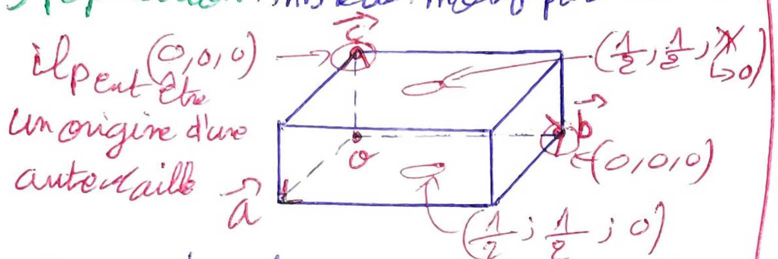
Cristallographie

- le motif : groupe d'atome, d'ion ou des molécules qui se repète à intervalle régulier.
- réseau ; ensemble des pts immaginaires appelés noeuds.
- structure : motif + réseau.
- Maille : parallélépipède (8 sommets) Formée par 3 Vects de translation ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$)

1 motif → Maille primitive

motif > 1 → maille multiple

- population : nbre de motif par maille :


il peut être un origine d'une autre maille
(0,0,0)
$\vec{c}$
($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, ~~1~~ → 0)
$\vec{b}$
(0,0,0)
o
$\vec{a}$
($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; 0)

sommet → $\frac{1}{8}$

face → $\frac{1}{2}$

arrêt → $\frac{1}{4}$

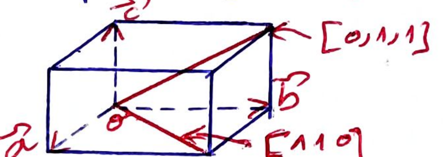
centre → 1

Cherni Fidaa

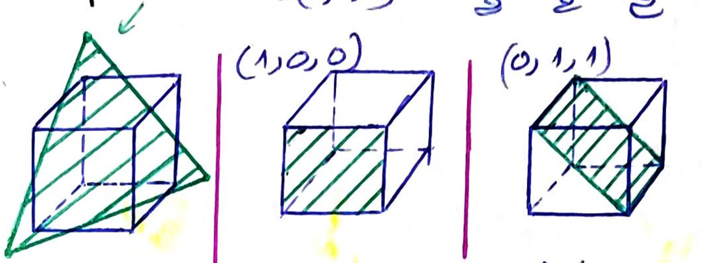
- Mode de réseau (Bravais) :
  - Mode P ; 1 motif sur les 8 sommets. (0,0,0) $n=1$ ⇒ primitive
  - Mode I : $n=2$; [illegible] 1 sur les 8 sommets (0,0,0) ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) et 1 au centre de la maille. centrée
  - Mode F : $n=4$! Face centrée 1 sur les 8 sommet et 6 sur les centre des Faces.

- syst cubique : $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90°$
- syst hex : $a=b+c$ et $\alpha=\beta=90°$ et $\gamma=120°$

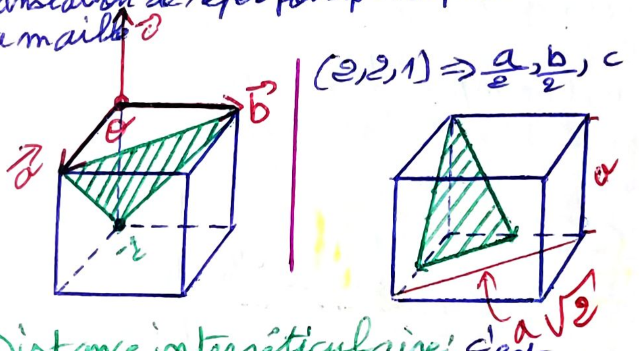
- rangée réticulaire : [u v w] toute droite qui passe par l'origine et le pt (noeud) de cordonné (u, v, w)
- la droite qui passe par l'origine et dite Nodale premier enteeux



- plan réticulaire : (h;k;l) : miller
- le plan coupe l'axe a en $\frac{a}{h}$
- '' '' '' '' b en $\frac{b}{k}$
- '' '' '' '' c en $\frac{c}{l}$
- le nième plan coupe a en $\frac{a\,n}{k}$
- 3ème plan : $n=3$; (2,2,2) ⇒ $\frac{3a}{2}$; $\frac{3b}{2}$; $\frac{3c}{2}$



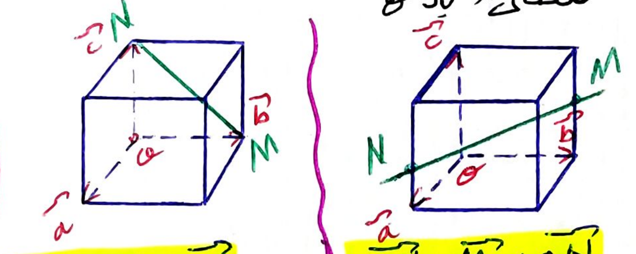
Rq : chg de repère : (1, 1, $\bar{1}$) il faut faire une translation de repère pour que le plan soit dans la maille



- Distance interréticulaire : c'est la distance qui sépare 2 plans consécutif :

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

Rq : trouver les indices du rangée : [illegible]



