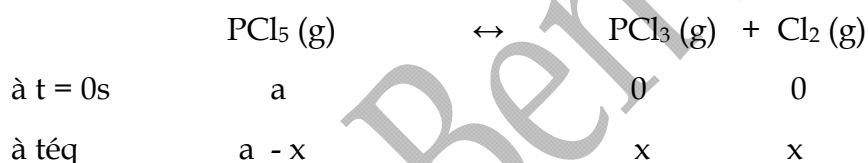
Exemple 2 : deux phases miscibles : alcool + eau $\Rightarrow \varphi = 1$.

Exemples :**Exemple 1 :** Calculer la variance de l'équilibre suivant :

$F = 4 + 2 - 1 - 0 - 3 = 2$: Cela signifie qu'il faut fixer 2 facteurs d'équilibres indépendants (parmi : P , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{HF} , T) pour que l'état du système soit complètement défini.

Exemple 2 : Calculer la variance de l'équilibre suivant :

$F = 3 + 2 - 1 - 0 - 1 = 3$: Cela signifie qu'il faut fixer 3 facteurs d'équilibres indépendants (parmi : P , P_{PCl_3} , P_{PCl_5} , P_{Cl_2} , T) pour que l'état du système soit complètement défini.



à l'équilibre on a : $P(\text{PCl}_3)_{\text{éq}} = P(\text{Cl}_2)_{\text{éq}}$ donc $r = 1 \Rightarrow F = 3 + 2 - 1 - 1 - 1 = 2$

II. Corps pur en équilibre sous plusieurs phases**1. Condition d'équilibre**

Lorsqu'un corps pur est en équilibre et sous plusieurs phases (α , β , ...) tous ses potentiels chimiques sont égaux : $\mu(\alpha) = \mu(\beta) = \dots$

2. Relation de Clapeyron

Lorsqu'un corps pur en équilibre sous 2 phases (1) et (2) alors $\mu_1 = \mu_2$

Exemple : eau (liq) $\leftrightarrow$ eau (vap)

$$\Rightarrow \mu_{\text{eau}}(\text{liq}) = \mu_{\text{eau}}(\text{vap})$$

$$\text{A l'équilibre : } d\mu_1 = d\mu_2 \text{ d'où : } V_{m1}^* dP - S_{m1}^* dT = V_{m2}^* dP - S_{m2}^* dT$$

$$(V_{m2}^* - V_{m1}^*) dP = (S_{m2}^* - S_{m1}^*) dT \quad \text{or : } S_{m2}^* - S_{m1}^* = \Delta S_m^* = \Delta H_m^* / T \text{ d'où :}$$

$$\Delta V_m^* dP = \Delta S_m^* dT = \Delta H_m^* dT / T$$

$$dP/dT = \Delta H_m^* / T \Delta V_m^* : \text{Relation de Clapeyron}$$

Avec,

ΔH_m^* : Variation d'enthalpie molaire accompagnant le changement d'état.

ΔV_m^* : Variation de volume molaire au cours du changement d'état.

dP/dT : représente la **pente** de la courbe $P = f(T)$ du changement d'état considéré (Figure 1).

III. Diagramme unaire : diagramme d'un corps pur ($c = 1$)

Un corps pur peut exister sous différents états physiques (gaz, liquide, solide). Le solide peut se présenter sous plusieurs formes allotropiques qui diffèrent par la structure cristalline : on dit que le composé présente un polymorphisme. Le passage d'une forme à une autre est un changement d'état ou transition de phase.

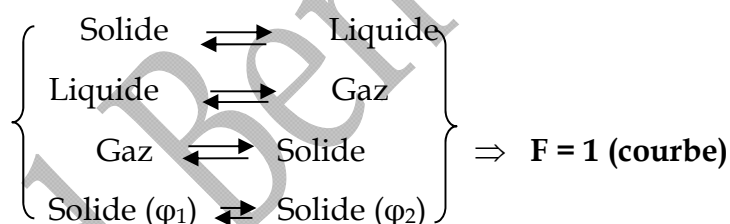
1. Calcul de la variance

$$F = c - k - r + p - \varphi = 1 - 0 - 0 + 2 - \varphi \Rightarrow F = 3 - \varphi$$

Représentation graphique :

- Si $\varphi = 1$ (solide, liquide ou gaz) $\Rightarrow F = 2$ (surface)

- Si $\varphi = 2$



- Si $\varphi = 3$ solide $\rightleftharpoons$ liquide $\Rightarrow F = 0$ (point, appelé point triple)

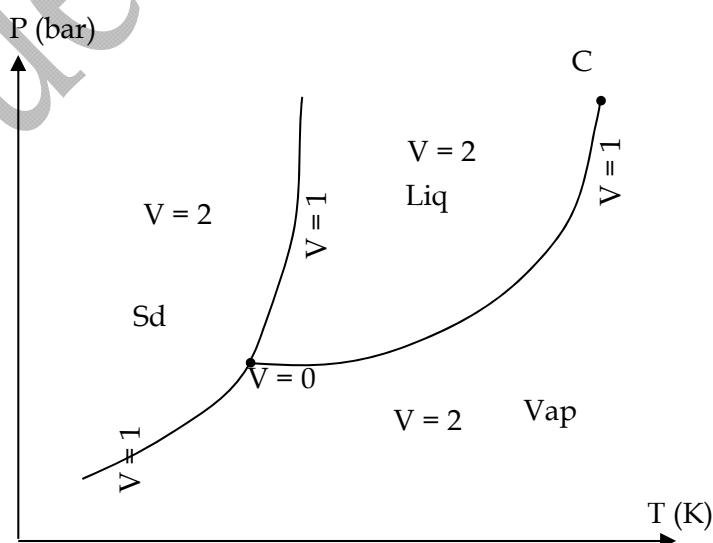


Figure 1 : Diagramme unaire d'un corps pur.

2. Équilibre Liquide - vapeur

Corps pur (liq) $\leftrightarrow$ Corps pur (vap ou g) avec : $\Delta_{\text{vap}}H^* > 0$

$$dP/dT = \Delta H_m^* / T \Delta V_m^* \text{ or } \Delta V_m^* = V_m^*(\text{vap}) - V_m^*(\text{liq}) \approx V_m^*(\text{vap}) = RT/P \text{ d'où :}$$

$$dP/dT = \Delta_{\text{vap}}H_m^* / T \cdot V_m^*(\text{vap}) = \Delta_{\text{vap}}H_m^* P / RT^2 > 0 \Rightarrow dP/dT > 0 : \text{courbe croissante}$$

$$\text{D'où : } dP/P = \Delta_{\text{vap}}H_m^* dT/RT^2 \Rightarrow \ln(P) = - (\Delta_{\text{vap}}H_m^* / R) (1/T) + \text{cte}$$

$$\text{Ou bien : } \log(P) = - (\Delta_{\text{vap}}H_m^* / 2,3R) (1/T) + \text{cte}'$$

Ou par intégration entre deux températures $T^{\circ}_{\text{éb}} (P^{\circ})$ et $T (P^*)$:

$$\ln(P^*/P^{\circ}) = (\Delta_{\text{vap}}H_m^* / R) [1/T^{\circ}_{\text{éb}} - 1/T]$$

$$\text{Ou bien : } \log(P^*/P^{\circ}) = (\Delta_{\text{vap}}H_m^* / 2,3R) [1/T^{\circ}_{\text{éb}} - 1/T]$$

3. Équilibre solide - vapeur

Corps pur (sd) $\leftrightarrow$ Corps pur (vap) avec : $\Delta_{\text{sub}}H^* > 0$

$$dP/dT = \Delta H_m^* / T \Delta V_m^* \text{ or } \Delta V_m^* = V_m^*(\text{vap}) - V_m^*(\text{sd}) \text{ et } V_m^*(\text{vap}) \gg V_m^*(\text{sd})$$

$$\text{d'où : } \Delta V_m^* = V_m^*(\text{vap}) = V_g^* = RT/P \text{ or } \Delta_{\text{sub}}H^* > 0 \text{ d'où : } dP/dT = \Delta_{\text{sub}}H_m^* P / RT^2 > 0$$

$$\Rightarrow dP/dT > 0 : \text{courbe croissante}$$

$$\text{D'où : } dP/P = \Delta_{\text{sub}}H_m^* dT/RT^2 \Rightarrow \ln(P) = - (\Delta_{\text{sub}}H_m^* / R) (1/T) + \text{cte}$$

$$\text{Ou bien : } \log(P) = - (\Delta_{\text{sub}}H_m^* / 2,3R) (1/T) + \text{cte}'$$

Ou par intégration entre deux températures $T^{\circ}_{\text{sub}} (P^{\circ})$ et $T (P^*)$:

$$\ln(P^*/P^{\circ}) = (\Delta_{\text{sub}}H_m^* / R) [1/T^{\circ}_{\text{sub}} - 1/T] \text{ Ou : } \log(P^*/P^{\circ}) = (\Delta_{\text{sub}}H_m^* / 2,3R) [1/T^{\circ}_{\text{sub}} - 1/T]$$

Remarques

R1 : Au point triple (T), il existe 3 phases : liquide + vapeur + solide.

R2 : Il en résulte les équations des courbes TA (de **sublimation**) et TC (d'**ébullition**) de la Figure 2 où C représente le **point critique** au-delà duquel le changement d'état liquide - gaz n'est plus observé. Il est à noter qu'au-delà du point critique (C), il existe un état fluide, intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux, appelé état hypercritique.

4. Équilibre Solide - Liquide

Corps pur (sd) $\leftrightarrow$ Corps pur (liq) avec : $\Delta_{\text{fus}}H^* > 0$

$V_m^*(\text{liq}) > V_m^*(\text{sd})$ d'où : $\Delta V_m^* = V_m^*(\text{liq}) \Rightarrow dP = \Delta_{\text{fus}}H_m^* dT / T \cdot V_m^*(\text{liq})$ d'où :

$$P = [\Delta_{\text{fus}}H^* / V_m^*(\text{liq})] \ln(T) + \text{cte}$$

$\Rightarrow$ Cette fonction $P = f(T)$ est spécifique à la courbe **TB** (de **fusion**) de la Figure 2.

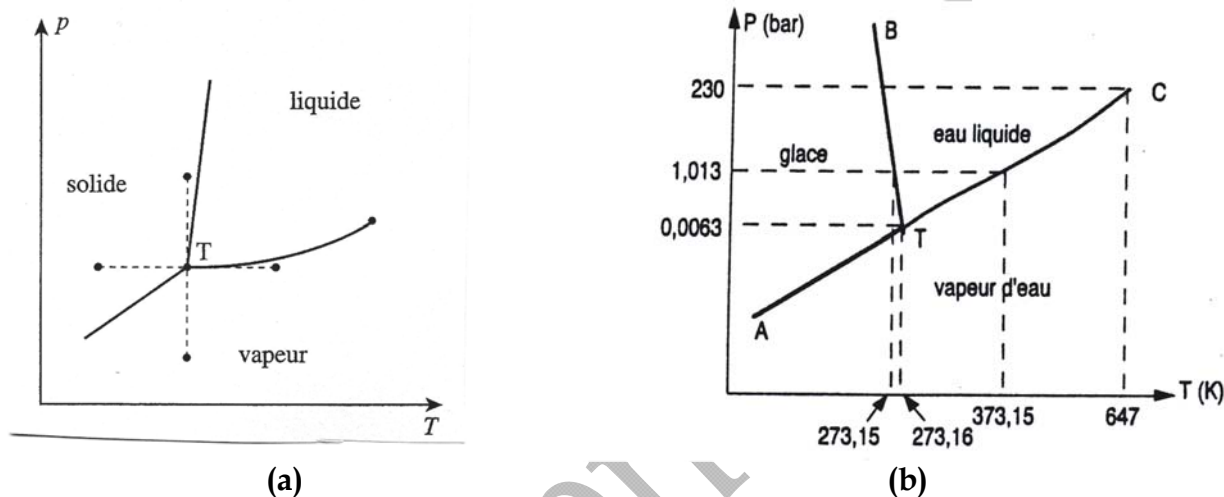


Figure 2 : Diagramme unaire (a) d'état général d'un corps pur, (b) de l'eau.

Remarques

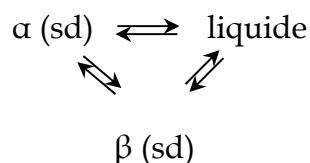
R1. Pour la fusion, le diagramme unaire de l'eau possède une pente (dP/dT) < 0 (Figure 2b), cela est due au fait que $V_{\text{sd}}^* > V_{\text{Liq}}^*$: la glace est moins dense que l'eau.

R2. Pour les autres substances, la pente (dP/dT) > 0 : le solide est plus dense que le liquide (Figure 2a).

5. Allotropie cristalline

L'allotropie cristalline correspond à la possibilité pour un corps pur d'exister sous un ou plusieurs formes solides. Désignons par α et β les deux formes allotropiques à l'état solide. La phase la plus **dense** est celle qui admet une pression plus importante. Dans notre cas : α est plus dense que β .

Au point t_3 :



Application :

54

Récapitulation

A) Rappels Thermodynamique

1) Gaz parfait : $P_i = X_i P_t = n_i RT/V$ avec $P_t = \sum P_i = n_t RT/V$

2) Energie interne U (1^{er} principe de la T-D) : $\Delta U = W + Q = U_f - U_i$

► Transformation élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q = -P_e dV + \delta Q$

► À Volume constant : $\Delta U = \int dU = \int n C_v dT$

3) Enthalpie H : $\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + RT \Delta n_{\text{gaz}}$

► Transformation élémentaire : $dH = dU + d(PV) = \delta Q + VdP$

► À Pression constante : $\Delta H = \int \delta Q = \int n C_p dT$

► Relation de Meyer : $C_p - C_v = R$

4) Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ_T = \sum \nu_{\text{produits}} \Delta_f H^\circ_T (\text{produits}) - \sum \nu_{\text{réactifs}} \Delta_f H^\circ_T (\text{réactifs})$

On applique loi de Hess aussi pour calculer $\Delta_r G^\circ_T$ et $\Delta_r S^\circ_T$

5) Loi de Kirchhoff : $\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT/T$ et $\Delta_r U^\circ(T_2) = \Delta_r U^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT$

6) Entropie S : $\Delta S = S_f - S_i = \Delta_e S + \Delta_i S$

► Transformation élémentaire : $dS = \delta_{\text{ext}} S + \delta_{\text{int}} S = \delta Q/T + \delta_{\text{int}} S$

► Transformation réversible : $\delta_{\text{int}} S = 0$

7) Enthalpie libre G : $\Delta G = G_f - G_i = \Delta H - T \Delta S$

► Transformation élémentaire et sans réaction chimique : $dG = VdP - SdT$

► $\Delta_r G^\circ < 0$: Réaction spontanée dans le sens direct.

► $\Delta_r G^\circ > 0$: Réaction spontanée dans le sens inverse.

► $\Delta_r G^\circ = 0$: état d'équilibre thermodynamique.

8) Relation de Maxwell : $V = (\partial G / \partial P)_T$ et $S = -(\partial G / \partial T)_P$

9) Relation de Gibbs Helmholtz : $\partial(G/T)_P / \partial T = -H/T^2$ Où : $\partial(\mu/T)_P / \partial T = -H_m/T^2$

B) Potentiel Chimique

1) Potentiel chimique : $\mu_i = G_{i,m} = G/n = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j \neq i}$

2) Enthalpie libre : $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$ (pour une réaction chimique)

3) Relation entre G et μ_i : $G = \sum n_i G_{m,i} = \sum n_i \mu_i$

4) Relation de Gibbs - Duhem : $\sum n_i d\mu_i = VdP - SdT$; à T et P ctes : $\sum n_i d\mu_i = 0$

5) Relation entre μ_i et T : $(\partial \mu_i / \partial T)_P = -S_{m,i} = -(\partial S / \partial n_i)_P$

6) Relation entre μ_i et P : $(\partial \mu_i / \partial P)_T = V_{m,i} = (\partial V / \partial n_i)_T$

7) Potentiel chimique d'un constituant B_i : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

Etat / a_i	Système idéal	Système réel
Gaz	P/P°	$\gamma_i P/P^\circ$
Phase condensée pure (L ou S)	1	1
Phase condensée (mélange)	X_i	$\gamma_i X_i$
Solution diluée	C_i/C°	$\gamma_i C_i/C^\circ$

C) Variance : le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il convient a priori de se fixer, pour atteindre, et définir totalement, l'état d'équilibre du système. La variance est le nombre maximal de degrés de liberté (L) du système (avec $L \leq F$).

Ainsi : $L = F - f$ et $F = c + 2 - k - r - \phi$

Avec, f : le nombre de ces restrictions ou contraintes (T ou P).

c : nombre total de constituants chimiques du système.

k : nombre d'équilibres chimiques linéairement indépendants.

r : nombre de relations imposées entre des facteurs d'équilibre de composition (ou nombre de relations imposées entre les paramètres intensifs). ϕ : Nombre de phases

Récapitulation (Diagrammes Unaires)

- **Condition d'équilibre** : Lorsqu'un corps pur est en équilibre et sous plusieurs phases (α, β, δ) tous ses potentiels chimiques sont égaux : $\mu(\alpha) = \mu(\beta) = \mu(\delta)$
- **Relation de Clapeyron** : $(dP/dT) = \Delta H_m^* / T \Delta V_m^*$
- **Diagramme Unaire** : Diagramme d'un corps pur ($c = 1$) : $F = 3 - \phi$

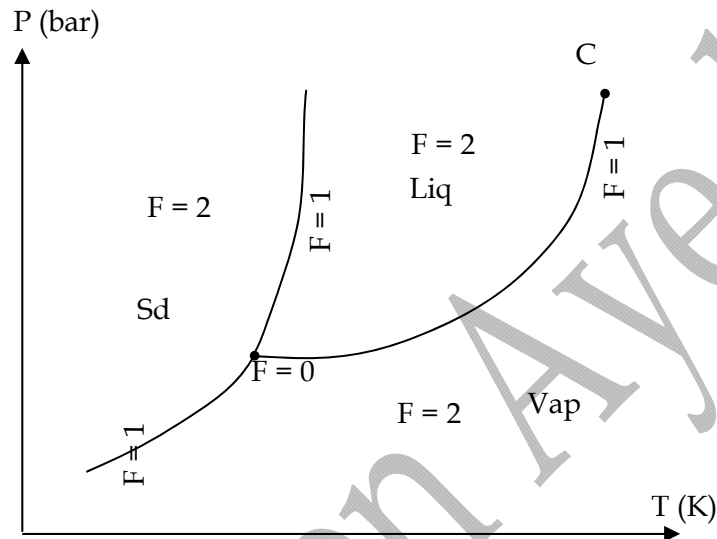


Diagramme unaire d'un corps pur.