$\overrightarrow{MN} = \overrightarrow{MO} + \overrightarrow{ON}$
$= -\overrightarrow{OM} + \overrightarrow{ON}$
$= -\vec{b} + \vec{c}$
⇒ $[0\,\bar{1}\,1]$

$\overrightarrow{MN} = \overrightarrow{MO} + \overrightarrow{ON}$
$= -\overrightarrow{OM} + \overrightarrow{ON}$
$= -\vec{b} - \cancel{\frac{\vec{c}}{2}} + \vec{a} + \cancel{\frac{\vec{c}}{2}}$
$= -\vec{b} + \vec{a}$
⇒ $[1\,\bar{1}\,0]$

- loi de Bragg : $\omega = 2\theta$

$$\boxed{2\,d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda \cdot \underset{\text{l'ordre}}{n}}$$

$\theta = \frac{\pi}{2} - \omega = \frac{\omega}{2}$

$\theta \xrightarrow[\text{de Bragg}]{\text{relation}} d \xrightarrow{\text{série}} hkl \longrightarrow \text{identifier} \left\{ \begin{matrix} P \\ F \end{matrix} \right.$

et $a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2+k^2+l^2}$ $\begin{matrix} a_1 = \\ a_2 = \end{matrix} \to a = \text{moy}$

•) Règle de sélection :

•) P : h k l : tous les plans refracté priorité 3

•) I : $h+k+l = 2m$ (paire) priorité 2

•) F : h, k, l : m̂ parité priorité 1

تقدروا الكبير

•) Cordinence : pour un motif considéré, la cordinence c'est le nbre de motif vosins

P : 8

I : 8

F : 12

•) la masse volumique :

$$\rho = \frac{n \times M_{motif}}{\mathcal{N}_A \times V_{maille}}$$ g cm⁻³ kg m⁻³

nbre de motif

$$densité = \frac{\rho}{\rho_{con}}$$

$V_c = a^3$

$V_H = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$

•) La compacité : rapport des volumes occupées par les motifs sur le vol totale de la maille

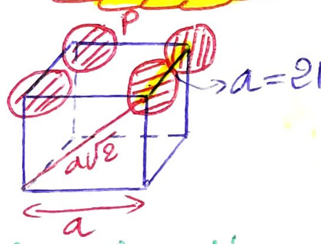
motif ≡ sphère rigide

$$\mathcal{E} = \frac{n \times \frac{4}{3} \pi R_m^3}{V_{maille}}$$ en %

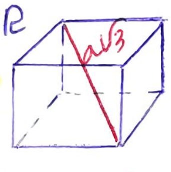
$R_m = \frac{a}{2}$ (P)

$R_m = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ (I)

$R_m = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ (F)



→ $a = 2R$



•) classification des solides cristallin :
- les solides moléculaire : molécule H_2O, CO_2, I_2, ...
- les solides cristaux ionique : NaCl, CsCl ...
- les solide cristaux covalent : carbone, graphite, diamant
- les solides métallique : Fe, Cu, Zn ...

Rq : les liaisons :
- covalent : Tf ↗ mise en commun 2 ē : forte et dirigée $A \overset{\cdot\cdot}{—} B$
- ionique Tf ↗ : A^+ B^- : attraction electrostatique de 2 charges opposées : forte et non dirigé
- métalliques Tf ↗ : $M \longrightarrow M^{n+} + n\bar{e}$ ($Cu \to Cu^{2+} + 2\bar{e}$) attraction cation ⊕, anion ⊖ : forte et non dirigé
- Van der Walls : ← moléculaire Tf ↘ attrac électro des pôles attr dipolaire : faible (dipôle - dipôle)
- hydrogène : faible intra et intermolé T°f ↘ moment dipo ↘ (Vol ↘)

Rq : Tf° ?
- la liaison la plus forte à ↗ Tf° ميذوبش بالساهل

$\ddot{S} \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$; $\bar{P} \begin{smallmatrix} H \\ H \\ H \end{smallmatrix}$

⇒ Tf° S > Tf° P car S possède l'élément qui a les doublets libre plus que P

⇒ le plus électronégatif ~~entre~~ peut avoir une L. hydrogène : Tf ↘

⇒ l'élément qui a le moment dipolaire le plus petit : volume petit : Tf° ↘

Rq :
P plus soluble que b ⇒ f VDW P > f VDW b

Rq : les gaz rares : ما يتخلطوش مع الماء sont apolaire ≠ eau polaire
Tf ↘ ; لا µ°

Rq : Tf° ∼ µ (Vol) ≠ conductibilité, solubilité

Rq : groupe hydrophobes : M°
↘ peu soluble µ → 0
ميتخلطش مع الماء برشا

Rq : la translation :

P : $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$ $n = 1$

I : $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$; $\frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2}$ $n = 2$

F : $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$; $\frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$; $\frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}$; $\frac{\vec{b} + \vec{c}}{2}$ $n = 4$

les unité de mesure de a :

$1\,\mu m = 10^{-6}\,m$

$1\,nm = 10^{-9}\,m$ ↓3

$1\,pm = 10^{-12}\,m$ ↓3

$1\,fm = 10^{-15}\,m$ (femto)