1) Équilibre Liquide $\rightarrow$ Vapeur ($V_{m,g}^* \gg V_{m,L}^*$)

$$dP/P = \Delta_{\text{vap}}H_m^* dT/RT^2 \Rightarrow \ln(P) = -(\Delta_{\text{vap}}H_m^*/R)(1/T) + \text{cte}$$

$$\text{Ou bien : } \log(P) = -(\Delta_{\text{vap}}H_m^*/2,3R)(1/T) + \text{cte}'$$

Ou par intégration entre les deux températures $T^{\circ}_{\text{éb}}(P^{\circ})$ et $T(P^*)$:

$$\ln(P^*/P^{\circ}) = (\Delta_{\text{vap}}H_m^*/R) [1/T^{\circ}_{\text{éb}} - 1/T]$$

$$\text{Ou bien : } \log(P^*/P^{\circ}) = (\Delta_{\text{vap}}H_m^*/2,3R) [1/T^{\circ}_{\text{éb}} - 1/T]$$

2) Équilibre Solide $\rightarrow$ Vapeur : ($V_{m,g}^* \gg V_{m,sd}^*$)

$$dP/P = \Delta_{\text{sub}}H_m^* dT/RT^2 \Rightarrow \ln(P) = -(\Delta_{\text{sub}}H_m^*/R)(1/T) + \text{cte}$$

$$\text{Ou bien : } \log(P) = -(\Delta_{\text{sub}}H_m^*/2,3R)(1/T) + \text{cte}'$$

Ou par intégration entre deux températures $T^{\circ}_{\text{sub}}(P^{\circ})$ et $T(P^*)$:

$$\ln(P^*/P^{\circ}) = (\Delta_{\text{sub}}H_m^*/R) [1/T^{\circ}_{\text{sub}} - 1/T] \text{ Ou : } \log(P^*/P^{\circ}) = (\Delta_{\text{sub}}H_m^*/2,3R) [1/T^{\circ}_{\text{sub}} - 1/T]$$

3) Équilibre Solide $\rightarrow$ Liquide : $V_m(\text{liq}) > V_m(\text{sd})$

$$dP = (\Delta_{\text{fus}}H_m^* / V_m(\text{L})) (dT/T) \Rightarrow P - P^{\circ} = (\Delta_{\text{fus}}H_m^* / V_m(\text{liq})) \ln(T/T^{\circ}_{\text{fus}})$$

$$\text{Où bien : } P = [\Delta_{\text{fus}}H^* / V_m(\text{liq})] \ln(T) + \text{cte}$$

Chapitre 6 : Diagrammes Binaires d'Équilibre de Phases Liquide – Vapeur

I. Généralités et définitions

Diagrammes binaires d'équilibre de phases :

C'est l'étude des équilibres de phase des systèmes formés à partir de deux constituants indépendants ($c = 2$), à température ou à pression constante.

Tension de vapeur ou pression de vapeur saturante (P^* ou P^{sat}) :

- Dans un système fermé en équilibre, la quantité de vapeur obtenue à partir d'un liquide par évaporation ou par ébullition est la même et constante (P^* ou P^{sat}) à une température donnée. A l'équilibre des deux phases (Liquide -Vapeur), la pression est dite tension de vapeur ou pression de vapeur saturante : C'est la pression partielle qu'exerce la partie gazeuse sur la surface du liquide.

- Dans le cas d'un corps pur placé dans une enceinte fermée, la pression de vapeur saturante 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).

Gaz parfait : Pression partielle : $P_i = X_i P = n_i RT/V$

Pression totale : $P = \sum P_i = n_t RT/V$

Variance : La variance (F) est le **nombre maximal de degrés de liberté (L)** du système.

Le nombre de degrés de liberté réel L est inférieur ou égal à la variance F ($L \leq F$). Ainsi :

$$L = F - f$$

Avec : f est le **nombre de ces restrictions ou contraintes** (T ou P) et $F = c - k - r + 2 - \phi$

Or : $c = 2$ constituants ; $k = r = 0$: aucun équilibre chimique entre les deux constituants et aucune relation supplémentaire $\Rightarrow F = 4 - \phi$

i) Diagrammes Binaires d'équilibre isotherme ($T = \text{Cte}$) : $f = 1 \Rightarrow L = F - 1 \Rightarrow L = 3 - \phi$.

ii) Diagrammes Binaires d'équilibre isobare ($P = \text{Cte}$) : $f = 1 \Rightarrow L = F - 1 \Rightarrow L = 3 - \phi$.

Vaporisation : C'est la transformation de l'état liquide à l'état vapeur. Elle peut être réalisée par :

- Évaporation ($\forall$ la température) : L'évaporation est un passage progressif de l'état liquide à l'état gazeux (phénomène de surface).
- Ébullition (à une température donnée) : l'ébullition est réalisée à une température d'équilibre entre deux phases.

Fraction molaire :

$X_i = n_i/n_t$ avec : $0 \leq X_i \leq 1$ et $\sum X_i = 1$.

Considérons un mélange (A + B) :

$X_{A\varphi^1}$: fraction molaire de A dans la phase φ_1 .

$X_{B\varphi^1}$: fraction molaire de B dans la phase φ_1 .

$X_{A\varphi^2}$: fraction molaire de A dans la phase φ_2 .

$X_{B\varphi^2}$: fraction molaire de B dans la phase φ_2 .

X_A^m : fraction molaire de A dans le mélange.

On a alors : $X_{A\varphi^1} + X_{B\varphi^1} = 1$; $X_{A\varphi^2} + X_{B\varphi^2} = 1$ et $X_A^m + X_B^m = 1$

$X_{A\varphi^1} = n_{A\varphi^1} / n_{t\varphi^1} = n_{A\varphi^1} / (n_{A\varphi^1} + n_{B\varphi^1})$; de même pour $X_{B\varphi^1}$; $X_{A\varphi^2}$ et $X_{B\varphi^2}$

$X_A^m = n_A^m / n_t^m = (n_{A\varphi^1} + n_{A\varphi^2}) / (n_A^m + n_B^m) = (n_{A\varphi^1} + n_{A\varphi^2}) / (n_{A\varphi^1} + n_{A\varphi^2} + n_{B\varphi^1} + n_{B\varphi^2})$

Fraction massique :

$W_i = m_i/m_t$ avec : $0 \leq W_i \leq 1$ et $\sum W_i = 1$.

Pour un mélange (A + B) :

$W_{A\varphi^1} = m_{A\varphi^1} / (m_{A\varphi^1} + m_{B\varphi^1}) = m_{A\varphi^1} / m_{t\varphi^1}$ et de même pour $W_{B\varphi^1}$; $W_{A\varphi^2}$ et $W_{B\varphi^2}$

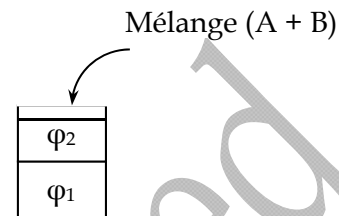
II. Miscibilité totale à l'état liquide

1. Cas d'un mélange liquide idéal

1.1. Définition

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).

Dans un mélange idéal de deux constituants A et B, l'énergie d'interaction (c.à.d. l'énergie des forces coulombiennes ou des liaisons de Van Der Waals) est la même entre les deux particules de A (E_{AA}), entre les deux particules de B (E_{BB}) et entre



les deux particules A et B (E_{BB}) : $E_{AB} = E_{AA} = E_{BB}$ ou $I_{A-B} = I_{A-A} = I_{B-B}$ (Interaction intermoléculaire). Le mélange aura donc lieu sans variation d'énergie d'interaction (ni variation de température ou de volume). Dans un **mélange idéal**, les deux constituants suivent la **loi de Raoult**.

1. 2. Diagramme isotherme : $P = f(\text{composition})$

Soit une solution liquide constituée de A et B en équilibre avec leurs vapeurs, tels que :

P_A^{sat} ou P_A^* : tension de vapeur de A pur (Pression saturante)

P_B^{sat} ou P_B^* : tension de vapeur de B pur (Pression saturante)

X_A^L : fraction molaire de A en phase liquide (ϕ_{liq}), de même pour X_B^L

X_A^V : fraction molaire de A en phase vapeur (ϕ_{vap}), de même pour X_B^V

$T_{\text{eb}(A)}$: température d'ébullition de A pur, de même pour $T_{\text{eb}(B)}$.

1. 2. a) Loi de Raoult

A une température (T) donnée, la pression partielle (P_i) d'un constituant est égale à sa pression de vapeur saturante (P_i^*) à cette température multipliée par sa fraction molaire dans la phase liquide ($X_i(L)$).

La **loi de Raoult** s'énonce ainsi : « Dans une solution idéale, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide »

$$P_i = X_i(L).P_i^*$$

Démonstration :

A et B sont deux composés miscibles en phase liquide ; ils possèdent un comportement supposé idéal pour les deux phases (Vapeur et Liquide).

$$\text{On a : } \mu_A(V) = \mu_A^\circ(V) + RT \ln(P_A/P^\circ)$$

$$\mu_A(L) = \mu_A^\circ(L) + RT \ln(X_A(L))$$

$$\text{à l'équilibre : } \mu_A(V) = \mu_A(L) \Rightarrow \mu_A^\circ(V) + RT \ln(P_A/P^\circ) = \mu_A^\circ(L) + RT \ln(X_A(L))$$

$$\Rightarrow P_A/X_A(L) = P^\circ \exp\{(\mu_A^\circ(L) - \mu_A^\circ(V))/RT\} = P_A^*$$

$$\text{soit : } P_A^* = P^\circ \exp\{(\mu_A^\circ(L) - \mu_A^\circ(V))/RT\}$$

Alors La **loi de Raoult** s'écrit ainsi :

$$P_A = X_A(L).P_A^* = [1 - X_B(L)].P_A^*$$

de même :

$$P_B = X_B(L).P_B^* = [1 - X_A(L)].P_B^*$$

Application : A et B sont deux composés miscibles en phase liquide et ayant un comportement supposé idéal. En phase gazeux, le mélange est considéré comme un gaz parfait. Sachant que la phase gazeuse est en équilibre avec le mélange liquide.

1. Etablir l'expression des pressions partielles P_A de (A) en fonction de la fraction molaire dans la phase liquide $X_B(L)$.
2. Dédire l'expression de la pression partielle de (B) en fonction de $X_B(L)$.
3. Dédire l'expression de la courbe d'ébullition isotherme.
4. Donner l'allure des courbes : $P_A = f(X_B(L))$, $P_B = f(X_B(L))$ et la pression totale : $P = f(X_B(L))$ sachant que : $P_A^* > P_B^*$.

1. 2. b) Construction et indexation du diagramme

► Equation de la courbe d'ébullition : $P = f(X_B^L) = f(X_B)$

$$P = P_A + P_B = X_A^L \cdot P_A^* + X_B^L \cdot P_B^* \quad \text{or} \quad X_A^L = 1 - X_B^L$$

$$= (1 - X_B^L) \cdot P_A^* + X_B^L \cdot P_B^*$$

$$\Rightarrow P = X_B^L \cdot (P_B^* - P_A^*) + P_A^* : (E1) \Rightarrow \text{droite affine (Courbe d'ébullition)} : \text{Figure 1.}$$

$$\text{Si } X_B^L = 0 \rightarrow P = P_A^* > P_B^*$$

$$\text{Si } X_B^L = 1 \rightarrow P = P_B^*$$

► Equation de la courbe d'ébullition : $P = f(X_A^L)$

$$X_B^L = 1 - X_A^L \Rightarrow P = X_A^L \cdot (P_A^* - P_B^*) + P_B^* : (E2) \Rightarrow \text{droite affine.}$$

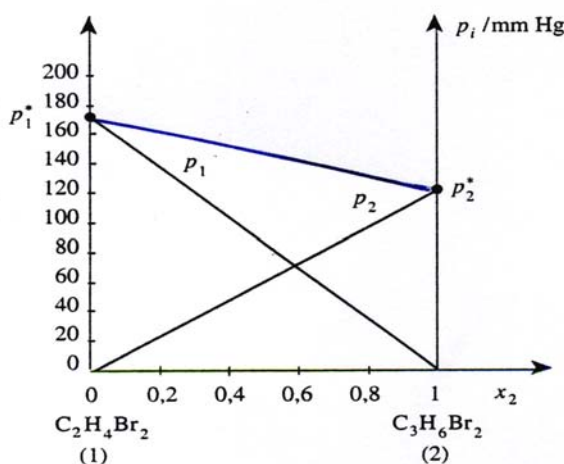


Figure 1 : Variations des pressions partielles en fonction de la composition du mélange (système idéal) {(A) : (1) et (B) : (2)}.

Remarque :

$P_A^* > P_B^* \Rightarrow T_{eb}(B)^* > T_{eb}(A)^* : A$ est plus volatil que B

► **Equation de la courbe de Rosée :** $P = g(X_B^V) = g(Y_B)$

En phase vapeur : $PV = nRT$ et $P_B = X_B^V \cdot P = X_B^L \cdot P_B^* : (E3)$

D'après (E1) et (E3) : $X_B^L = (P - P_A^*) / (P_B^* - P_A^*) = X_B^V \cdot P / P_B^*$

$$\Rightarrow P = \frac{P_A^* \cdot P_B^*}{X_B^V (P_A^* - P_B^*) + P_B^*} : (E4)$$

Ou
$$P = \frac{-P_A^* \cdot P_B^*}{X_B^V (P_B^* - P_A^*) - P_B^*}$$

$\Rightarrow P = g(X_B^V) = g(Y_B)$ est une portion d'hyperbole : Figure 2 (**Courbe de Rosée**)

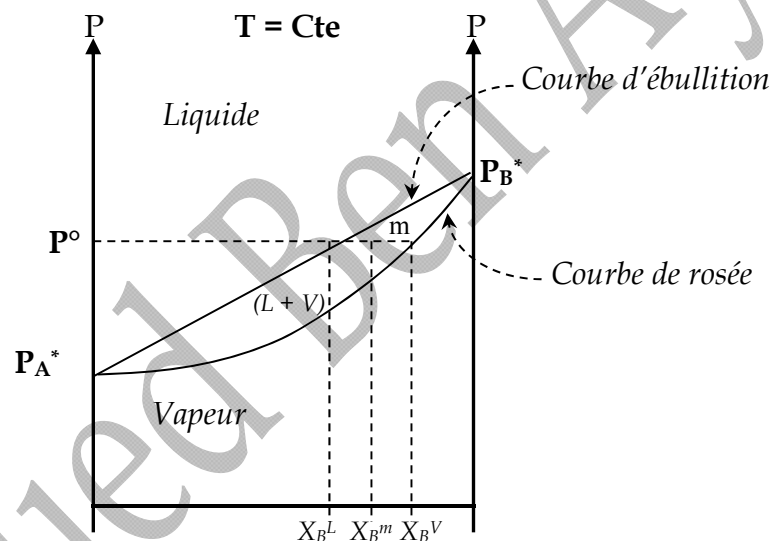


Figure 2 : Diagramme binaire isotherme (système idéal).

Remarque :

$P_B^* > P_A^* \Rightarrow T_{eb}(A)^* > T_{eb}(B)^* : B$ est plus volatil que A .

Dans le diagramme d'équilibre ci-dessus, les courbes de rosée et d'ébullition délimitent trois régions : deux régions monophasiques (liquide ou vapeur) et une région intermédiaire diphasique (liquide + vapeur).

Pour une pression donnée (P°), lorsque le système possède deux phases (région central à l'intérieur du fuseau), la courbe d'ébullition donne la composition du liquide (X_B^L) et la courbe de rosée donne la composition de la phase vapeur (X_B^V).

A l'intérieur du fuseau (domaine biphasé), la vapeur est plus riche en composé le plus volatil (B) que la mélange (m) : $X_B^V > X_B^m$; et le liquide est plus riche en composé le moins volatil (A) que le mélange (m) : $X_A^L > X_A^m$ d'où : $X_B^V > X_B^m > X_B^L$

► **Evolution dans un système** : Soit un système de composition globale $X_B(m)$

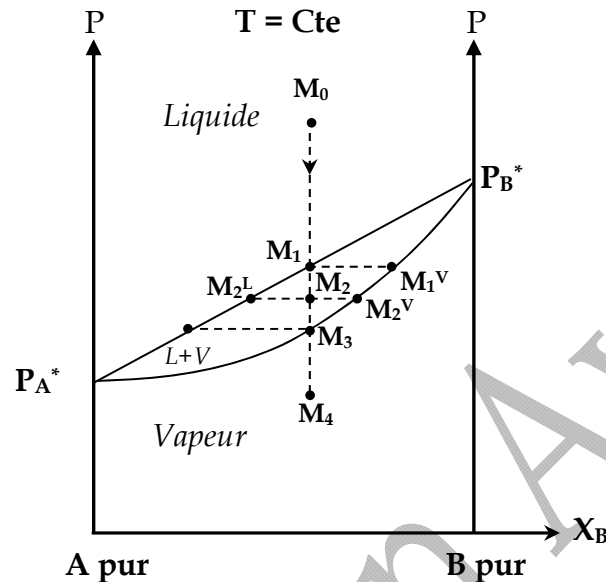


Figure 2 : Diagramme binaire isotherme (système idéal).

- Entre M_0 et M_1 : $\phi = 1$ (liq).
- En M_1 : apparition de la première bulle de vapeur M_1^V de composition X_{B1}^V ; avec $X_{B1}^L = X_{B1}^m$ (m : mélange A+B).
- En M_2 : équilibre entre un liquide (représenté en M_2^L) et une phase vapeur (représentée en M_2^V).
- En M_3 : disparition de la dernière goutte de liquide représentée en M_3^L ; ($X_{B3}^V = X_{B3}^m$).
- En M_4 : $\phi = 1$ (vapeur).

1. 3. Diagramme isobare : $T = f(\text{composition})$

1. 3. a) Allure et indexation

De la même façon que l'on trace des diagrammes d'équilibre isothermes, on peut tracer des diagrammes d'équilibre isobares.

- dans les diagrammes isothermes, la courbe d'ébullition (qui sépare le domaine diphasique du domaine liquide) est toujours au-dessus de la courbe de Rosée : on favorise l'apparition de la phase liquide en augmentant la pression.

- dans les diagrammes isobares, la courbe d'ébullition est par contre en-dessous de la courbe de Rosée : on favorise la phase liquide en abaissant la température.

$P_B^* > P_A^* \Rightarrow T_{eb}(B)^* < T_{eb}(A)^*$: **Figure 3 : Diagramme binaire isobare**

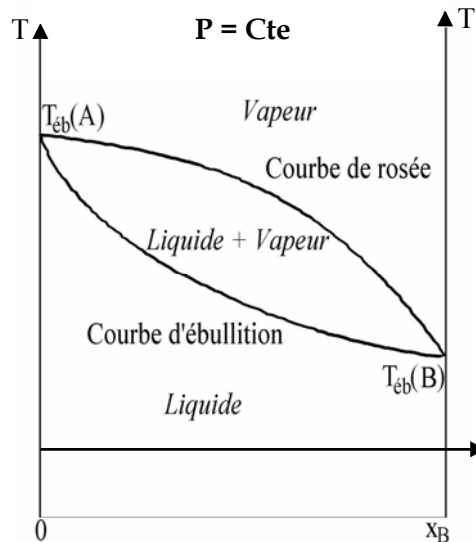


Figure 3 : Diagramme binaire isobare (système idéal).

1. 3. b) Courbe d'analyse thermique

Les diagrammes binaires isobares sont dessinés à partir des courbes de température obtenues en fonction du temps (t) à P constante : $T = f(t)$, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement.

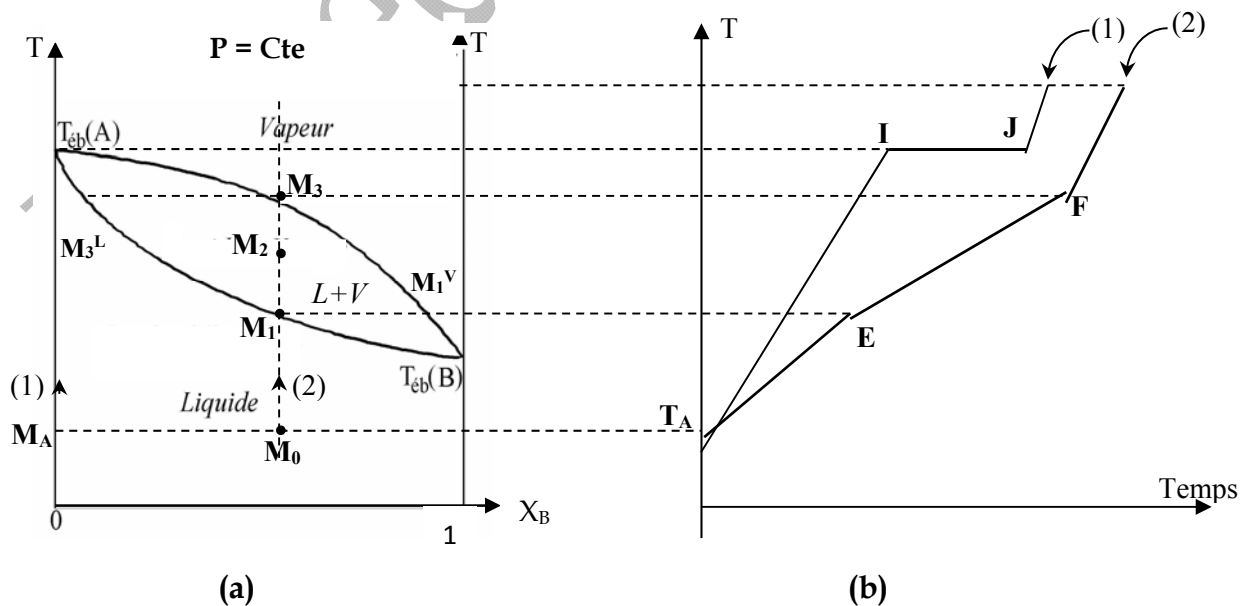


Figure 4 : (a) Diagramme binaire isobare, (b) Courbe d'analyse thermique.

- Entre M_0 et M_1 : $\varphi = 1$ (L).
- Entre M_1 et M_3 : $2\varphi = 1$ (L + V).
- Entre M_3 et M_4 : $\varphi = 1$ (V).
- à $T_{éb}(A)$ et $T_{éb}(B)$: 2 phases.

I : apparition de la 1^{ère} bulle de vapeur (A).

J : disparition de la dernière goutte de liquide (A).

E : apparition de la 1^{ère} bulle de vapeur M_1^V .

F : disparition de dernière goutte de liquide L_3 .

Chauffage : $M_0 \rightarrow M_4$

M_1 : apparition de la 1^{ère} bulle de vapeur.

M_3 : disparition de la dernière goutte de liquide.

Refroidissement : $M_4 \rightarrow M_0$

M_3 : apparition de la 1^{ère} goutte de liquide.

M_1 : disparition de la dernière bulle de vapeur.

Remarque : Les courbes d'analyses thermiques permettent le traçage du diagramme d'équilibre.

1. 4. Règle des segments inverses (Théorème des moments)

$$X_B^m = n_B^m / (n^L + n^V) \Rightarrow n_B^m = X_B^m \cdot (n^L + n^V)$$

$$\text{Or } n_B^m = n_B^L + n_B^V \text{ d'où : } n_B^L + n_B^V = X_B^m \cdot (n^L + n^V)$$

$$\text{Et on a : } X_B^V = n_B^V / n^V \text{ et } X_B^L = n_B^L / n^L \Rightarrow n^V \cdot X_B^V + n^L \cdot X_B^L = X_B^m \cdot n^L + X_B^m \cdot n^V$$

$$\Rightarrow (X_B^L - X_B^m) \cdot n^L = (X_B^m - X_B^V) \cdot n^V \Rightarrow n^L / n^V = (X_B^m - X_B^V) / (X_B^L - X_B^m)$$

$$\text{Avec : } n^L / n^V = (X_B^V - X_B^m) / (X_B^m - X_B^L) = (OV - OM) / (OM - OL)$$

$$\text{Règle des segments inverses : } n^L / n^V = MV / LM \quad \text{si } T \text{ ou } P = f(X_B)$$

$$\Rightarrow m^L / m^V = MV / LM \quad \text{si } T \text{ ou } P = f(W_B)$$

Conséquence :

$$n^V / LM = n^L / MV = (n^V + n^L) / (LM + MV) = n / LV$$

$$\Rightarrow n^V = (LM / LV) n \text{ et } n^L = (MV / LV) n$$

Remarques

R1. $\forall$ la nature de mélange, on applique la règle des segments inverses.

R2. Cette règle est valable $\forall$ le domaine diphasé : (L + V) ou ($L_1 + L_2$) ou (S + L).

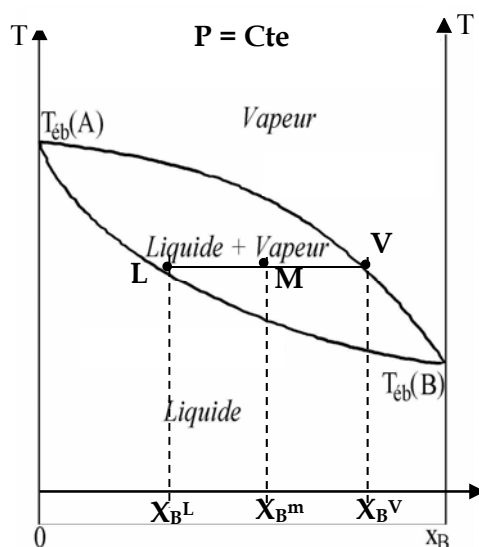


Figure 3 : Diagramme binaire isobare (système idéal).

1. 5. Application : Distillation fractionnée

La distillation fractionnée permet de séparer deux liquides totalement miscibles.

Soit un mélange de deux liquides A et B, placés dans un ballon surmonté d'une colonne à distiller.

- M_0 : mélange A et B liquide, riche en A ; $T_{éb}(A) > T_{éb}(B)$: **B est le distillat** (B est le plus volatil que A), donc **A est le résidu**.
- En M_1^L : apparition de la première bulle de vapeur ($X_B = \text{constante}$).
- $M_1^L \rightarrow M_1^V$: sur cette droite, la température est constante donc ($L \rightarrow V$).
- En M_1^V : disparition de la dernière goutte de liquide.
- $M_1^V \rightarrow M_2^L$: sur cette droite, la température diminue (X_B reste constante) : condensation de la vapeur par les aiguilles de verre ($L \leftarrow V$).
- M_2^L : disparition de la dernière bulle de vapeur.

Et ainsi de suite : c.à.d. transformation ($L \rightarrow V$) à $T = \text{Cte}$, puis condensation (de A seulement) par refroidissement (T diminue) à $X_B = \text{Cte}$. La vapeur devient donc de plus en plus riche en B (pur) au fur et à mesure qu'elle monte dans la colonne.

Donc le composé le plus volatil (B) parcourt la totalité de la colonne, alors que l'autre (A) se condense sur les pointes et retombe dans le ballon.

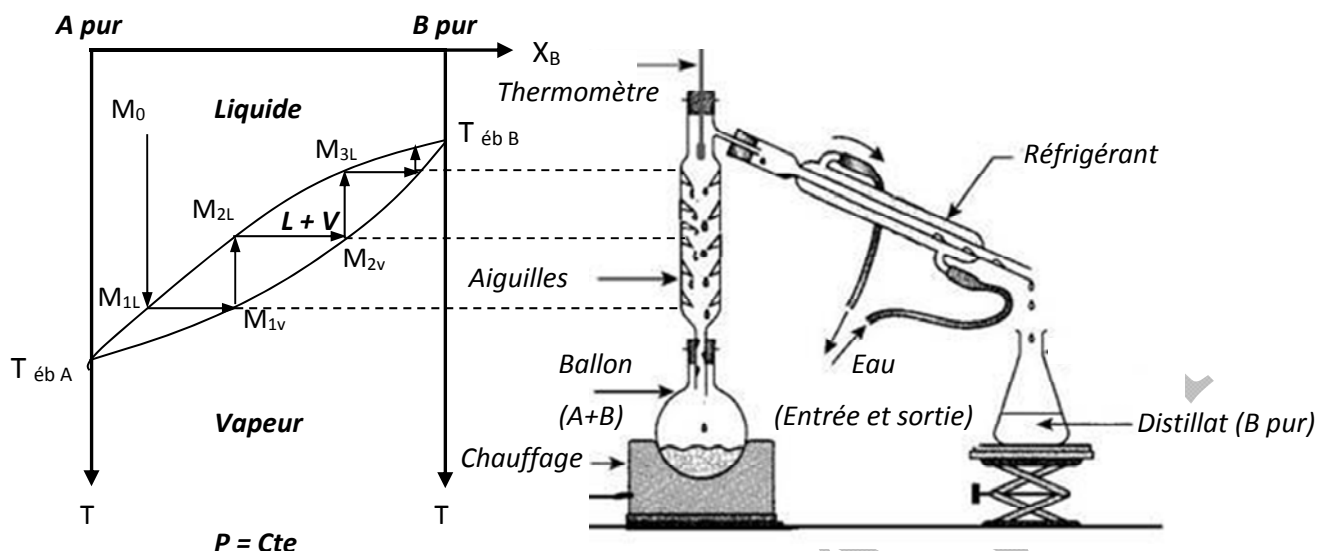


Figure 5 : Diagramme et procédure de distillation fractionnée.

2. Cas d'un mélange non idéal ou réel

2. 1. Ecart faible à la loi de Raoult

Si l'on représente la pression partielle P_A du constituant A en fonction de sa fraction molaire X_A^L dans la phase liquide, on n'obtient pas en général, une droite comme on le prévoyait par la loi de Raoult ($P_A = P_A^* \cdot X_A^L$), mais une **courbe** (Figure 1, 6). Pour une solution diluée, le **solvant obéit à la loi de Raoult** alors que le **soluté** n'obéit pas à cette loi mais à la **loi de Henry** :

$$P_i = X_i(L) k_i^{H_i} \text{ avec } k_i^{H_i} : \text{constante de Henry } (k_i^{H_i} \neq P_i^*)$$

On distingue deux types de mélanges réels selon que la constante $k_i^{H_i}$ est supérieure ou inférieure à P_i^* :

► Si $k_i^{H_i} < P_i^*$: L'écart à l'idéalité est dit **négatif**. A composition identique, les substances composant le mélange réel sont moins volatiles que si le mélange était idéal (Figure 6a). En conclusion :

$k_i^{H_i} < P_i^* \Rightarrow \Delta_{\text{mél}}H < 0$: dégagement de chaleur, $\Delta_{\text{mél}}V > 0$ et $E_{A-B} > E_{A-A}$ et à E_{B-B} .

► Si $k_i^{H_i} > P_i^*$: l'écart à l'idéalité est dit **positif**. A composition identique, les substances composant le mélange réel sont plus volatiles que si le mélange était idéal (Figure 6b). En conclusion :

$k_i^{H_i} > P_i^* \Rightarrow \Delta_{\text{mél}}H > 0$: absorption de chaleur, $\Delta_{\text{mél}}V < 0$ et $E_{A-B} < E_{A-A}$ et à E_{B-B} .

Ces déviations positive ou négative par rapport à la droite traduisant la loi de Raoult ont pour origine les actions intermoléculaires en phase liquide (I_{A-B} , I_{A-A} , I_{B-B}). Pour un mélange réel, on aura les lois approchées suivantes :

► Pour $X_A^L \rightarrow 1$, A est un **solvant** et on aura $P_A \approx P_A^* X_A^L$: **loi de Raoult approchée** : la courbe P_A est tangente à la droite de Raoult de A.

$X_B^L \rightarrow 0$, B est un **soluté** qui suit la **loi de Henry** : $P_B \approx k_B^H \cdot X_B^L$: la courbe de P_B est tangente à la droite de Henry de B.

► Pour $X_B^L \rightarrow 1$, B est un **solvant** et on aura $P_B \approx P_B^* X_B^L$: **loi de Raoult approchée** : la courbe P_B est tangente à la droite de Raoult de B.

$X_A^L \rightarrow 0$, A est un **soluté** qui suit la **loi de Henry** : $P_A \approx k_A^H \cdot X_A^L$: la courbe de P_A est tangente à la droite de Henry de A.

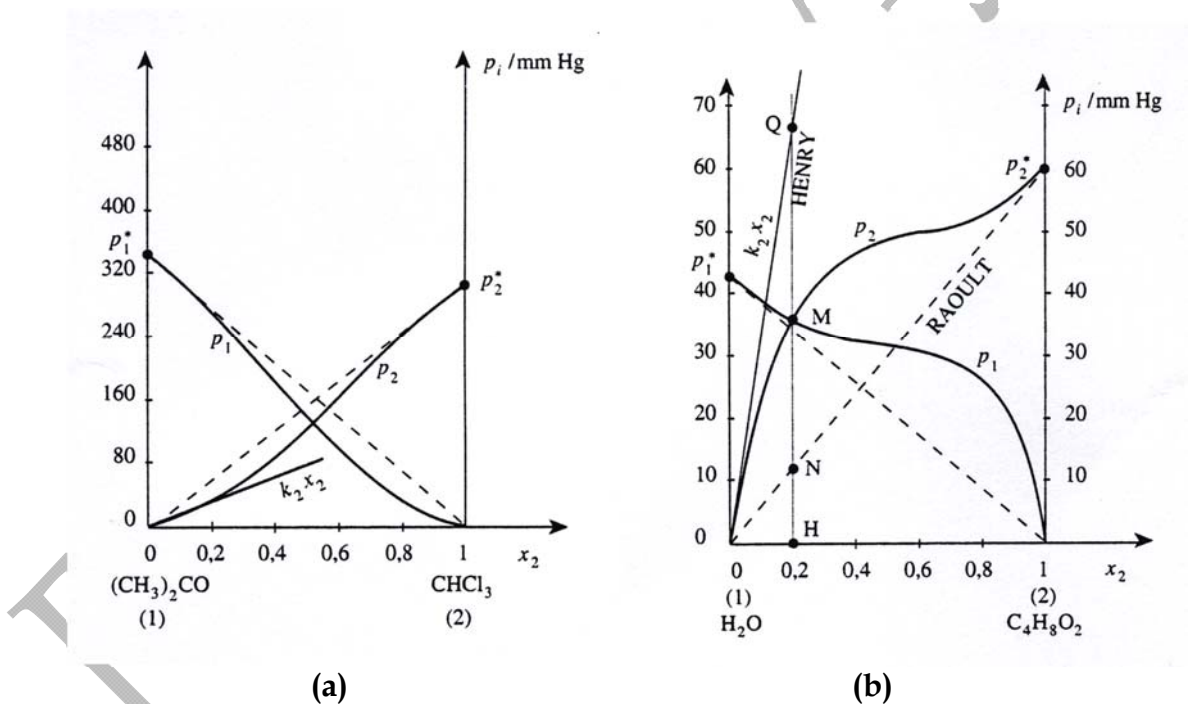


Figure 6 : Variations des pressions partielles en fonction de la composition du mélange (système réel) : (a) déviation négative, (b) déviation positive.

Remarque : Si l'écart est peu important, la courbe d'ébullition ainsi que la courbe de rosée se décalent légèrement : le fuseau sera simplement déformé.

2. 2. Ecart important à la loi de Raoult (Azéotrope)

Si l'écart est **plus important**, il apparaît un pincement du fuseau et celui-ci se divise en **deux fuseaux**. Pour une valeur donnée X_z de X , les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent avec une tangente horizontale commune. Le mélange de composition X_z est appelé **azéotrope**. Il bout et se condense à la température fixe T_z **comme un corps pur**. L'allure du diagramme isobare est l'inverse du diagramme isotherme.

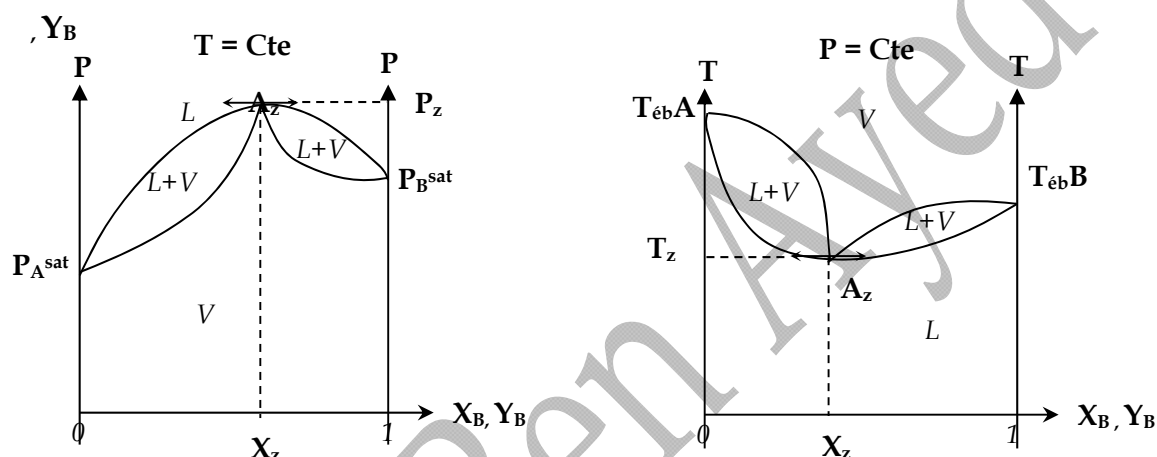


Figure 7 : Diagrammes isotherme (Écart positif à la loi de Raoult) et isobare (Azéotropie à minimum).

Remarque : Si le diagramme isobare est réalisé sous la pression $P = P_z$, la composition du mélange azéotrope (X_z) reste constante.

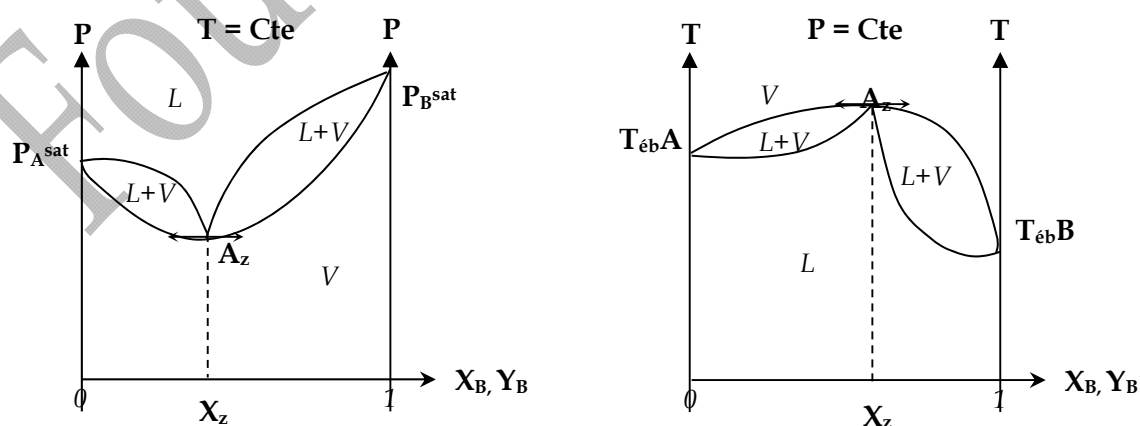


Figure 8 : Diagrammes isotherme (Écart négatif à la loi de Raoult) et isobare (Azéotropie à maximum).

III. Diagramme de phase liquide-liquide

La représentation du diagramme binaire de deux liquides, se fait par la variation de la température en fonction des différentes compositions. On obtient des courbes de **démixtion** ou de **miscibilité** ou de **saturation**.

1. Miscibilité totale

C'est le cas du mélange eau-éthanol : deux liquides miscibles en toutes proportions quelque soit les compositions. C'est loin d'être toujours le cas

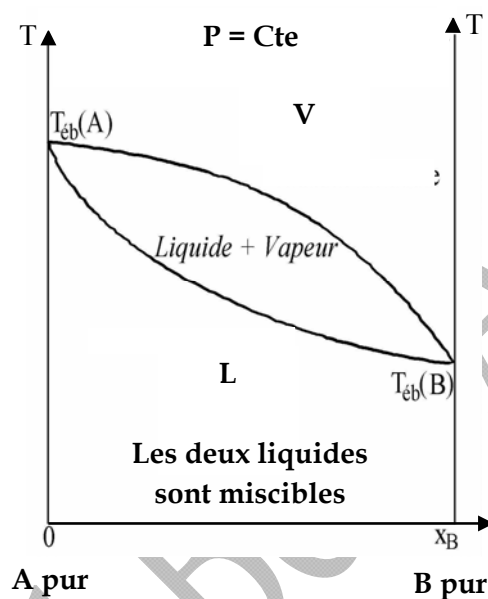


Figure 9

2. Miscibilité partielle

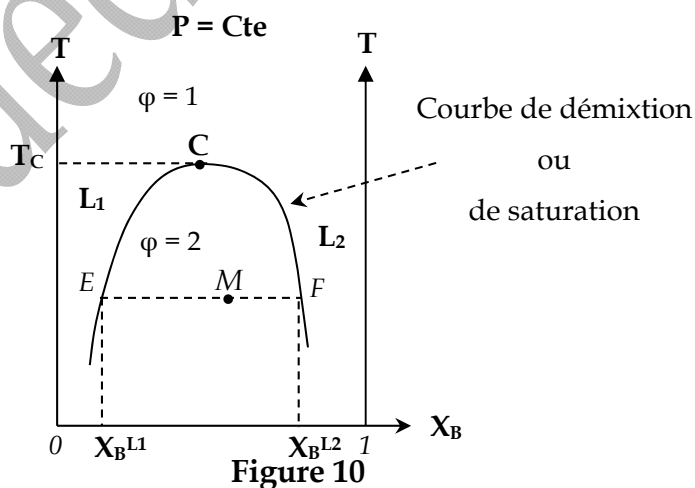


Figure 10

- T_c (température critique) : c'est la température où la solubilité réciproque devient totale. Au-delà de T_c , les deux corps A et B sont totalement miscibles à l'état liquide.