$A° = 10^{-10}\,m$

Rq : les familles des plans réticulaires qui diffractent les RX pour réseau cubique centré sont : (1,1,0) ; (2,0,0) ; (2,1,1) ⇒ $h+k+l = 2m$

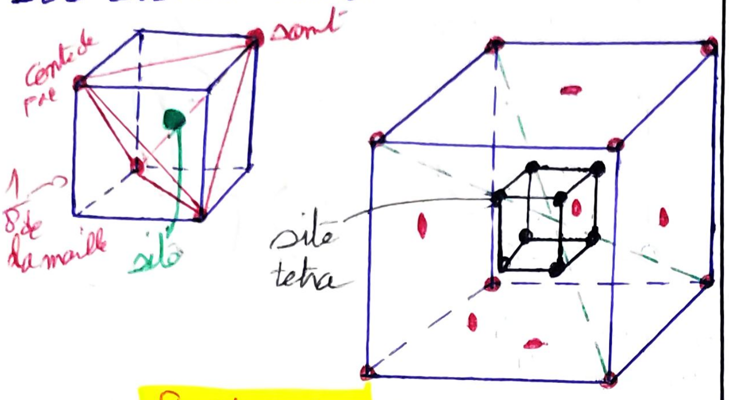
Rq :
- le nbre total de sol cris est 7
- le nbre total de réseau de Bravais = 14

Cherni Fidaa

site interstitels
(cristallographi)

1) site tétraédrique structure CFC : 8

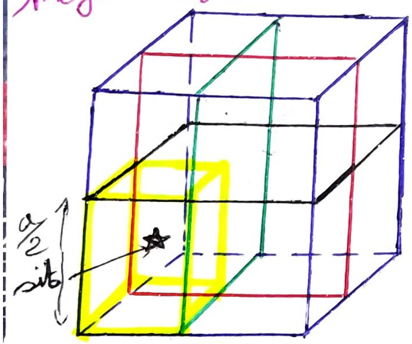
site têtra entre un sommet et 3 centres des faces

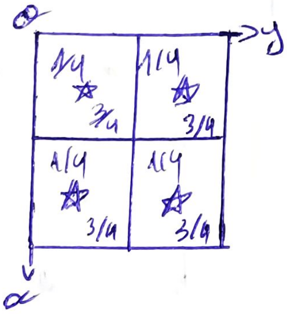


⟹ 8 site têtra

•) coordonnée réduite : 8 : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ⟹ 8 combinaison de $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$

•) projection coté :





•) condition d'insertion :

rt : rayon max de l'atome T qu'on peut insérer dans les sites CFC :

CFC
$a = 2\sqrt{2}R$

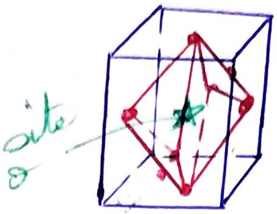
$$R + r_t = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\Rightarrow r_t = 0{,}255R$$

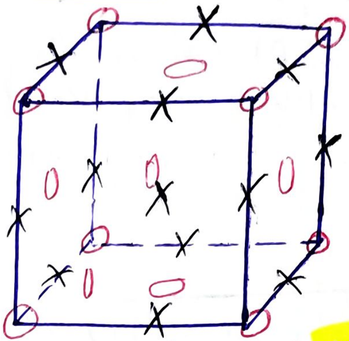
$$\Rightarrow \frac{r_T}{R} \leq 0{,}255$$

2) site octaédrique structure CFC : 4

site octa entre 4 :.



4 site octa : 1 au centre du cube et 3 au milieu des arrêt.

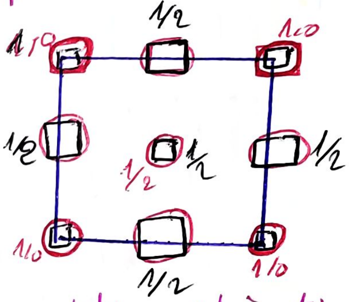


X : site octal
4 sites

•) coordonnée réduite : 4 : 4 comb. des $\frac{1}{2}$

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

•) projection coté :



0 : CFC : 4
□ : site octa : 4

•) condition d'insertion :

ro : rayon max de l'atome qu'on peut insérer dans un site octa

$$R + r_o = \frac{a}{2}$$

$$r_o = 0{,}414R$$

$$\Rightarrow \frac{r_o}{R} \leq 0{,}414$$

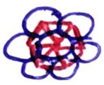
Cherni Fidaa

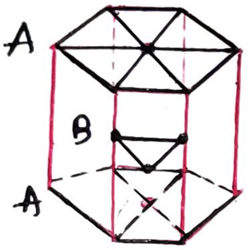
cristaux métalliques

c'est un cristal dans lequel chaque atome perd 1 de ses électrons pour former l'ion M^+, la liaison métallique résulte de l'interaction

1) Empilement compact :

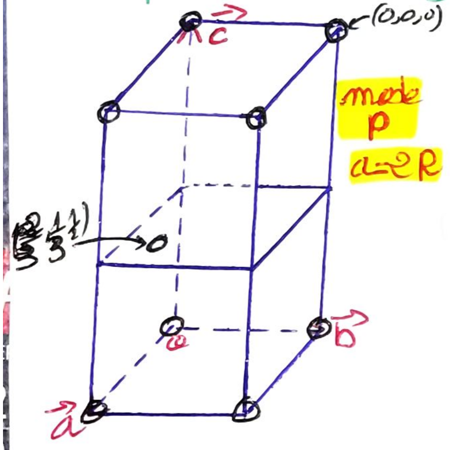
c'est la manière de placer des sphères dans l'espace afin d'avoir la plus grande densité des sphères