La courbe correspondante à la séparation en deux phases distinctes est la courbe de démixtion ou de saturation. La règle des segments inverses permet de déterminer la composition des deux liquides saturés (L_1) et (L_2) au point M.

$$n^{L1}/n^{L2} = MF/EM \Rightarrow n^{L1} = MF/EM \cdot n^{L2}$$

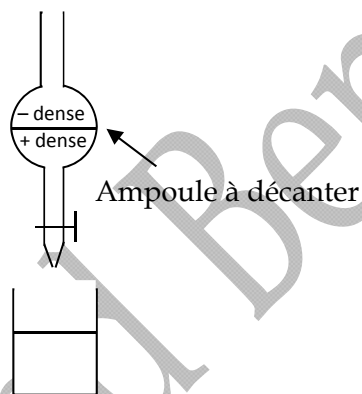
$$\text{Or } n_T = n^{L1} + n^{L2} = MF/EM \cdot n^{L2} + n^{L2} = [MF/EM + 1] \cdot n^{L2}$$

$$\Rightarrow n^{L2}/n^T = EM/(MF + EM) = EM/EF \Rightarrow n^{L2}/n^T = EM/EF$$

$$\text{De même : } n^{L1}/n^T = FM/EF$$

Remarques :

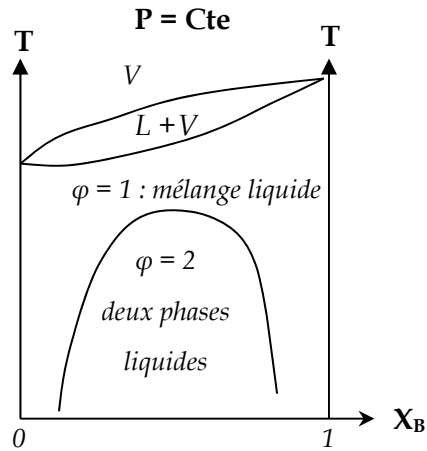
R1. Pour séparer deux liquides partiellement miscibles ou non miscibles, on utilise la technique de décantation. Après un certain temps, on ouvre le robinet et on sépare les deux liquides.



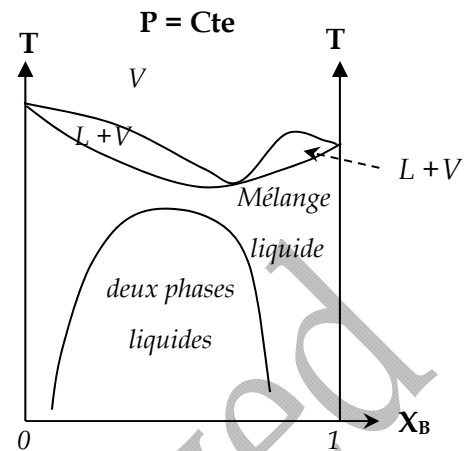
R2. Il existe plusieurs représentations des diagrammes (X_B , T) selon la solubilité mutuelle des liquides à savoir la variation de la solubilité en fonction de la température.

IV. Diagramme de phase liquide-vapeur avec miscibilité partielle à l'état liquide

1^{er} cas : (pas d'interférence)



Mélange idéal ou à faible écart à l'idéalité



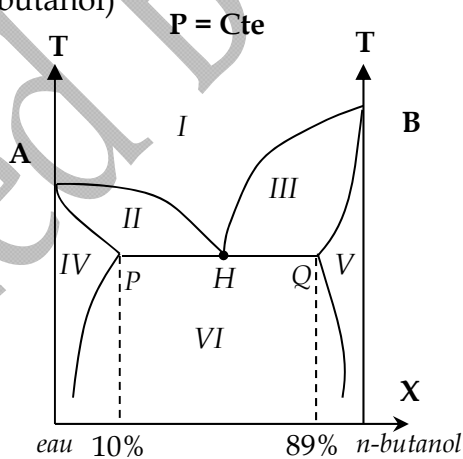
Mélange réel

A plus haute température, on retrouve les courbes d'ébullition et de rosée du diagramme binaire liquide - vapeur. Suivant les cas, ces courbes peuvent donner ou non une intersection avec la courbe de démixtion.

2^{ème} cas : (interférence)

Exemple : mélange (eau - butanol)

Miscibilité partielle



H : hétéroazéotrope (3ϕ)

Les deux liquides ne sont pas miscibles en toute proportion, toutefois, il y a ébullition avant que T_c ne soit atteinte. On aura donc interférence entre les diagrammes liquide-liquide et liquide-vapeur.

I : phase vapeur, ($\phi = 1$).

II : coexistence de deux phases : liquide L_1 riche en eau et vapeur ($\varphi = 2$)

III : coexistence de deux phases : liquide L_2 riche en alcool et vapeur ($\varphi = 2$)

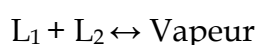
IV : phase liquide L_1 riche en eau ($\varphi = 1$)

V : phase liquide L_2 riche en alcool ($\varphi = 1$)

VI : coexistence de deux phases liquides L_1 et L_2 ($\varphi = 2$)

► H : point invariant ; point hétéroazéotrope ; point de rencontre des deux branches de la courbe de rosée : coexistence de 3 phases (L_1 , L_2 et Vapeur) $\Rightarrow \varphi = 3$. Le mélange **hétéroazéotrope** se comporte comme **un corps pur** (changement d'état à $T = \text{constante}$)

- Sur la droite PQ, il y a trois phases en équilibre : $L_1 + L_2 + \text{Vapeur}$



3^{ème} cas :

Les deux liquides sont totalelement non miscibles (Exemple : eau et huile)

Exemple : Mélange C_6H_6 -eau

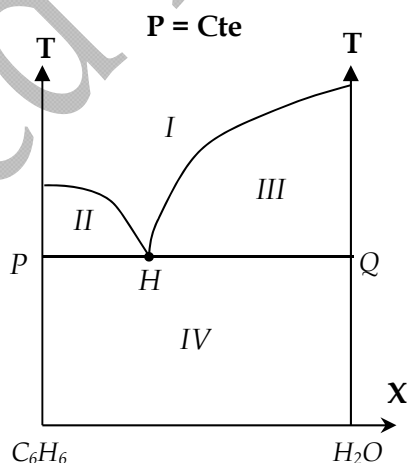
Les domaines IV et V du diagramme précédent disparaissent.

I : phase vapeur.

II : coexistence de deux phases : C_6H_6 liquide et vapeur.

III : coexistence de deux phases : H_2O liquide et vapeur.

IV : coexistence de deux phases liquides : C_6H_6 liquide et H_2O liquide.



Miscibilité nulle

Récapitulation : Diagrammes Binaires d'Équilibre de Phases Liquide – Vapeur

► **Variance** : $F = c - k - r + p - \phi = 2 - 0 - 0 + 2 - \phi \Rightarrow F = 4 - \phi$ or $\phi \geq 1 \Rightarrow F \leq 3$

► Loi de Dalton (gaz parfait) : $P_i = X_i^V \cdot P$ et $PV = nRT$

► **Loi de Raoult (Mélange idéal)** : $P_i = X_i(L) \cdot P_i^*$

Mélange idéal (A et B sont miscibles en phase liquide) : $\Delta_{\text{mél}}H = 0$, $\Delta_{\text{mél}}V = 0$ et $E_{A-B} = E_{A-A} = E_{B-B}$. À l'équilibre : $\mu_A(V) = \mu_A(L)$

$$\Rightarrow \mu_A^\circ(V) + RT \ln(P_A/P^\circ) = \mu_A^\circ(L) + RT \ln(X_A(L))$$

$$\Rightarrow P_A/X_A(L) = P^\circ \exp\{(\mu_A^\circ(L) - \mu_A^\circ(V))/RT\} = P_A^* \Rightarrow P_A = X_A(L) \cdot P_A^* = [1 - X_B(L)] \cdot P_A^*$$

► $P_A^* > P_B^* \Rightarrow T_{\text{eb}}(B)^* > T_{\text{eb}}(A)^*$: (A) est plus volatil que (B).

► Equation de la courbe d'ébullition : $P = f(X_B^L) = f(X_B)$

$$P = P_A + P_B = X_A^L \cdot P_A^* + X_B^L \cdot P_B^* = (1 - X_B^L) \cdot P_A^* + X_B^L \cdot P_B^* \text{ avec : } X_A^L = 1 - X_B^L$$

$$\Rightarrow P = (P_B^* - P_A^*) X_B^L + P_A^* : \text{droite affine (Courbe d'ébullition)}$$

► Equation de la courbe de Rosée : $P = g(X_B^V) = g(Y_B)$

$$P_B = X_B^V \cdot P = X_B^L \cdot P_B^* \Rightarrow X_B^L = (P - P_A^*) / (P_B^* - P_A^*) = X_B^V \cdot P / P_B^*$$

$$\Rightarrow P = \frac{P_A^* \cdot P_B^*}{X_B^V (P_A^* - P_B^*) + P_B^*}$$

$P = g(X_B^V)$: une portion d'hyperbole (Courbe de Rosée)

► Règle des segments inverses

$$n^L/n^V = MV/LM \quad ; \text{ si } T \text{ ou } P = f(X_B) \text{ et } m^L/m^V = MV/LM \quad ; \text{ si } T \text{ ou } P = f(W_B)$$

$$\text{Conséquence : } n^V = (LM/LV) \cdot n \text{ et } n^L = (MV/LV) \cdot n$$

► **Loi de Henry (mélange non idéal ou réel)** : $P_i = X_i(L) \cdot k^{H_i}$ avec k^{H_i} : Cte de Henry

- Si $k^{H_i} < P_i^*$: L'écart à l'idéalité est dit **négatif**.

$$\Rightarrow \Delta_{\text{mél}}H < 0 : \text{dégagement de chaleur, } \Delta_{\text{mél}}V > 0 \text{ et } E_{A-B} > E_{A-A} \text{ et à } E_{B-B}.$$

- Si $k^{H_i} > P_i^*$: l'écart à l'idéalité est dit **positif**.

$$\Rightarrow \Delta_{\text{mél}}H > 0 : \text{absorption de chaleur, } \Delta_{\text{mél}}V < 0 \text{ et } E_{A-B} < E_{A-A} \text{ et à } E_{B-B}.$$

► **Mélange réel** :

Diagrammes **isotherme** : Écart **positif** ou **négatif** à la loi de Raoult.

Diagrammes **isobare** : **Azéotropie à minimum** [$T_{\text{éb}}(Az) < T_{\text{éb}}(A)$ et à $T_{\text{éb}}(B)$] ou

Azéotropie à maximum [$T_{\text{éb}}(Az) > T_{\text{éb}}(A)$ et à $T_{\text{éb}}(B)$].

$$\Rightarrow X_2 = W_2 / [W_2 + W_1(M_2/M_1)] \text{ ou } W_2 = X_2 / [X_2 + X_1(M_1/M_2)].$$

Chapitre 7 : Diagrammes Binaires d'Équilibre

Isobare de Phases Solide – Liquide

I. Généralités

Considérons un système formé de deux constituants, supposés totalement miscibles à l'état solide (S) et à l'état liquide (L). La **variance** (F) d'un système solide – liquide : $F = c - k - r + p - \varphi = 2 - 0 - 0 + 2 - \varphi \Rightarrow F = 4 - \varphi$ or $\varphi \geq 1 \Rightarrow F \leq 3$

Phase (φ)	F	Domaine	Nature de la phase
1	3	Plan	L ou S
2	2	Courbe	L et S
3	1	point	(2 S + L)

L'étude est limitée aux diagrammes isobares $\{T = f(X_B^L) \text{ ou } T = g(X_B^S)\}$ dans les deux cas suivants :

- Miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide.
- Miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide.

Pour les équilibres « solide – liquide », on retrouve des situations analogues aux équilibres « liquide – vapeur » du Chapitre 7.

Solidification

À l'exception du mercure, lorsqu'on refroidit un métal ou un alliage en fusion à température ambiante entraîne une **solidification**. Le passage de la phase liquide à la phase solide s'appelle un changement de phase. Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante (pression atmosphérique par exemple), le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : le **point de fusion**.

Au point de fusion, les deux phases liquide et solide coexistent. La détermination de ce point s'effectue en enregistrant la courbe de refroidissement (température en fonction du temps ou courbe d'analyse thermique). La cristallisation étant un phénomène exothermique, au passage par le point de fusion, la chaleur perdue par le refroidissement de l'alliage est temporairement compensée. Le **palier isotherme** (à la température de solidification) est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.

Par ailleurs, pour construire le diagramme de phase d'un alliage binaire A-B, il suffit d'enregistrer les courbes de refroidissement pour chaque concentration de B dans A, en partant de A métal pur jusqu'à B, métal pur.

II. Miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide

Lorsque deux métaux M_1 et M_2 présentent la même structure cristalline et des rayons métalliques voisins, on constate souvent qu'il est possible de substituer, dans le réseau cristallin de M_1 , tous les atomes de M_1 par des atomes de M_2 et réciproquement. Dans ce cas, M_1 et M_2 sont dits totalement miscibles à l'état solide. Ils forment une solution de substitution quelle que soit la composition du mélange. Suivant la nature des constituants du mélange, on observe alors des diagrammes présentant **un seul fuseau** et des diagrammes forment **deux fuseaux**.

1. Diagramme Solide - Liquide présentant un seul fuseau

C'est par exemple le cas du laiton, un alliage de cuivre (température de fusion = 1084°C) et de zinc (température de fusion = 420°C) ou le cas d'un alliage cuivre et du nickel (température de fusion = 1453°C) (**Figure 1**). Ils sont alors dits totalement miscibles à l'état liquide et à l'état solide. L'étude des courbes de refroidissement isobares de mélange Cu-Ni permet de tracer le diagramme binaire pour ce système. La **courbe supérieure** correspondant à $T = f(X_B^L)$ constitue le **liquidus** ; et la **courbe inférieure** correspondant à $T = g(X_B^S)$ est appelée **solidus** (**Figure 1**).

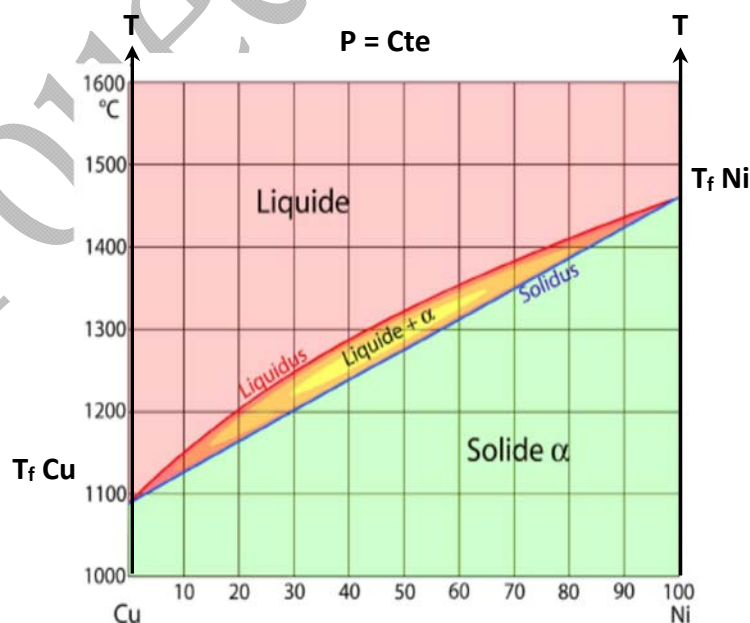


Figure 1 : Diagramme binaire isobare Cu-Ni

Ce type de diagramme est appelé diagramme à un fuseau (**Figure 1**). Le diagramme binaire isobare Cu (noté A) – Ni (noté B) est constitué de deux courbes $T = f(X_B^L)$ et $T = g(X_B^S)$ délimitant trois domaines dans le plan (T, X_B) :

- Pour $T > f(X_B^L)$: seule la phase liquide existe ($\varphi = 1 \Rightarrow F = 3$).
- Pour $T < g(X_B^S)$: seule la phase solide existe ($\varphi = 1 \Rightarrow F = 3$).
- Pour $g(X_B^S) < T < f(X_B^L)$: les phases solide et liquide sont en éq $\leftrightarrow$ ($\varphi = 2 \Rightarrow F = 2$).

On obtient aussi un diagramme à un fuseau avec d'autres alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide à savoir : Cu-Pd, Ag-Au, Ir-Pt, Ag-Pd.

2. Diagramme Solide – Liquide présentant deux fuseaux

Dans ce cas, l'étude des mélanges binaires fait apparaître des diagrammes où le liquidus et le solidus présentent **un extremum commun**, généralement un minimum. Le diagramme est alors constitué de deux fuseaux. On peut voir un extremum (I) analogue à l'azéotrope, on le nomme le **point indifférent (I)** (**Figure 2**). Le diagramme à deux fuseaux possède un point de contact intermédiaire entre liquidus et solidus (**Figure 2**). Sa température est inférieure à la température de chacun des constituants. À ce point (I), le comportement de l'alliage est identique à celui d'un **corps pur**. La composition du point (I) est la même durant le changement de phase : $X_B^L(I) = X_B^S(I)$. La variance du système au point (I) : $F = c - k - r + p - \varphi = 2 - 0 - 1 + 2 - \varphi = 1$.

Exemples d'alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide présentant un diagramme de phase à deux fuseaux : Fe-Cr, Cu-Mg et Au-Cu.

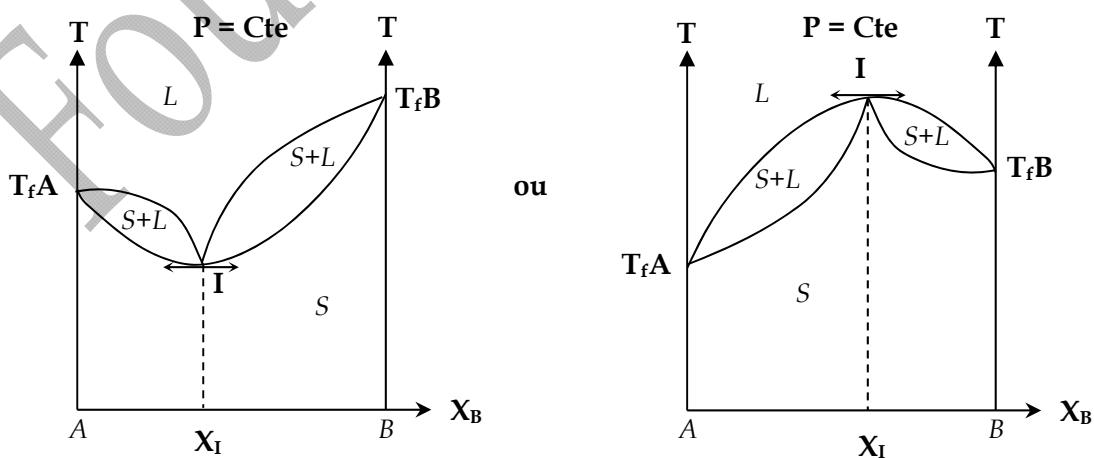


Figure 2 : Diagramme solide – liquide à deux fuseaux.