1ère couche A :  2ème couche :



on a 3 plans compacts A - B - A - empilement dit « hexagonal compacts »

2) Empilement hexagonale compact :



mode P

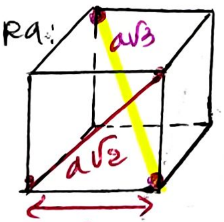
$a=2R$

-) coordinence : [12]
chaque motif entouré par 6 dans le même plan 3 dans le plan inf et 3 sup
-) population et nbre d'atome par maille :
  - 1 motif (formé par 2 atome) ⇒ mode P
  - atome : 2
-) coordonné réduites :
au sommet (0,0,0)
au centre : $(\frac{2}{3};\frac{1}{3};\frac{1}{2})$
-) paramètre de la maille : $\boxed{\frac{c}{a}=\sqrt{\frac{8}{3}}}$
  - si $\frac{c}{a} > 1{,}63$: le modèle n'est pas un hex parfait mais allongé selon l'axe z
  - si $\frac{c}{a} < 1{,}63$: hex entasé : مضغوط
  - si $\frac{c}{a} = 1{,}63$: hex parfait
-) compacité :

$$\varepsilon = \frac{V_{occ}}{V_{maille}} = \frac{\overset{2\,(atome)}{n} \times \frac{4}{3}\pi Rm^3}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2 \times c} = 0{,}74$$

$Rm = \frac{a}{2}$ (P) ; $Rm = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ (I) ; $Rm = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ (F)

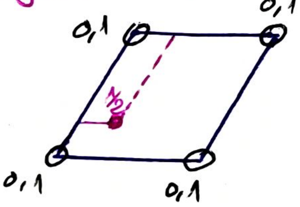
↳ Rq :



$V_{hex} = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2 \times c$

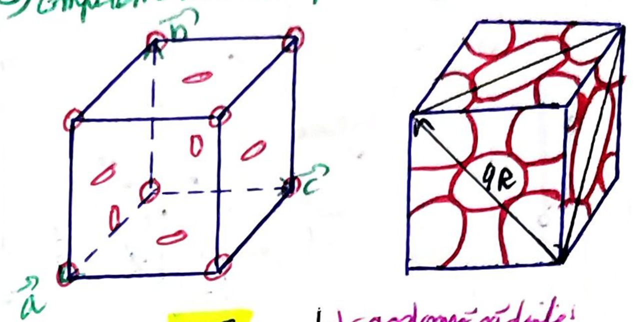
$V_{cube} = a^3$

-) projection coté :



Cherni Fidaa

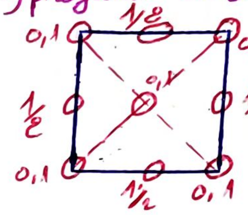
3) Empilement cubique à face centré : (F)



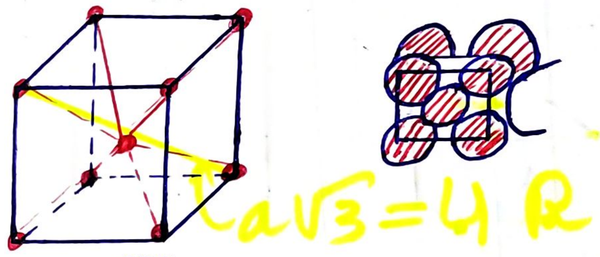
-) coordinence : [12]
-) population : 4
-) paramètre de maille :
$a=b=c=2\sqrt{2}R$
car $R=\frac{a\sqrt{2}}{4}$
$\gamma=\beta=\alpha=90°$

Rq : cord :
P = 12
F = 12
I = 8

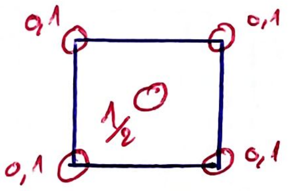
-) coordonné réduite :
(0,0,0) $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},1)$ $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
-) compacité : $\varepsilon = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi Rm^3}{a^3} = 0{,}74 = cte$
-) projection coté : plan (001) نشوف مالفوق



4) Empilement pseudo - compact c c : I



-) coordinence : [8]
-) population : 2
-) paramètre de la maille : $\alpha=\beta=\gamma=90°$
$a=\frac{4R}{\sqrt{3}}$ car $R=\frac{a\sqrt{3}}{4}$
-) coordonné réduites :
$(0,0,0)$; $(\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2})$
-) compacité : $\varepsilon = 2 \cdot \frac{4}{3}\pi Rm^3 / a^3 = 0{,}68 = cte$
-) projection :



Rq : si $n_X = 4$ atome et $n_{Ca} = 4$ ⇒ formule = CaX
si $n_X = 3$ et $n_{Ca} = 1$ ⇒ CaX_3

liaison métallique : interaction électrostatique entre le gaz d'ē et les cations.
liaison ionique : " " entre des charges opposés.

pourcentage du vide : % = 100 − ε
-) plan de densité maximal : (1 1 1)
-) si ε = 0,74 ⇒ empil compact

les alliages

des composés métalliques résultant de l'incorporation d'un ou plusieurs élé dans un métal afin d'améliorer ses props phys
→ alliage d'insertion
→ alliage de substitution

I] alliage de substitution :

$A \longrightarrow A_{1-x}B_x$: on remplace qq A par B

A : solvant ; B : soluté ; A et B cristallisent dans le m̂ syst cristallin.

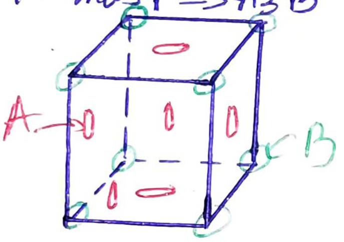
· les rayons r_A et r_B sont comparables (15% de diff)

· A et B d'χ voisines.

ordonné : CFC

on remplace les sommets de A par B : $n_A = 3$, $n_B = 1$

⇒ la maille n'est plus CFC mais P ⇒ A_3B



$\frac{a'\sqrt{2}}{2} = r_A + r_B$

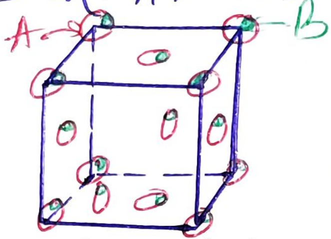
$\rho' = \frac{3M_A + 1M_B}{\mathcal{N}_A \times a'^3}$

désordonnés CFC

$n_A = 4$; on remplace 25% de A par B ⇒ maille reste CFC

⇒ $\frac{3}{4}$ A et $\frac{1}{4}$ B

⇒ $4(A_{0,75}\,B_{0,25})$



Rq : titre massique

$\frac{m}{m_t} = \frac{m_A}{m_t} = \frac{n_A M_A}{m_t}$ %

II] alliage d'insertion : c-à-d insérer B dans les sites (octa ou tétra) du vide de A.

·) pour tétra : $r_B \le r_T = 0{,}225\, r_A$

ملاحظة غ لازم rB أصغر

·) pour octa : $r_B \le r_O = 0{,}414\, r_A$

par exemple : A CFC et on insère B dans les sites tétra

$n_A = 4$; $n_B = 8$ ⇒ $A_4B_8 = AB_2$

et $\rho = \frac{4M_A + 8M_B}{\mathcal{N}_A \cdot a^3}$

Rqs :

pourcentage massique de C ≡ fraction massique :

$\%\,W = \frac{m_C}{m_C + m_{Fe}} = \frac{n_C M_C}{n_C M_C + n_{Fe} M_{Fe}} \times 100 = \%$

taux d'occupation des sites :

$\frac{n_{A\,\text{sort soluté}}}{\text{nbre de site}} = \%$

Rq : $\mathcal{E} = \frac{\overset{\text{nbre d'atome non motif}}{n} \cdot \frac{4}{3}\pi R_m^3}{V_{maille}}$

Ehermi Fidaa

cristaux covalents 2 variété allot (C4, C2)

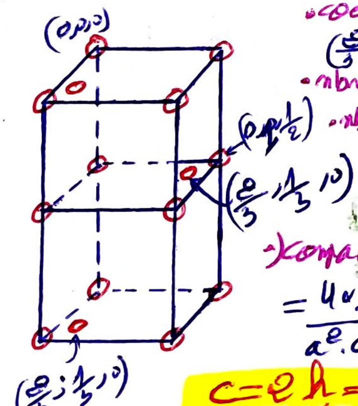
I] carbone graphite : C4 :

structure en feuillets distance entre feuillets est de l'ordre de $\underline{3{,}35\,\mathring{A}}$; la cohésion entre feuillets assurée par les liaisons de Van der Walls.

⇒ hexagonal régulier mode P : les sommets sont occupés par les atomes de carbone.

·) tous les angles sont 120° ⇒ liaison covalents entre les atomes.

·) la maille du carbone graphite est un prisme droit à base losange.



· coordonnés réduits : (0,0,0) ; (0,0,½) ; ($\frac{2}{3}$; $\frac{1}{3}$, 0) ; ($\frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$)

· nbre d'atome : $n = 4$

· nbre de motif : mode P ⇒ 1 motif C4

· coordinence : [3]

·) compacité : $\mathcal{E} = \frac{n V_{\text{atome}}}{V_{maille}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R_C^3}{a^2 \cdot c\,\frac{\sqrt{3}}{2}} = 0{,}17$

$c = 2h = 2 \cdot 3{,}35\,\mathring{A} = 6{,}7\,\mathring{A}$

$a = \sqrt{3}\, d_{C-C} = 2\sqrt{3}\, R_{CC}$

·) prop : ·) liaison C–C (covalent) est forte dans le plan

·) les carbone graphites se sublime à t < 3400 °C

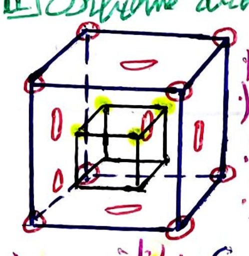
·) liaison C–C entre plans est VDW ce qui explique qu'il soit utiliser comme lubrifiant.