Remarque : $\forall$ la nature de mélange (L + V) ou (L + S), on applique la règle des segments inverses (Théorème des moments) :

$$\Rightarrow n^L/n^S = MS/LM \quad : \text{ si } T = f(X_B) \text{ et } m^L/m^S = MS/LM \quad : \text{ si } T = f(W_B)$$

$$\Rightarrow n^S = (LM/LS) n \text{ et } n^L = (MS/LS) n$$

III. Miscibilité partielle à l'état solide

Lorsque les constituants M_1 et M_2 n'ont pas la même structure cristalline ou lorsque leurs rayons sont très différents, ils ne sont généralement pas miscibles à l'état solide, c'est par exemple le cas des systèmes : Germanium (type Diamant, $R = 137 \mu\text{m}$) - Cuivre (CFC, $R = 128 \mu\text{m}$) ou Magnésium (HC, $R = 160 \mu\text{m}$) - Zinc (HC, $R = 139 \mu\text{m}$). On distingue deux types de diagrammes :

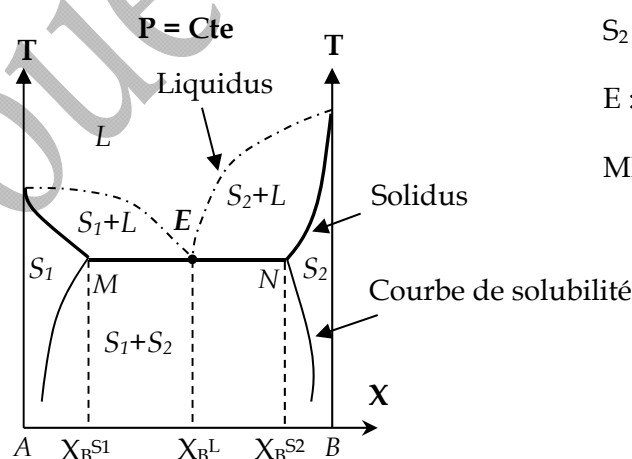
- Ceux ne présentant pas de composés définis.
- Ceux présentant au moins un composé défini.

Définition : Un **composé défini (intermédiaire)** est un solide formé par réaction chimique entre les deux constituants du système étudié.

Dans cette étude, on s'intéresse aux substances complètement miscibles à l'état liquide, mais partiellement miscibles ou non miscibles à l'état solide. Dans ce cas, plusieurs représentations sont possibles.

1. Diagrammes isobares de mélanges binaires ne donnant pas de composé défini

a) Diagramme présentant une eutexie (point eutectique)



S_1 : S° solide de B dans A

S_2 : S° solide de A dans B

E : point eutectique

MN : palier eutectique

Figure 3 : Diagramme isobare présentant une eutexie (solubilité partielle).

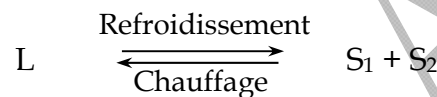
- La présence d'une **courbe de miscibilité** solide – solide du côté de (B) {ou de (A)} montre que (A) {ou (B)} est **partiellement soluble** dans (B) {ou (A)} ; avec S_2 : solution solide riche en (B) et S_1 : solution solide riche en (A) (**Figure 3**).

- La **courbe supérieure** constitue le **liquidus** et la **courbe inférieure** le **solidus** (**Figure 3**). Le liquidus présente un point anguleux E, appelé **point eutectique** (bien cristallisé). Le mélange ayant la composition du point E est appelé **mélange eutectique**.

- Lorsqu'un système est représenté par un point du palier MN Eutectique :

► Il est formé de trois phases : une phase liquide de composition égale à la projection de E, une phase solide S_1 de composition égale à la projection de M et une solution S_2 de composition égale à la projection de N.

► Au cours du temps, il subit la transformation du palier :



Remarques : R1. Si la solubilité de (A) dans (B) et de (B) dans (A) est nulle (à l'état solide), on aura le diagramme suivant :

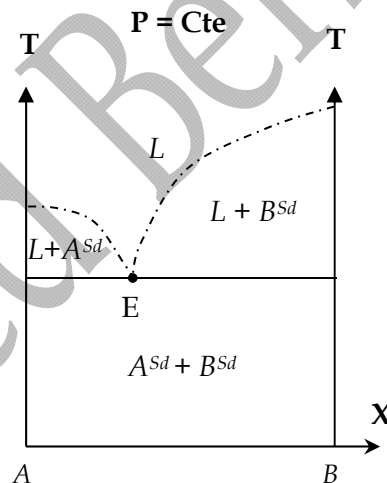


Figure 4 : Diagramme isobare présentant une eutexie (solubilité nulle).

R2. Le solide **eutectique n'est pas un corps pur** : c'est un mélange de cristaux de (A) et de (B). La variance au point eutectique : $F = 4 - \phi = 1$.

R3. $\forall$ Le système considéré, la température de fusion d'un mélange de solides non miscibles est toujours inférieure à celle des corps purs pris à la même pression.

b) Diagramme présentant une prétexie (point péritectique)

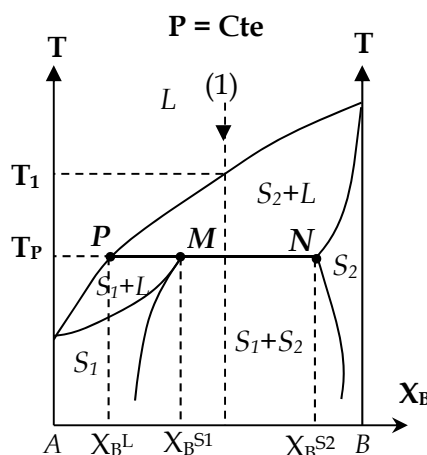


Figure 5 : Diagramme isobare présentant une prétexie (solubilité partielle).

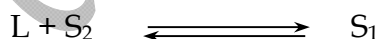
Dans le cas d'une péritectique, le liquide (L) existe à une température inférieure à celle de l'invariant (M) c. à. d. que le domaine (S₁ + L) qui était au-dessus passe au-dessous. A la température T_P (P : point péritectique) coexiste 3 phases en équilibre (F = 4 - φ = 1) de composition bien définie :

L de composition X_B^L = projection du point P

S₁ de composition X_B^{S1} = projection du point M

S₂ de composition X_B^{S2} = projection du point N

Sur le palier péritectique (PN), le système subit la transformation suivante :



Evolution du système (1) :

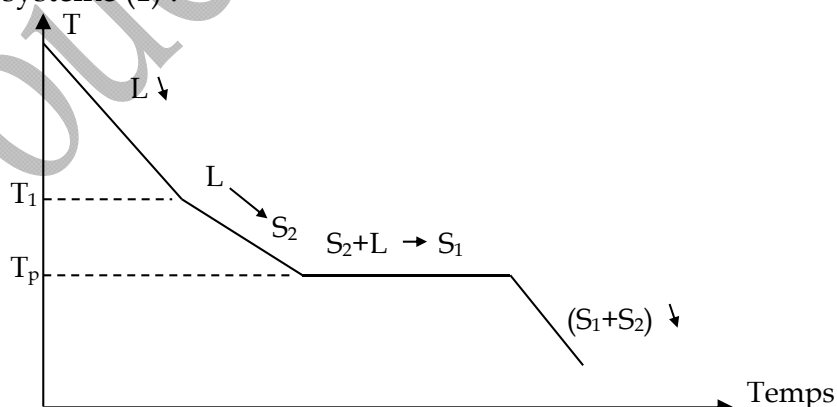


Figure 6 : Courbe d'analyse thermique (système (1)).

c) Règle des segments inverses

Le théorème des segments inverses s'applique à la détermination des masses ou quantités de solide et de liquide en équilibre pour tout système dont le point représentatif n'appartient pas à l'isotherme du point eutectique (**Figure 4**). En effet, sur cette isotherme, qui correspond à la fin de la solidification du mélange, la masse de chacune des phases varie au cours du temps.

Au point **M** : $m^L/m_B^S = MQ/NM$, Au point **M'** : $m_A^S/m_B^S = M'Q/N'M'$ (**Figure 4**)

2. Diagrammes isobares de mélanges binaires donnant des composés définis

a) Existence de composés définis

Considérons deux constituants, notés A et B, susceptibles de réagir pour donner un composé solide intermédiaire A_uB_v (noté A_xB_y ou A_mB_n) selon la réaction suivante :



Un composés solide **intermédiaire** (A_uB_v), encore appelé **composé défini**, est **un corps pur** n'existe qu'à l'état **solide**. La variance est toujours donnée par la relation :

$$F = 4 - \varphi.$$

► Détermination de la formule du composé défini (noté **I** ou **C** : A_uB_v) de composition $X(C)$ ou $W(C)$:

$$X_B(C) = v/(u + v) \Rightarrow u/v = (1 - X_B(C))/X_B(C)$$

$$X_A(C) = u/(u + v) \Rightarrow v/u = (1 - X_A(C))/X_A(C)$$

Avec : $X_2 = W_2/[W_2 + W_1(M_2/M_1)]$ ou $W_2 = X_2/[X_2 + X_1(M_1/M_2)]$.

De même : $X_B = W_B/[W_B + W_A(M_B/M_A)]$ ou $W_B = X_B/[X_B + X_A(M_A/M_B)]$.

b) Exemples des composés définis

L'allure du diagramme dépend du comportement du composé défini à la fusion, lorsqu'à la fusion, le liquide qui se forme et le composé défini ont même composition en A et en B, la **fusion est dite congruente**, dans le cas contraire la **fusion est non congruente**.

On peut observer dans beaucoup de cas, plus que deux phases solides, on a dans ces cas, des composés intermédiaires A_uB_v :

► **Composé Intermédiaire Défini (C.I.D.)** : il est représenté par une ligne verticale dans le diagramme, il lui correspond une composition bien définie et donc une formule chimique unique.

► **Composé Intermédiaire Défini Congruent** (ou à fusion congruente) (C.I.D.C.) : c'est un composé qui fond sans se décomposer, il est en contact direct avec le liquide et se comporte comme un corps pur.

► **Composé Intermédiaire Défini Non Congruent** (C.I.D.N.C.) : c'est un composé qui se décompose avant de fondre en donnant un autre solide et un liquide de composition différentes ; il est donc limité vers le haut par un palier péritectique.

c) Exemples de diagramme

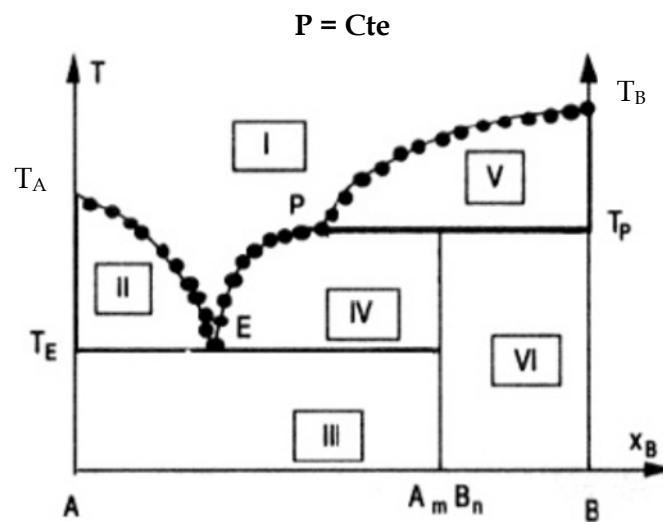


Figure 7 : Diagramme binaire isobare.

I :

II :

III :

IV :

V :

VI :

T_A :

T_B :

Transformation eutectique (T_E) :

Transformation péritectique (T_P) :

Composé Intermédiaire :

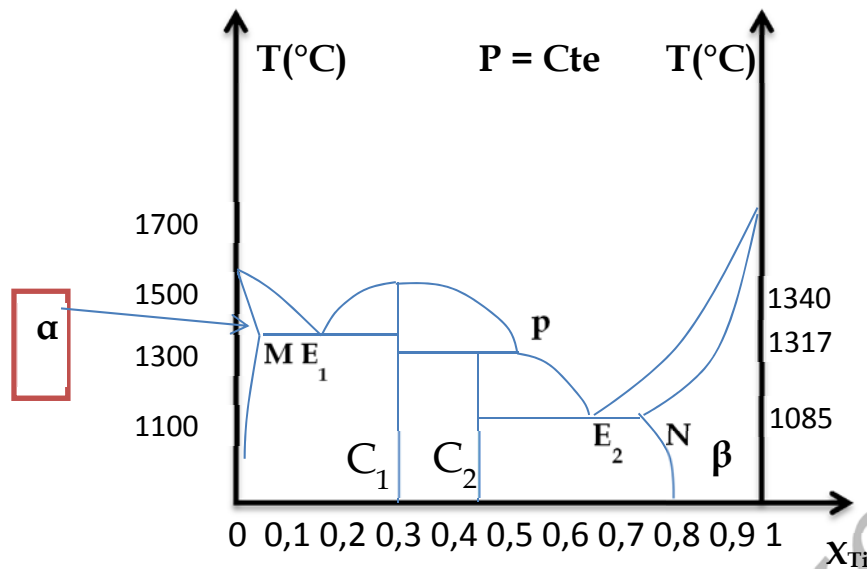


Figure 8 : Diagramme de phase isobare liquide-solide (Fe-Ti)

Transformation eutectique (T_{E1}) :

Transformation eutectique (T_{E2}) :

Transformation péritectique (T_p) :

α :

β :

N :

M :

Nature de la Miscibilité :

Composé Intermédiaire C_1 :

Composé Intermédiaire C_2 :

IV. Applications pour la purification

1. Technique de la cristallisation fractionnée

En chimie, la cristallisation fractionnée est un procédé chimique de purification par fractionnement reposant sur le fait que dans une solution, deux ou plusieurs solutés ont en général des solubilités différentes dans le même solvant et vont donc cristalliser à des températures différentes.

En pratique on utilise le fait que la solubilité est souvent croissante en fonction de la température. On chauffe une solution du mélange à séparer et on refroidit lentement pour laisser à chaque composant du mélange le temps de précipiter.

2. Méthode de la zone fondue

La méthode de la zone fondue est une technique permettant de purifier des composés cristallisés stables à la fusion. Elle a été inventée dans les années cinquante (1950) par W. G. Pfann. Cette application concerne principalement les métaux, semi-conducteurs, ou autres composés inorganiques (oxydes). Quelques applications existent pour les composés organiques, mais elles restent toutefois peu nombreuses en raison de leur faible stabilité à l'état fondu. L'avantage de cette technique est qu'elle peut potentiellement permettre d'obtenir de très hauts degrés de pureté (99,999 % massique pour le silicium, par exemple).

Principe

La fusion de zone consiste à générer une zone fondue sur un échantillon de solide à purifier (appelé "lingot"), et à déplacer de façon très lente cette zone d'une extrémité à l'autre du lingot (Figure 9). L'échantillon à purifier présente généralement une géométrie cylindrique (Figure 9). Selon la différence de solubilité des impuretés de l'échantillon entre la phase fondue et la phase solide, elles peuvent être déplacées aux différentes extrémités du lingot. À chaque déplacement élémentaire de la zone fondue, la fraction élémentaire de solide qui recristallise présente une concentration en impureté différente de la phase fondue, d'où la possibilité de déplacer les impuretés dans l'échantillon grâce au déplacement de la zone liquide (Figure 9).

Généralement, un passage unique de zone fondue ne permet pas d'obtenir une purification intéressante pour les applications visées. Néanmoins, des passages répétés permettent d'accentuer le phénomène de concentration des impuretés aux extrémités du lingot, permettant de rendre la partie centrale de l'échantillon beaucoup plus pure.

Dans les échantillons inorganiques, la zone fondue est généralement créée par induction électromagnétique ou chauffage laser/infrarouge (Figure 9). Pour les échantillons organiques, le lingot est généralement fondu et re-solidifié dans un tube cylindrique de verre amorphe ou cristallin. La zone fondue est ainsi souvent générée par une résistance électrique annulaire qui entoure le cylindre.

Exemple : Purification du silicium (Si) par la méthode de la fusion de zone

On opère alors une fusion du monocristal de silicium, car celle-ci amène une purification supplémentaire de cet élément. Le diagramme de phase montrant en effet que les impuretés sont plus solubles dans le liquide que dans le solide ($X_L > X_S$). Ce diagramme (Figure 9) montre qu'une impureté solide (fraction molaire X_S) forme, par fusion avec (Si), un liquide tel que : $k = C_S/C_L < 1$.

D'une manière pratique, le monocristal de silicium, maintenu verticalement par des supports réfractaires, est placé dans un tube en verre dans lequel règne un vide poussé (Figure 9). Une bobine haute fréquence assure la fusion du silicium sur une faible hauteur. Les impuretés vont donc se concentrer dans la zone fondue, qui grâce à un lent mouvement vertical de la bobine, balaie l'ensemble du lingot (Figure 9). Durant le processus, les impuretés restent dans la zone fondue et ne vont pas dans la zone qui se recristallise. Il suffit de répéter plusieurs fois l'opération pour obtenir du silicium très pur : 1 atome étranger pour 10^{10} atomes de silicium. La partie supérieure du lingot où sont concentrés les atomes étrangers est éliminée. Sur l'aluminium, cette technique peut donner de l'aluminium ultra-pur à 99,9992 %.

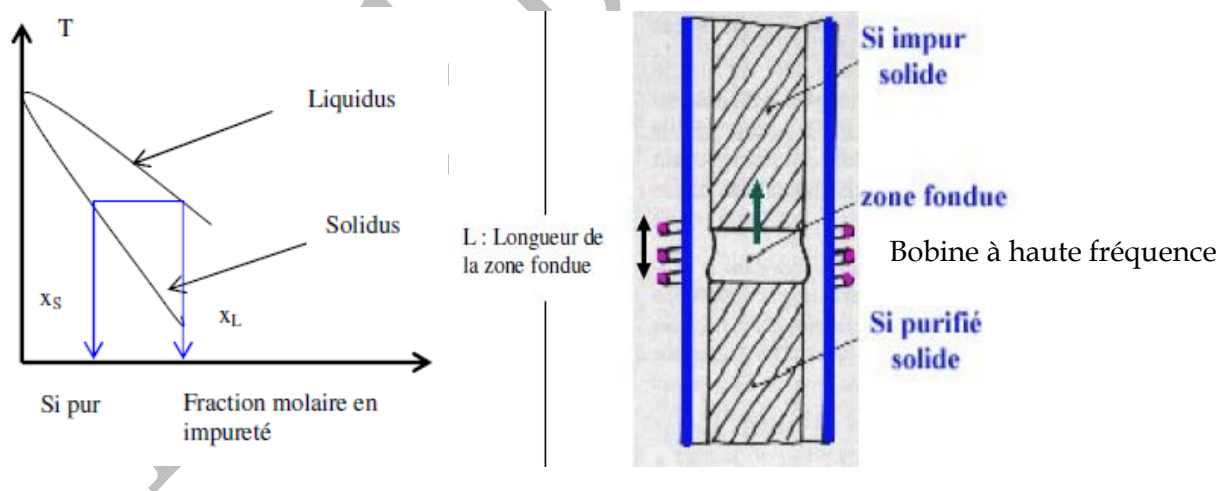


Figure 9 : Technique de Purification du silicium par la méthode de la zone fondue.

Récapitulation : Diagrammes Binaires Isobare de Phases Solide – Liquide

► **Variance** : $F = c - k - r + p - \varphi = 2 - 0 - 0 + 2 - \varphi \Rightarrow F = 4 - \varphi$ or $\varphi \geq 1 \Rightarrow F \leq 3$.

Variance : La variance (F) est le **nombre maximal de degrés de liberté (L)** du système. Le nombre de degrés de liberté réel L est inférieur ou égal à la variance F ($L \leq F$). Ainsi :

$$L = F - f$$

Avec : f est le nombre de ces restrictions ou contraintes (T ou P).