·) électron délocalisé qui explique qu'il est conducteur

empil compact : $D = a = \sqrt{3}\, d_{C-C}$; $c = 2 \cdot h$

h = d plan-plan ⇒ $\frac{c}{a} = 1{,}63 = \frac{\sqrt{8}}{3}$; empil compact

II] carbone diamant C2 ; occupent { sommet, centre de face, la moitié de site tétra



·) nbre d'atome : $n_C = 8$
4 CFC et 4 Tétra

·) motif : 4 de C2 ⇒ CFC

·) coord. [4]

·) relation fonda : 2R = $d_{C-C} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

·) compacité : $\mathcal{E} = \frac{V_{oc}}{V_{ma}} = \frac{8 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = 0{,}34$

·) props : C6 : $1s^2 2s^2 2p^2$ ⇒ $\boxed{\uparrow}\ \boxed{\uparrow\,|\,\uparrow\,|\,\uparrow}$ ·Ċ·
$2s^1 2p^3$

·) C–C : laison forte

·) le C diamant fond à ce $T° > 4000\,°C$

·) pression < 10^4 bar

⇒ matière dur et isolant

cristaux ioniques

.) un cristall est formé d'assemblage entre cations (+) et anion (−) forme 1 ou plusieurs groupement formulaire M_nX_v

.) le cristall est éléctriquet neutre.

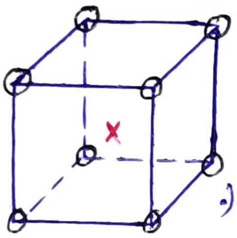
Eherzmi Fidaa

I] composé de type MX :

⇒ coordinence de M = coordinence de X

cation : prend la structure de la maille (P, CFC, I)

1) structure de type de cesium : CsCl :



x : Cs^+ (cation)

o : Cl^- (anion) (maille P)

⇒ mode P

.) nbre de motif : $\begin{cases} n_{Cl^-} = 1 \\ n_{Cs^+} = 1 \end{cases}$

⇒ nbre de motif = PGCD entre n_{Cl} et n_{Cs} = 1

.) coordinence : $\begin{cases} Cs^+/Cl^- = 8 \\ Cl^-/Cs^+ = 8 \end{cases} \equiv I$

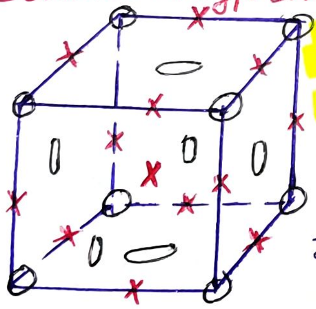
⇒ la forme de polyedre est cube

.) stabilité ; $2r^- = a$; $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

⇒ $0{,}732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$

$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2(r^+ + r^-)$

2) structure de type chlorure de sodium NaCl :



x : Na^+ : site octa (4)

o : Cl^- : mode (CFC) 4

.) nbre de motif : $\begin{cases} n_{Cl^-} : 4 \\ n_{Na^+} : 4 \end{cases}$

⇒ mode F

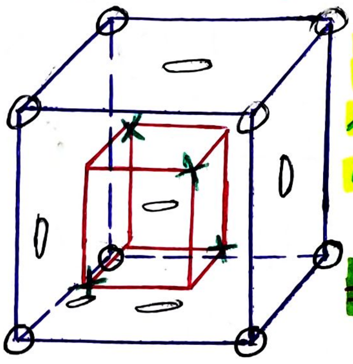
.) coordi : $\begin{cases} Na^+/Cl^- = 6 \\ Cl^-/Na^+ = 6 \end{cases}$ $\Sigma = 12 \equiv CFC$

⇒ la forme est octaèdre

.) stabilité : $4r^- = a\sqrt{2}$; $r^+ + r^- = \frac{a}{2}$

⇒ $0{,}414 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0{,}732$

3) structure de type sulfate de Zn : ZnS : blende



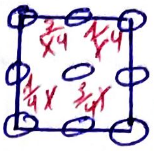
o : S^{2-} (CFC)

x : Zn^{2+} : moitié de site tétra (4) alternée

⇒ mode F

nbre de motif $\begin{cases} n_S = 4 \\ n_{Zn} = 4 \end{cases}$ ⇒ 4 motif

proj :



.) coord : $\begin{cases} Zn^{2+}/S^{2-} = 4 \\ S^{2-}/Zn^{2+} = 4 \end{cases}$

⇒ la forme est tétraèdre

.) stabilité : $4r^- = a\sqrt{2}$; $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

⇒ $0{,}224 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0{,}414$

Resumé : MX

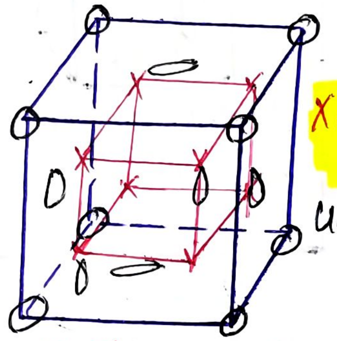
-P	-F	-F
CsCl	NaCl	ZnS
+ centre	octa +	½ tétra + (alterné)

cord : 8 $\xrightarrow{-2}$ 6 $\xrightarrow{-2}$ 4

II] composé de type MX_2 ;