► **Miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide**

1) Diagramme S – L présentant un seul fuseau

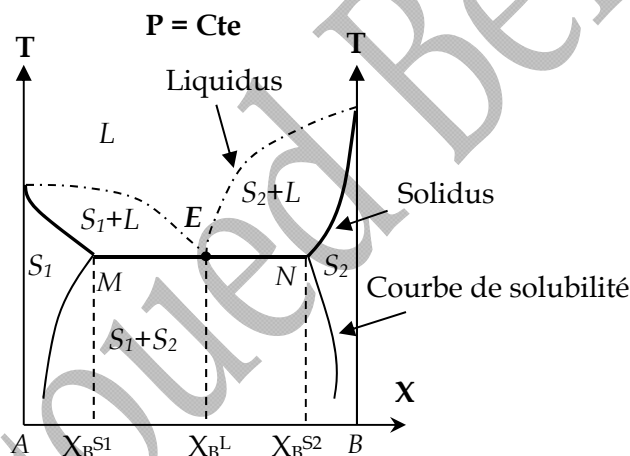
La courbe supérieure correspondant à $T = f(X_B^L)$ constitue le liquidus et la courbe inférieure correspondant à $T = g(X_B^S)$ est appelée solidus.

2) Diagramme S – L présentant deux fuseaux

L'étude des mélanges binaires fait apparaître des diagrammes où le liquidus et le solidus présentent un extremum commun (I : point indifférent). Le comportement de (I) est identique à celui d'un **corps pur** : $X_B^L(I) = X_B^S(I)$ et $F(I) = 2 - 0 - 1 + 2 - 2 = 1$.

► **Miscibilité partielle à l'état solide**

1) Diagramme présentant une eutexie (point eutectique)

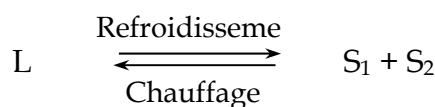


► La présence d'une courbe de miscibilité solide – solide du côté de (B) {ou de (A)} montre que (A) {ou (B)} est partiellement soluble dans (B) {ou (A)} (solubilité partielle).

Avec S_2 : solution solide riche en (B) et S_1 : solution solide riche en (A).

► Le liquidus présente un point anguleux E, appelé **point eutectique (bien cristallisé)**.

Au point E : trois phases : $F = 4 - \varphi = 1$. Au cours du temps, il subit la transformation du palier :



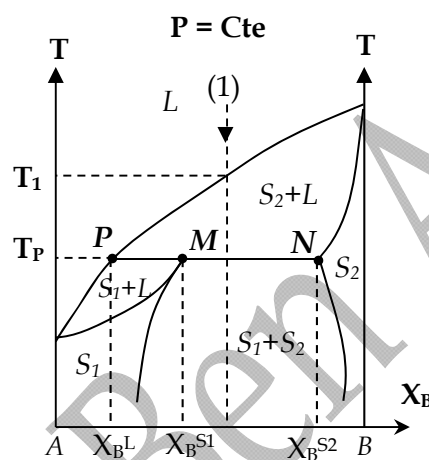
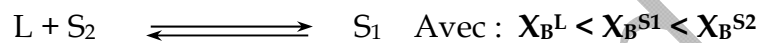
► Le solide **eutectique n'est pas un corps pur** : c'est un mélange de cristaux de (A) et de (B) avec : $X_B^{S1} < X_B^L < X_B^{S2}$.

2) Diagramme présentant une préteixie (point péritectique)

Dans le cas d'une péritectique, le liquide (L) existe à une température inférieure à celle de l'invariant (M) c. à. d. que le domaine ($S_1 + L$) qui était au-dessus passe au-dessous.

A la température T_P (P : point péritectique) coexiste 3 phases en équilibre ($F = 4 - \varphi =$

1). Sur le palier péritectique (PN), le système subit la transformation suivante :



► **Règle des segments inverses** : Le théorème des segments inverses s'applique à la détermination des masses ou quantités de solide et de liquide en équilibre pour tout système dont le point représentatif n'appartient pas à l'isotherme du point eutectique (ou péritectique).

3) Diagrammes isobares de mélanges binaires donnant des composés définis

► Un composé solide **intermédiaire** (noté A_uB_v ou A_xB_y ou A_mB_n), encore appelé **composé défini**, est un corps pur n'existe qu'à l'état solide.



► Détermination de la formule du composé défini (noté I ou C) de composition $X(C)$ ou $W(C)$: $X_B(C) = v/(u + v) \Rightarrow u/v = (1 - X_B(C))/X_B(C)$ ou $X_A/X_B = n_A/n_B = m_A M_B/m_B M_A$ Avec : $X_B = W_B/[W_B + W_A(M_B/M_A)]$ ou $W_B = X_B/[X_B + X_A(M_A/M_B)]$.

► **Composé Intermédiaire Défini Congruent** (ou à fusion congruente) (C.I.D.C.) : c'est un composé qui fond sans se décomposer, il est en contact direct avec le liquide et se comporte comme un corps pur.

► **Composé Intermédiaire Défini Non Congruent** (C.I.D.N.C.) : c'est un composé qui se décompose avant de fondre en donnant un autre solide et un liquide de composition différentes ; il est donc limité vers le haut par un palier péritectique.

Chapitre 8 : Diagrammes de Pourbaix (E-pH)

Aspect thermodynamique de la corrosion humide

1. Etablissement d'un Diagramme Potentiel - pH

Définition

- Un diagramme potentiel - pH permet de préciser, dans le plan (pH, E), les domaines de **prédominance** de différentes **formes dissoutes** et les domaines d'**existence** d'éventuels **précipités** correspondant aux différents états d'oxydation de l'élément considéré.

2. Lecture d'un diagramme E - pH

*L'identification de l'espèce prédominante relative aux différents domaines d'un diagramme découle de la formule de Nernst : la considération de la pente (**-0,06 m. pH/n**) des différents segments - frontières permet en effet de préciser la relation existant entre les espèces séparées par cette frontière. On peut remarquer que :

- * Les **verticales** correspondent à **n = 0** : équilibres **acide - base** ou de **précipitation**
- * Les **horizontales** et les **obliques** correspondent à **n ≠ 0** : équilibre **oxydo -réduction** : le domaine de prédominance de l'oxydant est au-dessus de son réducteur conjugué de cette oblique.

3. Frontière du domaine de prédominance (ions) ou d'existence (solide)

- Un diagramme E-pH est tracé pour une concentration totale donnée en espèces solubles : **[espèce dissoute] = C_{tracé} = C_{tr}** : concentration de tracé (ou de travail).
- La frontière entre le domaine d'existence du solide et le domaine de prédominance est obtenue lorsque la concentration en espèce soluble est égale à la concentration totale en espèce soluble.
- La frontière entre un précipité et l'élément au même nombre d'oxydation se présente sous la forme d'un segment parallèle à l'axe des potentiels.

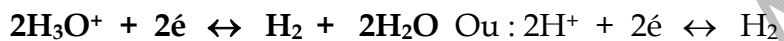
Exemples :

- Espèce dissoute et un solide (Cr_(sd) et Cr³⁺) : [Cr³⁺] = C_{tr}
- Espèce dissoute et un gaz (Cl⁻ et Cl_{2(g)}) : [Cl⁻] = C_{tr} et [P_{Cl2}] = P_{tr}

- Espèces dissoutes (Cr^{3+} et CrO_4^{2-}) sur la frontière : $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = C_{\text{tr}}/2$
- Espèces dissoutes (Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) sur la frontière : $[\text{Cr}^{3+}] = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_{\text{tr}}/2$

Démarche :

- On classe les espèces par n. o. croissant et on écrit la demi-équation électronique pour chaque couple puis la formule de Nernst correspondante.
- On détermine pour chaque degré d'oxydation les valeurs de pH limitant les domaines de prédominance.
- On établit les variations des potentiels des différents couples en fonction du pH.
- On trace les droites correspondante.

4. Diagramme E-pH de l'eau*L'eau oxydante : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ 

$$E = E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) + (0,06/2) \log([\text{H}_3\text{O}^+]^2/P_{\text{H}_2})$$

$$\text{Si } P_{\text{H}_2} = 1\text{bar} : E = 0 + 0,06 \log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow E_1 = -0,06\text{pH} : \text{droite linéaire de pente } (-) : \text{Figure 1.}$$

*L'eau réductrice : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 

$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + (0,06/4) \log([\text{H}_3\text{O}^+]^4 P_{\text{O}_2})$$

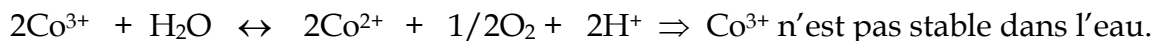
$$\text{Si } P_{\text{O}_2} = 1\text{bar} : E = 1,23 + 0,06 \log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow E_2 = 1,23 - 0,06\text{pH} : \text{droite affine de pente } (-) : \text{Figure 1.}$$

*L'intérêt de ce diagramme est de pouvoir nous renseigner sur la stabilité des espèces d'un couple redox (Ox/Red) en solution aqueuse :

***Zone (A)** : Si $E_{\text{Ox/Red}} > 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ alors Ox est plus oxydant que O_2 donc Ox oxyde l'eau : $\text{Ox} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Red} + \text{O}_2$

Exemple : $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} : E^\circ = 1,83 \text{ V} > 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad \forall \text{ le pH}$



Dans la zone (A) figure les oxydants les plus forts que O_2 , donc ces oxydants (Co^{3+}) n'existent pas dans l'eau.

$\Rightarrow$ **Zone (A) : Domaine d'oxydation de l'eau** (Figure 1)

***Zone (C)** : Si $E_{\text{Ox/Red}} < -0,059\text{pH}$ alors Red est plus réducteur que H_2 donc Red réduit l'eau : $\text{Red} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ox} + \text{H}_2$

Exemple : $\text{Na}^+/\text{Na} : E^\circ = -2,71 \text{ V} < -0,06 \text{ pH}$



$\Rightarrow$ **Zone (C) : Domaine de réduction de l'eau** (Figure 1)

***Zone (B) :** Ox et Red ne peuvent ni réduire ni oxyder H_2O : les formes de ce couple peuvent coexister dans l'eau.

$\Rightarrow$ **Zone (B) : Domaine de stabilité de l'eau** (Figure 1)

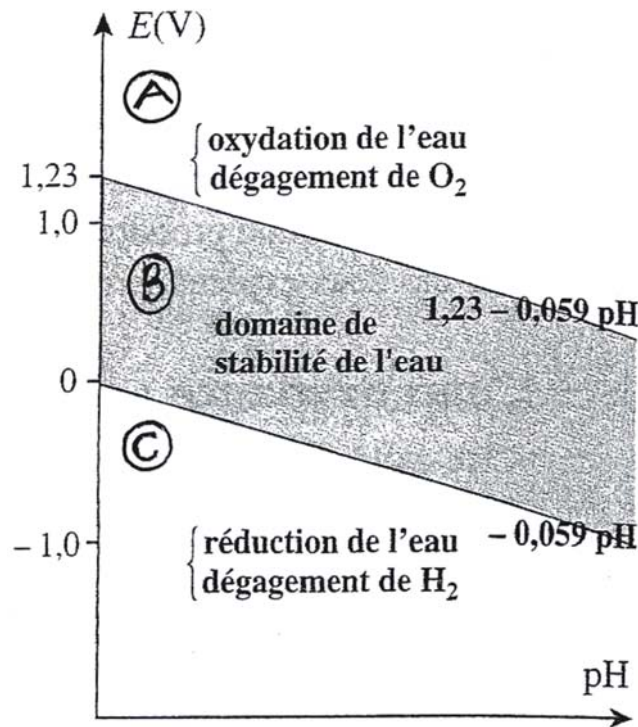


Figure 1 : Diagramme E - pH de l'eau.

5. Diagramme E-pH du Zinc (Figures 2-3)

a) Présentation

Espèces : $\text{Zn}_{(s)}$, Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

no : 0 +II +II +II

$$[\text{Zn}^{2+}] + [[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] \leq C_{\text{tr}} = 0,01 \text{ mol/L}$$

b) Limites de précipitation

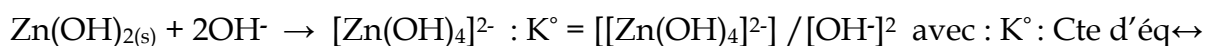
► $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ avec : $[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{tr}} = 0,01 \text{ mol/L}$.

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-17} \text{ or } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

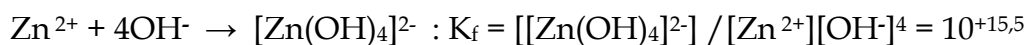
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = C_{\text{tr}} K_e^2 / K_s$$

- Si $C_{\text{tr}} = 0,01 \text{ mol/L}$ alors $\text{pH}_1 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,5$: segment 1 : Figures (3).

► Zn(OH)_2 se transforme en $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$



Or $K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-17}$ et



$\Rightarrow K^\circ = K_s \cdot K_f = 10^{-1,5}$ avec : K_f : Cte de formation de $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ et $[(\text{Zn(OH)}_4)^{2-}] = C_{tr}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-1,5} K_e^2 / C_{tr}$$

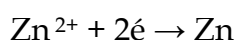
- Si $[(\text{Zn(OH)}_4)^{2-}] = C_{tr} = 0,01 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH}_2 = 13,75$: segment 2 : Figure 3.

no / pH	0	6,5	13,75	14
+II	Zn^{2+}	Zn(OH)_2	$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$	
0	Zn	Zn	Zn	

c) Réactions et expressions des potentiels :

Etude du couple Zn(II)/Zn(0)

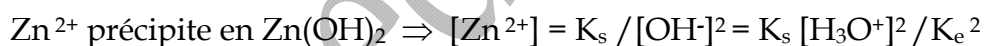
pH < 6,5



$$E_1 = -0,76 + (0,06/2) \log [\text{Zn}^{2+}]$$

Or : $[\text{Zn}^{2+}] = C_{tr} = 0,01 \text{ mol/L} \Rightarrow E_1 = -0,82 \text{ V}$: segment 3 : Figure 3.

6,5 < pH < 13,75

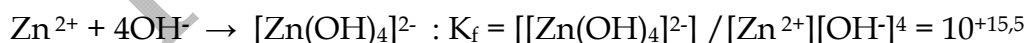


$$E_2 = -0,76 + (0,06/2) \log K_s [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_e^2$$

$\Rightarrow E_2 = -0,43 - 0,06 \text{ pH}$: segment 4 : Figure 3.

pH $\geq 13,75$

Zn(OH)_2 se transforme en $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$:



$$\Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}}{K_f [\text{OH}^-]^4} = C_{tr} / K_f [\text{OH}^-]^4 = C_{tr} [\text{H}_3\text{O}^+]^4 / K_f K_e^4$$

$$E_3 = -0,76 + (0,06/2) \log C_{tr} [\text{H}_3\text{O}^+]^4 / K_f K_e^4$$

$C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol/L} \Rightarrow E_3 = 0,390 - 0,12 \text{ pH}$: segment 5 : Figure 3.

6. Réactivité d'un métal en milieu aqueux : Stabilité et corrosion du métal

Les diagrammes E-pH présentent l'aspect thermodynamique de réactions se produisant en solution et atteignant un état d'équilibre (Figures 3). Ils permettent aussi de distinguer le comportement d'un élément porté à un certain potentiel et placé dans une solution aqueuse de pH variable (Figure 3). On peut distinguer 3 zones dans le diagramme E- pH :

► **Zone d'immunité** : porté à un certain potentiel et dans une certaine zone de pH, le métal est **inaltéré**, cette **zone de stabilité du métal** est appelée la zone d'immunité. Exemple : Métal (Fer, Cuivre, Zinc).

► **Zone de corrosion** : il s'agit des différents domaines dans lesquels se forment des composés solubles. Suivant le pH, on parlera de corrosion acide ou de corrosion basique. Exemple : Ion Métallique (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).

► **Zone de passivation** : ce sont les domaines où des composés solides se forment et, en se déposant à la surface du métal, le protègent d'une corrosion ultérieure. Cette couche imperméable d'oxyde ou d'hydroxyde formant une protection contre la corrosion du métal. Exemple : oxyde ou hydroxyde [$\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{Cu}(\text{OH})_2$].

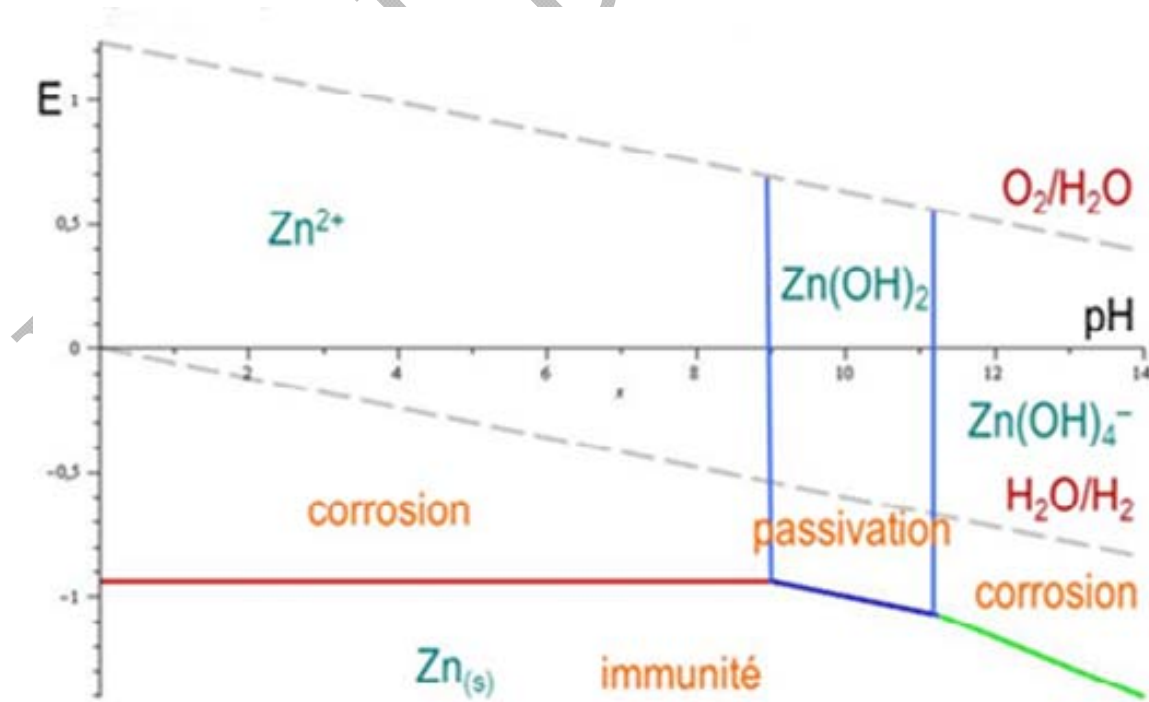


Figure 2 : Diagramme E - pH du Zinc ($C_{tr} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Attaque du métal zinc par une solution aqueuse

Diagramme potentiel-pH du zinc

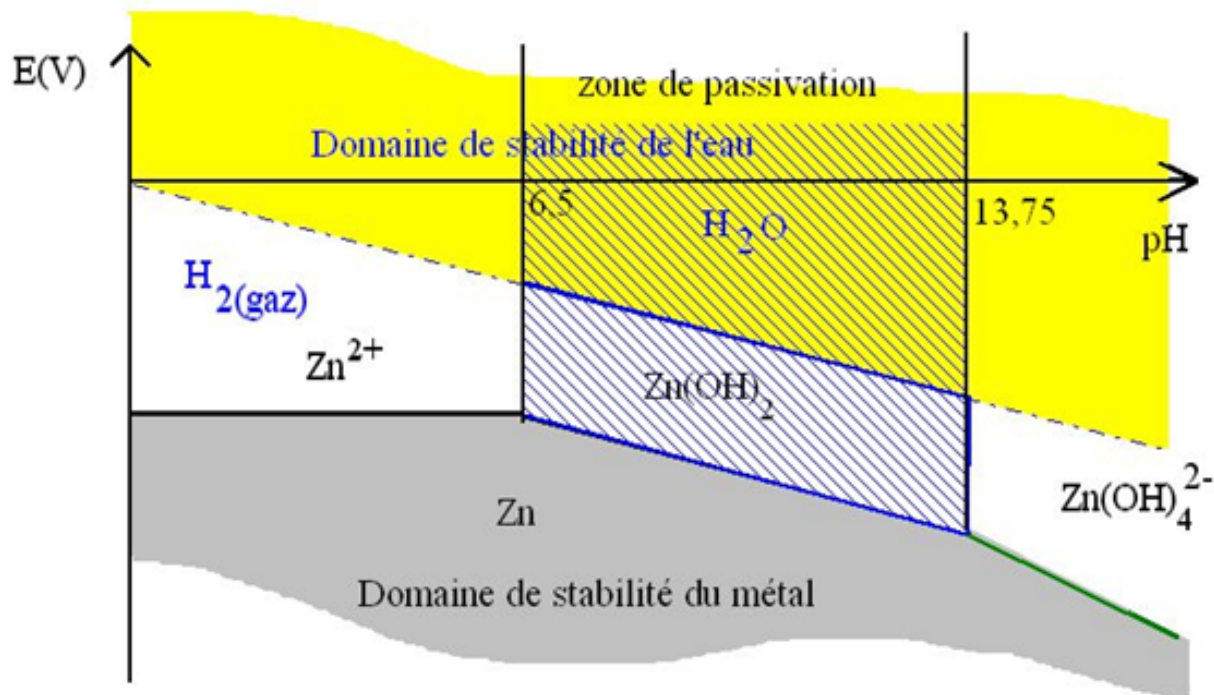


Figure 3 : Domaines de stabilité, de corrosion et de passivation du Zinc ($C_{tr} = 10^{-2}$ mol.L⁻¹).

Remarque :

En milieu basique ($6,5 < pH < 13,75$), il se forme $Zn(OH)_{2(sd)}$. Ce solide forme une couche protectrice qui arrête l'attaque par l'eau (zone de passivation).

Chapitre 9 : Aspect cinétique des réactions d'oxydo-réduction : Courbes Intensité - Potentiel

L'étude thermodynamique d'un système électrochimique se révèle le plus souvent insuffisante pour comprendre et interpréter les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent à l'interface d'une électrode. L'étude de la vitesse électrochimique apporte les compléments nécessaires.

I. Cinétique et réactions électrochimiques

1. Réactions électrochimiques

- On appelle réactions électrochimiques, la réaction d'échange d'électrons entre le conducteur métallique et l'oxydant ou le réducteur du couple constitutif de l'électrode.
- Un système électrochimique est constitué par un couple rédox et une électrode. Il peut se produire à la surface de l'électrode la réaction suivante : $\alpha \text{ Ox} + n\text{e} \leftrightarrow \beta \text{ Red}$
- La circulation des électrons dans l'électrode se traduisant par un courant électrique. Lorsque le système est à l'abandon (courant nul), l'équilibre électrochimique est réalisé, et le potentiel de l'électrode est déterminé par la loi de Nernst :

$$E_{TD} = E_{eq} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log[(a_{Ox})^\alpha / (a_{Red})^\beta]$$

2. Vitesse d'une Réaction électrochimique

On étudie la vitesse de transfert des électrons entre deux phases différentes : celle à **conduction électronique** (le **métal**) et celle à **conduction ionique** (l'**électrolyte**).

Soit la réaction suivante : $\alpha \text{ Ox} + n\text{e} \leftrightarrow \beta \text{ Red}$ avec : α, β et $n > 0$

- La cathode (Pôle +) est le siège d'une réduction : $\alpha \text{ Ox} + n\text{e} \rightarrow \beta \text{ Red}$

$$V_{Red} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn(Ox)}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{dn(Red)}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn(e)}{dt}$$

- L'anode (Pôle -) est le siège d'une oxydation : $\beta \text{ Red} \rightarrow \alpha \text{ Ox} + n\text{e}$

$$V_{Ox} = \frac{1}{\alpha} \frac{dn(Ox)}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn(Red)}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dn(e)}{dt}$$

Avec :

dn(Ox) : Variation du nombre de moles du corps Ox disparaissant par unité de surface de l'électrode pendant le temps dt.

dn(é) : Variation du nombre de moles d'électrons échangés par unité de surface de l'électrode pendant le temps dt.

Remarque : La variation dn(Ox) est négative (le corps Ox disparaît lors de la réaction), alors que la variation dn(Red) est positive (le corps Red apparaît lors de la réaction).

L'échange électronique s'effectue à l'interface entre le conducteur et l'oxydant, donc, on doit faire intervenir la surface « S » de l'électrode.

$$V_{Ox} = \frac{1}{\alpha S} \frac{dn(Ox)}{dt} = - \frac{1}{\beta S} \frac{dn(Red)}{dt} = \frac{1}{nS} \frac{dn(é)}{dt}$$

$$\text{de même : } V_{Red} = - \frac{1}{\alpha S} \frac{dn(Ox)}{dt} = \frac{1}{\beta S} \frac{dn(Red)}{dt} = - \frac{1}{nS} \frac{dn(é)}{dt}$$

3. Lien entre Intensité électrique et Vitesse d'une Réaction électrochimique

- La charge électrique (q) d'une mole d'électrons valant 1 Faraday ($q = 1F = N_A \cdot e = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$), alors que la charge électrique élémentaire (dq) pendant le temps « dt » vaut : $dq = F \cdot dn(é)$

$$V_{Red} = V_c = - \frac{1}{nS} \frac{dn(é)}{dt} = - \frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt}$$

Or l'intensité du courant électrique : $i = \frac{dq}{dt}$

Soit : L'intensité électrique cathodique traversant l'électrode : $i_c = - n.F.S.V_c$

De même : L'intensité électrique anodique traversant l'électrode : $i_a = + n.F.S.V_a$

- La vitesse globale d'une réaction électrochimique : $V(t) = V_a - V_c$

- L'intensité du courant électrique traversant l'électrode : $i(t) = i_a + i_c = n.F.S.V(t)$

Par convention,

> **L'intensité de courant de réduction** (à la **cathode**) est comptée **négativement**, elle correspond à une circulation d'électrons **donnés** par l'électrode à l'électrolyte : $i_c < 0$.

> **L'intensité de courant d'oxydation** (à l'**anode**) est comptée **positivement**, elle correspond à une circulation d'électrons **captés** par l'électrode à l'électrolyte : $i_a > 0$.

4. Etapes de réactions à une électrode

Les étapes élémentaires constituant une réaction électrochimique sont de trois natures :

i) Transfert de matière : c'est l'apport de réactif à l'électrode, ou le départ de produit de l'électrode. Les trois types de transfert de matière sont :

La diffusion : déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. La réaction électrochimique modifie les concentrations en espèces actives au voisinage de l'électrode.

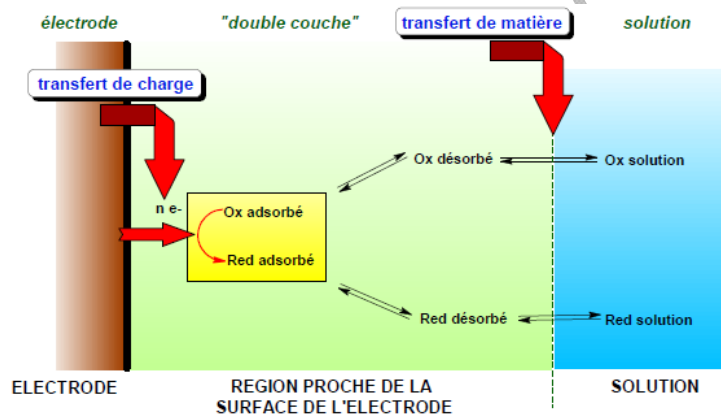
La migration : Déplacement des ions sous l'effet du champ électrique.

La convection : Déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'une agitation mécanique.

ii) **Transformation chimique** dans une zone entourant l'électrode baptisée double couche. Il s'agit de la zone d'activation au sens cinétique du terme.

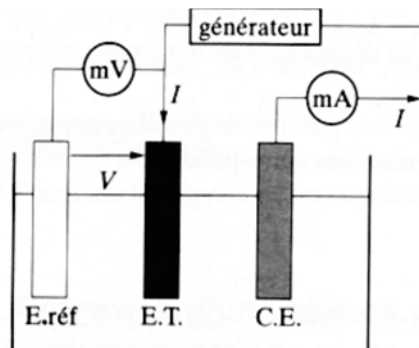
Exemples : Les réactions chimiques éventuelles (tel que les réactions de complexations ou d'acido-basique) et les réactions à l'interface de l'électrode (à la surface) (tel que l'adsorption ou la croissance des cristaux).

iii) **Transfert de charge** : C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode. Le transfert dépend de la nature de l'électrode, l'aire et l'état de surface.



5. Les Courbes intensité potentiel ($i = f(E)$)

L'étude des courbes $i = f(E)$ se fait par un montage à trois électrodes :



- L'électrode étudiée, appelée électrode de travail (E.T.), peut être en position de cathode ou d'anode suivant la tension appliquée, constitutive du système étudié.

- Une deuxième électrode, en métal inerte (généralement en platine), appelée contre - électrode (C.E.), permet d'assurer la fermeture du circuit électrique et la circulation du courant électrique. Nous ne nous intéresserons pas aux réactions qui s'y produisent.
- Une dernière électrode, appelée électrode référence ($E_{\text{réf}}$), est par exemple une électrode au calomel saturé (ESC). Pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par une intensité négligeable.
- Un générateur G permet enfin d'imposer une différence de potentiel ($V_{\text{ET}} - V_{\text{CE}}$) continue et stable entre l'électrode de travail et la contre - électrode.
- Les courbes $I = f(E)$ sont également appelées courbes de polarisation.

II. Allure et interprétations des courbes : $i = f(E)$

1. Cas où le transfert de charges est l'étape cinétiquement limitante

a) Phénomène de surtension :

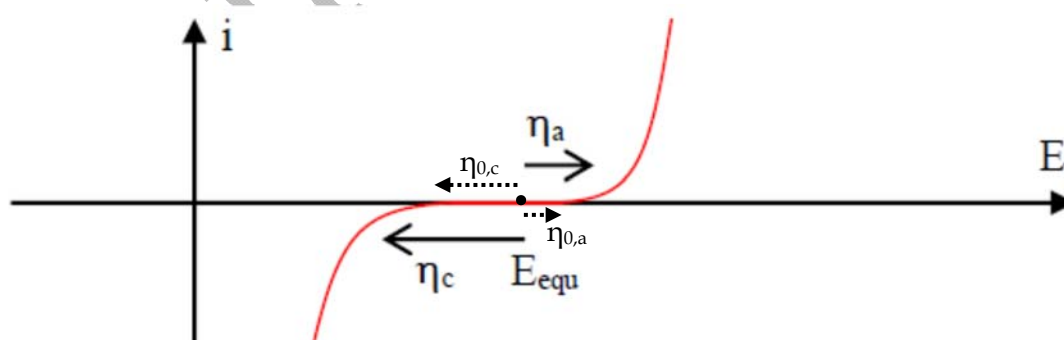
Soit un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red et Ox. On peut calculer, avec la loi de Nernst, le potentiel d'oxydo-réduction du couple rédox constitutif de l'électrode, appelé le **potentiel d'équilibre** (E_{eq}).

On appelle **surtension** l'écart de potentiel par rapport au potentiel à l'équilibre :

$$\eta = E - E_{\text{eq}}$$

► Pour réaliser **une Oxydation** ($i > 0$), il faut une surtension positive ($\eta > 0$) $\Rightarrow E > E_{\text{eq}}$
 $\Rightarrow$ l'électrode : **anode** $\Rightarrow$ la **surtension anodique** est positive ($\eta_a = E_a - E_{\text{eq}} > 0$).

► Pour réaliser **une Réduction** ($i < 0$), il faut une surtension négative ($\eta < 0$) $\Rightarrow E < E_{\text{eq}}$
 $\Rightarrow$ l'électrode : **cathode** $\Rightarrow$ la **surtension cathodique** est négative ($\eta_c = E_c - E_{\text{eq}} < 0$).



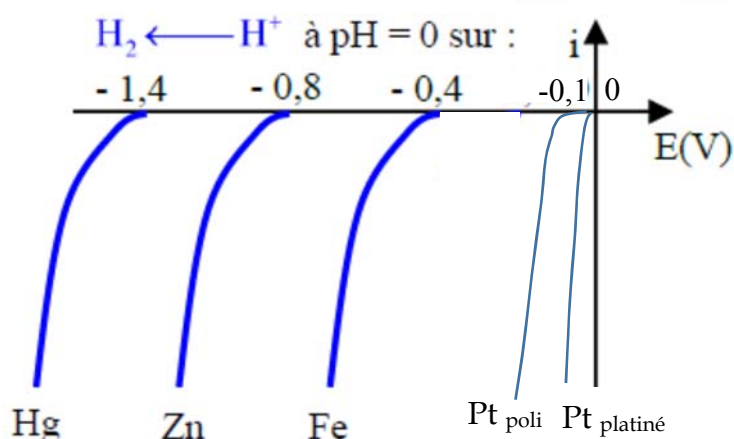
- Le tracé des courbes intensité - potentiel ($i = f(E)$) pour s'affranchir de la dimension du conducteur métallique ou le tracé des courbes de polarisation $E = f(i)$ permet d'étudier l'influence du potentiel imposé au conducteur métallique sur la vitesse de la réaction électrochimique se déroulant au niveau de cette électrode.

- Les surtensions dépendent du couple rédox considéré mais aussi de la nature de l'état de surface du conducteur électronique.

- Les surtensions sont définies pour tout courant i , que le système soit rapide ou lent. On les qualifie de « surtensions de seuil » (ou surtensions à vide $\eta_{0,a}$ et $\eta_{0,c}$) lorsqu'elles sont données pour $i = 0$ (système lents uniquement).

Exemple : La surtension pour le couple redox H^+/H_2 (à $pH = 0$)

Métal (M)	Pt platiné	Pt poli	Fe	Zn	Hg
$\eta_{0,c}$ (V)	- 0,01	- 0,1	- 0,4	- 0,8	- 1,4
Type	Rapide	Lent			Très lent

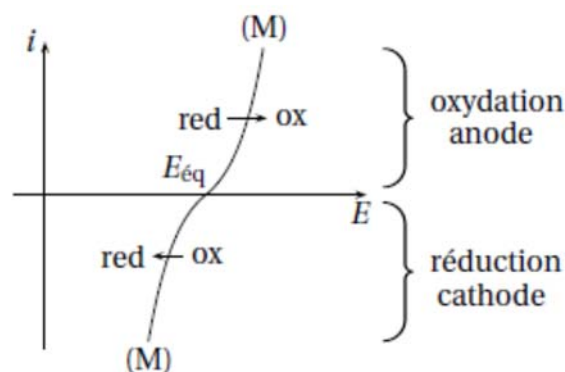


L'allure des courbes $i = f(E)$ permet de distinguer deux cas typiques : les systèmes rapides et les systèmes lents :

b) Système rapide

Un système est dit rapide, si l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de matière. Il est caractérisé par une intensité importante dès que $E \neq E_{eq}$. Un système rapide correspond généralement à un faible changement de structure entre l'Oxydant et le Réducteur, l'intensité (i) croît rapidement avec E , tel que : Fe^{3+}/Fe^{2+} .

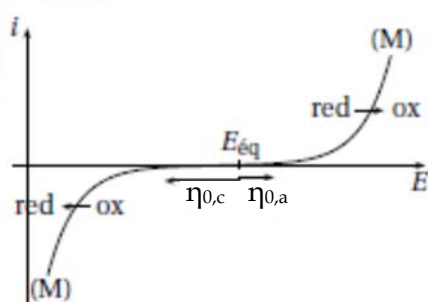
Pour un système rapide, la surtension ($\eta = E - E_{eq}$) tend vers zéro quand i tend vers zéro. On lit pour $i = 0$, la valeur du potentiel de Nernst.



c) Système lent

Un système est dit lent si l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de charge. Il est caractérisé par une surtension anodique $\eta_a > 0$ ou cathodique $\eta_c < 0$:

- Il faut appliquer un potentiel $E > E_{\text{éq}} + \eta_{0,a}$ pour observer une intensité anodique non nulle.
- Il faut appliquer un potentiel $E < E_{\text{éq}} + \eta_{0,c}$ pour observer une intensité cathodique non nulle.
- L'intensité reste quasiment nulle sur une plage de tension au tour de la tension d'équilibre.
- Si la réaction électrochimique se traduit par une importante modification de structure entre Ox et Red, le système est en général lent tel que : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 .
- Le caractère lent ou rapide d'un système dépend du couple redox mais aussi de l'électrode.



2. Cas où la vitesse de réaction est limitée par diffusion

a) Présence d'un seul couple redox :

• Palier de diffusion (ou plateau) :

Quand la surtension est élevée, le transfert de charge est rapide ; la cinétique peut alors être limitée par le transfert de matière : la vitesse de la réaction (dont

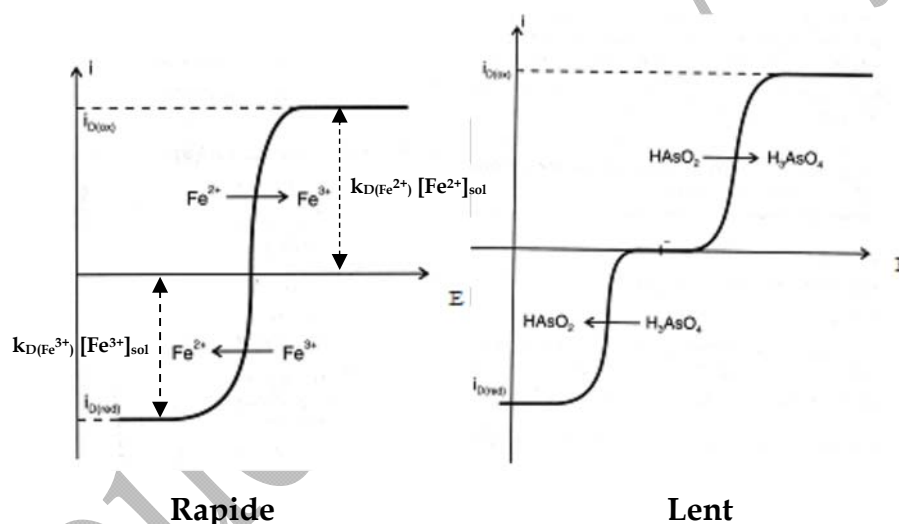
l'intensité) est plafonnée par la vitesse maximale à laquelle les réactifs peuvent être amenés sur l'électrode par diffusion. On observe un **palier de diffusion**.

- L'intensité du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration du réactif considéré, et au nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique en jeu.

- On n'observe pas de palier de diffusion quand il n'y a pas de vitesse limite d'apport en réactif sur l'électrode. C'est le cas quand le réactif :

- est le métal constitutif de l'électrode ;
- est le solvant ;
- est en concentration élevée.

- Le courant de la diffusion anodique « I_{Da} » est proportionnel au coefficient de diffusion du réducteur ($k_{D(Red)}$) et à la concentration du réducteur ($[Red]_{sol}$) entre la solution et l'électrode : $I_{Da} = k_{D(Red)} [Red]_{sol}$ De même : $I_{Dc} = k_{D(Ox)} [Ox]_{sol}$

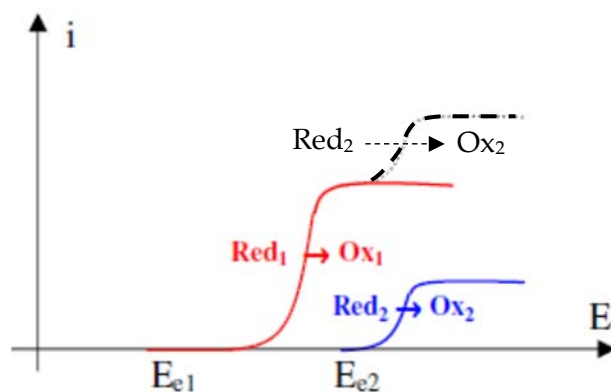


b) Présence de plusieurs couples rédox à l'électrode (Vagues successives)

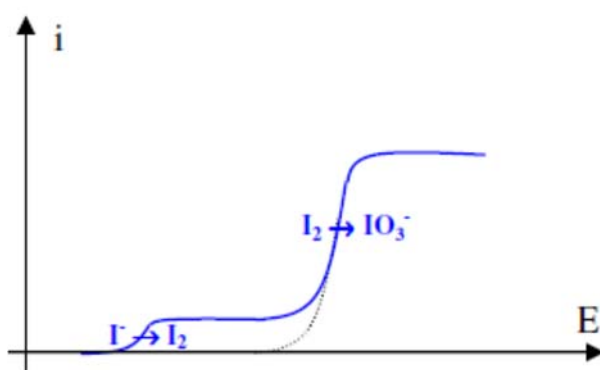
Lorsque plusieurs espèces sont susceptibles de réagir à une électrode, les courants correspondants s'ajoutent ; la courbe intensité - potentiel présente alors des vagues successives correspondant, dans l'exemple ci-contre, aux réactions :



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.