+ prend la structure de la maille (CFC)

1) Fluorine : Fluorure de calcium CaF_2 ;



o : Ca^{2+} CFC n = 4

x : F^- ⇒ tous les sites tétra n = 8

4 motif ⇒ Ca_4F_8 ⇒ CaF_2

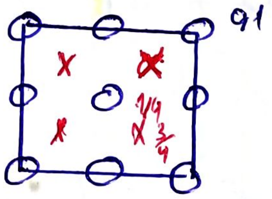
$Ca^{2+}/Ca^{2+} = 12$ (CFC)

$Ca^{2+}/F^- = 8$

$F^-/Ca^{2+} = 4$

$r_{Ca^{2+}} + r_{F^-} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

proj :



M^{2+} ; CFC 4

X^- : site tétra 8

III] composé de type Antifluorine ; ≠ fluorine

antifluorine : M_2X

X^{2-} : CFC 4

M^+ : site tétra 8

⇒ $n_{M^+} = 8$; $n_{X^{2-}} = 4$

⇒ 4 motif de M_2X

≠ fluorine

cordi : $\begin{cases} M^+/X^{2-} = 4 \\ X^{2-}/M^+ = 8 \end{cases}$

relation fond ;

$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

①

diagramme unaire (corps pur)

1) energie interne:

U ($J.mol^{-1}$)

$\Delta U = Q + W$

$dU = \delta Q + \delta W$

$\delta W = -p\,dV$

2) enthalpie H :

$H = U + PV$

$dH = \delta Q + V dp$

$dU = n c_V dT$ ($V = cte$)

$dH = n c_p dT$ ($p = cte$)

3) entropie S :

$S = \frac{Q}{T}$; $dS = dS_e + dS_c$

syst adi : $\delta Q = 0$ / $\delta Q = TdS$

4) enthalpie G :

$G = H - TS$

$dG = Vdp - SdT$

---

1) Potentiel chimique: l'enthalpie libre molaire (G_m) :

نقسمو ع n

$$d\mu = V_m\,dp - S_m\,dT$$; $V_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$; $-S_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$

•) expression de μ : $T = cte$; $S_m\,dT = 0$;

•) gaz parfait pur (*) :

$d\mu^* = V_m^* dp$; $V_m^* = \frac{RT}{P} \Rightarrow \int_{\mu^{*,0}}^{\mu^*} d\mu^* = \int_{P_0}^{P} \frac{RT}{P} dP$

$$\Rightarrow \mu^*(T,P) = \mu^{0,*} + RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

← pression des vap saturante

هنا عوكاملة و حروطار

$a = \frac{P}{P_0}$

•) gaz parfait dans 1 mélange de Gaz parfait : ⟶ y_i

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right)$$; $P_i = y_i P = \frac{n_i}{n_t} P$

$$\Longrightarrow GP : \boxed{\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + RT\ln(y_i)}$$; $y_i = \frac{n_i}{n_t}$

(1)

si parfait : $y_i = 1$: كوروجو

•) état condensé : sol, L ; pur :

$$\mu^*(T,P) = \mu^{0,*} + V_m^*(P - P_0)$$

↑ effet de pression ; generallement négligée

$a \longrightarrow 1$

•) état condensé dans un mélange idéal : ⟶ x_i

$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln(x_i)$; ~~$x_i =$~~

Elhem Fidaa

$$\Longrightarrow \text{etat condensé} ; \boxed{\mu_i = \mu_i^0 + V_m^*(P - P_0) + RT\ln(x)}$$

si pur : $x = 1$

(2)

•) soluté dans une sol° dilué idéale :

$$\boxed{\mu_i = \mu_{i\,c,\infty}^0 + RT\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right)}$$ (3)

$a_i = \frac{C_i}{C_0}$ ($C_0 = 1\ mol.L^{-1}$)

∞ : sol infiniment diluée : صغيرة برشا

2) loi de Raoult : $(A,B)_L = (A,B)_G$; L idéal ; V : GP ; on néglige les effets d

pression : $A_L = A_V$ et $B_L = B_V$:

$\mu^{0,L} + RT\ln(x_A^L) = \mu^{0,V} + RT\ln\left(\frac{P_A}{P_0}\right)$

à l'éq : $\mu_A^{0,L} = \mu_A^{0,V} \Rightarrow \mu_{A,L}^{0,*} = \mu_{A,V}^{0,*} + RT\ln\left(\frac{P_A^*}{P_0}\right)$

$\Rightarrow \boxed{P_A = x_A^L \cdot P_A^*}$, Dalton : $\boxed{P_A = x_A^V \cdot P_T}$

pression de vap saturante : [illegible]

3) Variance : nbre de para intensive indép qu'on peut fixé sans modifié l'équi..