Exemple : Oxydation des ions iodure en diiode et iodate en milieu acide. Les courbes anodiques correspondantes sont données sur la Figure suivante :



⇒ Le courant limite de diffusion est dans les deux cas proportionnel à $[I^-]$ et au nombre d'électrons échangés ; le second palier est donc 5 fois plus haut que le premier.

3. Limitation par le solvant (Couple de l'eau)

L'eau (oxydant et réducteur) peut réagir à chaque électrode :

Anode (Oxydation) : $2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ avec, $E^0 = 1,23 \text{ V}$.

Cathode (Réduction) : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ avec, $E^0 = 0,00 \text{ V}$.

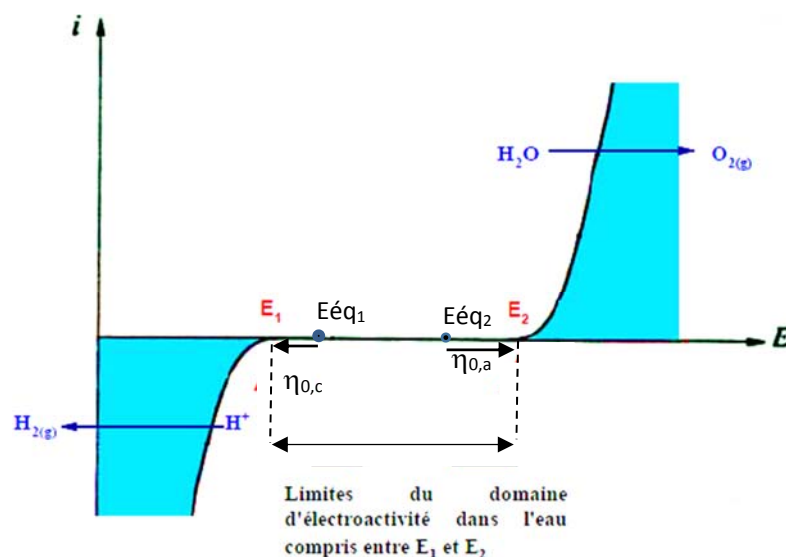
- Les couples de l'eau présentent des surtensions qui dépendent des électrodes utilisées.

- Le domaine d'électroactivité du solvant est la plage de potentiel située entre les deux courbes intensité-potentiel du solvant.

- Toute espèce dont la courbe intensité-potentiel est située hors de ce domaine ne peut réagir à l'électrode correspondante : elle est dite électro-inactive.

> La largeur du domaine d'électroactivité de l'eau dépend de la nature des électrodes utilisées. Il est le plus étroit avec des électrodes de platine.

> Les courbes anodique et cathodique de l'ion sulfate SO_4^{2-} sont situées hors du domaine de l'eau. Cet ion étant électro-inerte, il est fréquemment utilisé comme électrolyte.



On appelle "mur du solvant" les deux branches correspondant à la réduction et à l'oxydation du solvant.

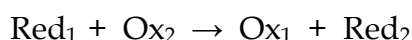
Remarques :

- L'oxydation de l'eau est lente ($\eta_{0,a} = 0,6 \text{ V}$).
- La réduction de l'eau dépend fortement du métal utilisé comme électrode.

III. Réactions d'oxydo - réduction spontanées

1. Réactions spontanées en solution (Potentiel Mixte)

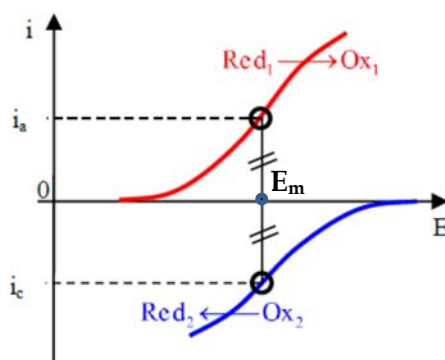
Soient les deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 . La réaction spontanée entre Red_1 et Ox_2 . D'un point de vue thermodynamique, la réaction :



est quantitative si $E_{2\text{éq}} > E_{1\text{éq}}$. Elle sera effectivement observée si sa vitesse est notable, c'est-à-dire s'il existe un potentiel E_m , appelé **potentiel mixte** (c'est le potentiel mesuré au point de fonctionnement), tel que :

$$i_a(E_m) = -i_c(E_m)$$

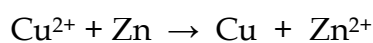
C'est à dire à l'abandon ($i = 0$: sans courant extérieur imposé), une électrode mixte prend un potentiel appelé «potentiel mixte E_m » dont la valeur dépend des vitesses des réactions anodique et cathodique, et se situe entre les potentiels d'équilibre de chacune des réactions partielles.



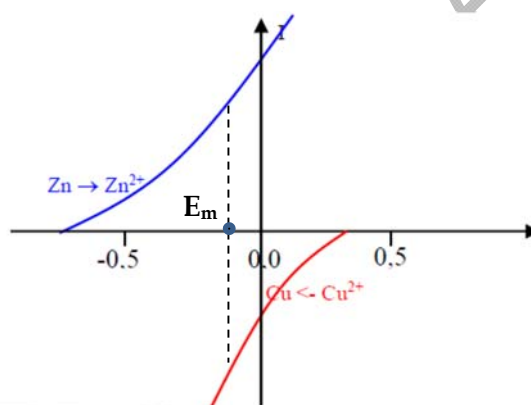
2. Action d'un cation métallique sur un métal :

- **La cémentation** : est la réaction de réduction d'un cation métallique par un autre métal. Cette réaction n'est possible que s'il existe un potentiel mixte.

Exemple :

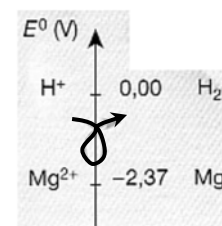
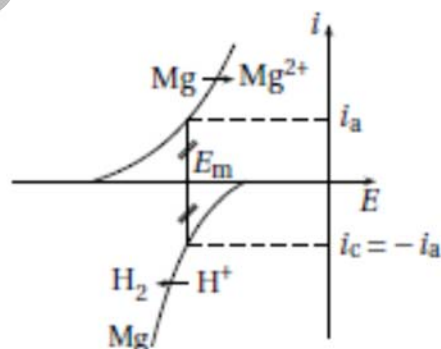
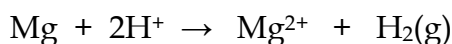


Les échanges d'électrons s'effectuent à la surface du Zinc solide, la cinétique est fixée par les couples présents et par l'aire du contact électrode / solution.



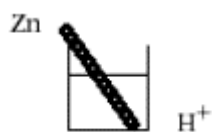
3. Action des acides sur les métaux :

Exemple 1 : L'existence d'un potentiel mixte permet de prévoir l'attaque du magnésium, on observe un dégagement de dihydrogène au niveau du métal magnésium :



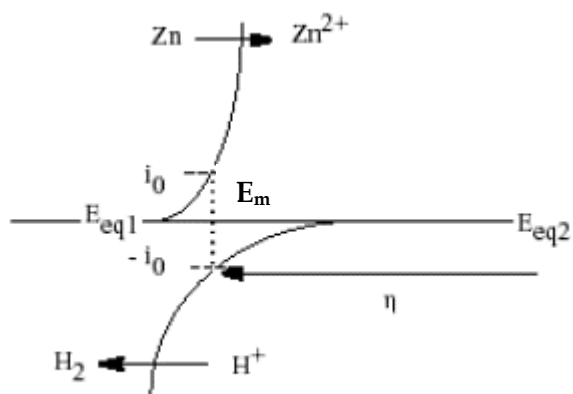
Aspect Cinétique

Thermodynamiquement

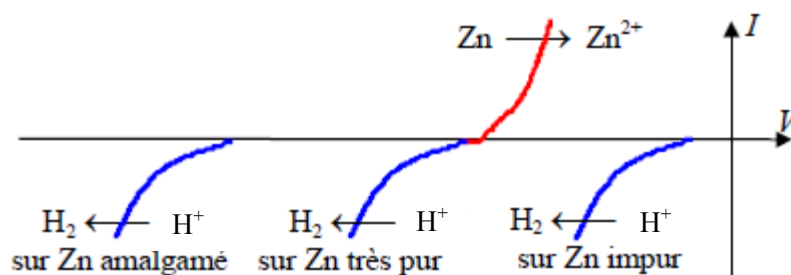
Exemple 2 : Attaque du zinc par H^+ 

Le zinc est attaqué en présence d'un acide. C'est une réaction thermodynamiquement très favorable. Cependant, la thermodynamique n'explique pas pourquoi la vitesse d'attaque varie allant même jusqu'à devenir négligeable dans le cas où le zinc est très pur. On voit que la vitesse d'attaque, qui correspond au courant d'échange i_0 entre les deux couples, va dépendre de la position respective des deux courbes. Celle-ci est principalement influencée par la surtension η de dégagement de H_2 sur le zinc qui dépend en particulier de la pureté du zinc.

Le potentiel E pris par la lame de zinc qui correspond à l'égalité des intensités des courants d'oxydation et de réduction est ici un potentiel mixte. Il doit être situé à "droite" de la courbe Zn/Zn^{2+} pour permettre l'oxydation de Zn et à "gauche" de la courbe H^+/H_2 pour permettre la réduction de H^+ . L'attaque du métal est donc possible s'il existe une zone de potentiel commune permettant l'oxydation du métal et la réduction de H^+ , ce qui impose la disposition des deux courbes intensité-potentiel.

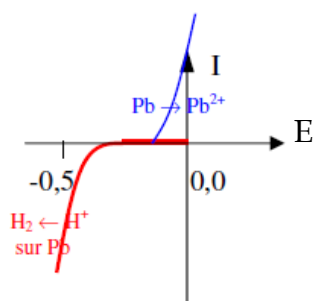


Lorsque le zinc est très pur, la surtension de dégagement de H_2 est très forte donc la courbe de réduction de H^+ passe à "gauche" de la courbe d'oxydation de Zn . Il n'y a plus alors de zone de potentiel commune permettant d'obtenir un courant d'échange i_0 par conséquent le zinc n'est plus attaqué :

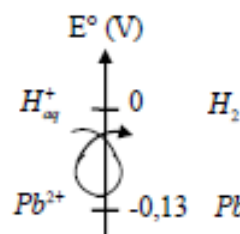


Exemple 3 : Action de l'acide chlorhydrique sur le plomb. $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$.

La thermodynamique prévoit l'attaque de H^+ sur le plomb ; or la réaction n'est pas observée. Il y'a blocage cinétique. La surtension cathodique de l'eau sur Pb vaut environ $-0,5 \text{ V}$.



Aspect cinétique



Aspect thermodynamique

4. Réaction spontanée dans une pile

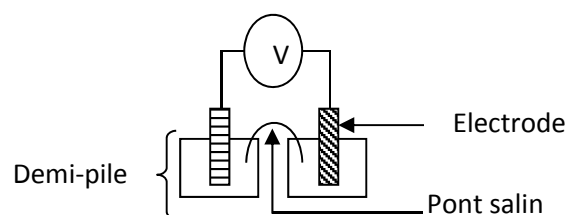
a) La pile est une transformation spontanée

La Pile est un dispositif constitué de deux demi-piles, reliées par un pont salin (substance inerte à base d'ions) qui ferme le circuit.

Chaque demi-pile est constituée du même élément (ex : Cu^{2+}/Cu , Ag^+/Ag ...)

Anode : borne - (attire les anions) $\rightarrow$ Oxydation

Cathode : borne + (attire les cations) $\rightarrow$ Réduction



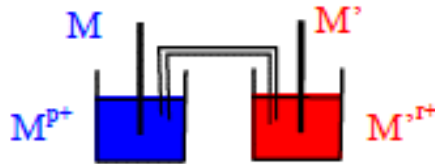
La réaction dans une pile est une réaction d'oxydoréduction spontanée.

- Une pile est utilisée lorsqu'elle est à l'équilibre ou lorsque l'un de ses réactifs a été entièrement consommé.
- La f.e.m. (force électromotrice = tension à vide) diminue au cours du temps pour atteindre 0 (pile usée).
- Tension à vide : est la f.e.m de la pile lorsqu'elle ne débite pas (c.à.d aucun courant ne circule à l'intérieur $i = 0$).

Remarque : L'énergie emmagasinée par la pile est l'énergie chimique totale susceptible d'être transformée en énergie électrique.

b) Pile et courbes $i = f(E)$:

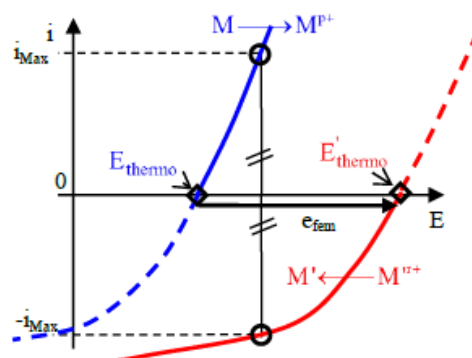
Une pile (ou un accumulateur qui débite) est un système siège d'une transformation spontanée.



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 ci-contre.



- L'abscisse des points représentatifs du système (repérés par $\diamond$) 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.

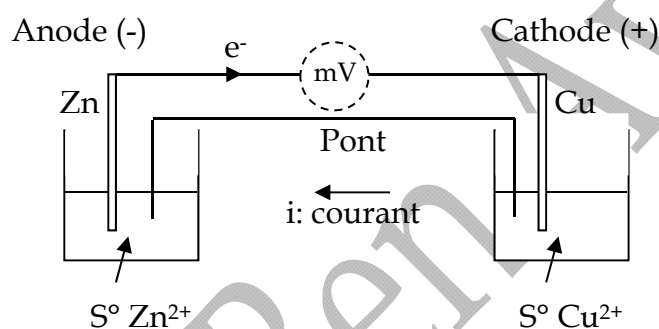
- si les deux lames sont en court-circuit (connexion), elles prennent le même potentiel. La pile débite une intensité I dans le circuit extérieur : $i = i_a = -i_c \neq 0$. On trouve alors l'intensité maximale i_{Max} que peut débiter la pile. Les points représentatifs du système (repérés par $\circ$) permettent de retrouver les réactions aux électrodes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{oxydation (anodique)} : M \rightarrow M^{p+} + p e^- \\ \text{réduction (cathodique)} : M'^{r+} + r e^- \rightarrow M' \end{array} \right.$$

Avec i_{Max} : le débit d'un courant dans la pile

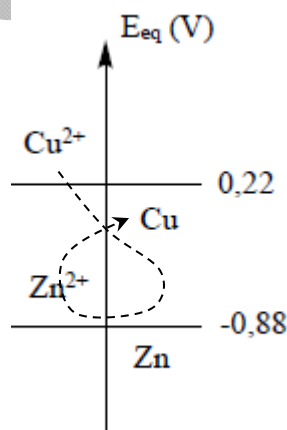
La transformation chimique spontanée qui intervient dans la pile est donc modélisée par l'équation de réaction : $rM + pM'^{r+} \rightarrow rM^{p+} + pM'$

Exemple : soit la pile : $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}//\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}/\text{Cu}$

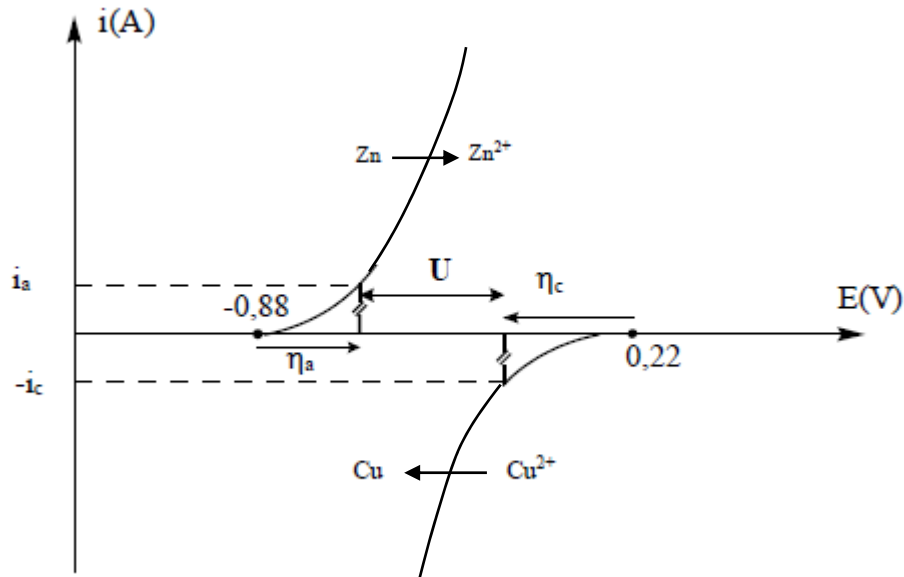


En tenant compte des potentiels d'oxydoréduction standards, il est possible de

prévoir la réaction : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ dans la pile grâce à l'écriture de l'échelle de potentiels ci-dessous. (En utilisant la règle de gamma).



Mais cette prévision thermodynamique peut être complétée par l'aspect cinétique en faisant appel aux courbes intensité-potentiel des deux systèmes qui sont rapides et ne présentent pas de surtension à vide ($\eta = 0$ pour $i = 0$) :



Compte tenu de la prévision thermodynamique, la seule branche cathodique à considérer est celle de cuivre, et la seule branche anodique est celle du zinc, aussi on peut simplifier la représentation en faisant apparaître le point de fonctionnement du circuit et la différence de potentiels U à ses bornes.

Lorsque la pile est en fonctionnement, elle se comporte en générateur électrique. Elle répond alors à la loi d'ohm.

$$U = E - R \times i$$

U : tension aux bornes de la pile (V)

I : intensité du courant (A)

E : f.é.m. de la pile (V) ; avec $E_{\text{pile}} = E_c - E_a$

R : résistance interne de la pile (Ω)

Or on a : $\eta_a = E_a - E_{\text{éqa}}$ et $\eta_c = E_c - E_{\text{éqc}}$

$$\Rightarrow U = E_{\text{éq, cathode}} - E_{\text{éq, anode}} - (\eta_a - \eta_c) - R \times i$$

Dans cet exemple on a :

$U = 0,22 - (-0,88) - (\eta_{0,a} - \eta_{0,c}) - R \times 0 = 1,1\text{V}$ car les deux surtensions anodiques et cathodiques à vide sont nuls (systèmes rapides).

D'où la force électromotrice (f.é.m.) ou la tension à vide (pour $i = 0$) est : $U = 1,1\text{ V}$.

Cours de Chimie Préparation MP-PC-PT #ipeis_FBA

Foued Ben Ayed

Docteur en Chimie

Professeur

Université de Sfax



Foued Ben Ayed, Professeur de Chimie à l'Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Sfax depuis 1997. Enseignant assurant les Cours intégrés de Chimie inorganique aux étudiants de première et deuxième année.

Ses travaux de recherche portent sur l'élaboration et la caractérisation des biomatériaux à base de phosphates de calcium et d'oxydes inertes à usage médical. Membre du Laboratoire de Matériaux Avancés à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax assurant l'encadrement des étudiants en Masters et en Thèses.