$F = n - r - q + a - \varphi$

n : nbre de constituant

r : nbre de relation imposée

q : nbre d'équilibre

a = nbre de Facteur phys (T, P)

φ = nbre de phase

extensive : n, m, V : يتجمعو

intensive : T, P, Pi, Xi, ρ, C : ميتجمعوش

a géné = 2 mais si
- Rather : $\Delta_r H^\circ = 0 \Rightarrow a = 1$
- si $\sum \nu_g = 0 \Rightarrow a = 1$
- ou tous les const sont condensés

r géné = 0 mais = 1 si ∃ dissociation : $2NH_3 = N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$

تحلل

4) Transformation chimique : q = 0

pas d'équi

$$A(sd) \underset{\text{solidification}}{\overset{\text{fusion}}{\rightleftharpoons}} A(L) \quad ; \quad A(L) \underset{\text{vap = ébullition}}{\overset{\text{liquéfaction}}{\rightleftharpoons}} A(g) \quad ; \quad A(sd) \underset{\text{condensation}}{\overset{\text{sublimation}}{\rightleftharpoons}} A(g)$$

ذوبان

تبخر

$F = 3 - \varphi$

5) éq de clapeyron : T = f(P) ? ; ⟨ T? P? calcul de T et P

pente

$A_\alpha = A_\beta$ (2 variété)

à l'éq : $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ $(\Delta G = 0) \Rightarrow d\mu_A^\alpha = d\mu_A^\beta$; $d\mu = V_m dP - S_m dT$

$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha\to\beta} S_m^*}{\Delta_{\alpha\to\beta} V_m^*}$; à l'éq : $\Delta_{\alpha\to\beta} G = 0 \Rightarrow \Delta_{\alpha\to\beta} S_m = \frac{\Delta_{\alpha\to\beta} H_m}{T}$

$\Delta S_{chg} = \frac{\Delta H_{chg}}{T}$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha\to\beta} H_m^*}{T\,\Delta_{\alpha\to\beta} V_m^*}}$$

α α α α

$\alpha \to \beta$ = chg = transformation

•) éq état condensé – gaz : 2 approximation :

$$\Delta_{C\to G} V_m^* = V_{m,G}^* - V_{m,C}^* = V_{m,G}^* = \frac{RT}{P}$$

1er app : $V_{G,m}^* \gg V_{C,m}^*$

2ème app : $V_{G,m}^* = \frac{RT}{P}$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{C\to G} H_m^*}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln P = -\frac{\Delta_{C\to G} H_m^*}{RT} + cte$$

ou $\int_{P_0}^{P}$

$\Rightarrow P = —$

$\Rightarrow T = —$

$C \to G$: { vap ; sub

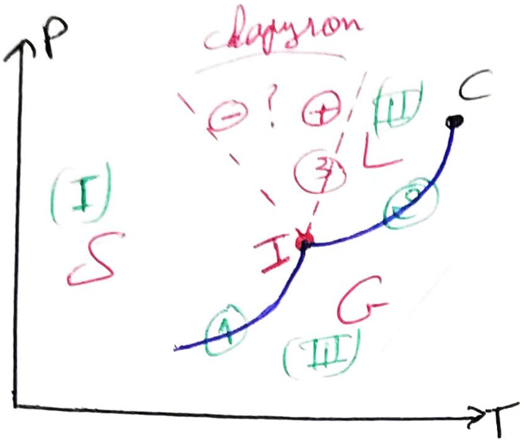
Elhomi Fidaa

③

·) éq $Sd = L$;

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{T\, \Delta_{fus} V_m^*} \Rightarrow dp = \frac{\Delta f}{\Delta e}\,\frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} = \int_{T_1}^{T_2}$$

$$\Rightarrow P_2 = P_1 + \frac{\Delta}{\Delta} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$



I : sd : F = 2 ; φ = 1
II : liq " "
III : Gaz : " "

① : éq S = G ; φ = 2 ; F = 1
② éq G = L " "
③ éq S = L " "

pt I ≡ pt triple : φ = 3 ⇒ F = 0
pt C ≡ pt critique : F = 0

si P > PI ⇒ sd → L → G
si P < PI ⇒ S → G

entre (II) et (I) : sd - Liq ;

·) $\Delta V = \Delta V_L - V_S$ (gen > 0)

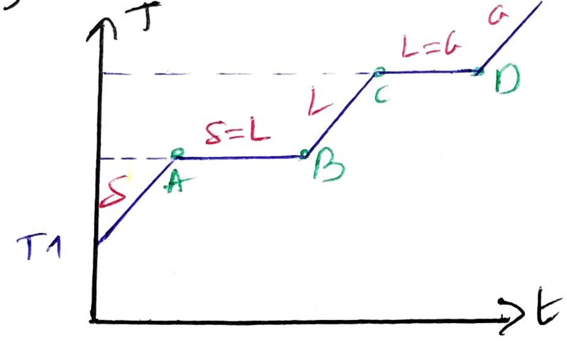
·) si $V_L > V_S$: pente ⊕ $\frac{dP}{dT} > 0$
·) si $V_L < V_S$: pente ⊖ $\frac{dP}{dT} < 0$

Rq : densité : $d_{Sd} < d_{SL} \Rightarrow \frac{\rho_{sd}}{\rho_{eau}} < \frac{\rho_L}{\rho_{eau}}$

$$\Rightarrow \frac{M}{V_m^S} < \frac{M}{V_m^L} \Rightarrow V_m^{sd} > V_m^L \Rightarrow \text{pente} ⊖$$

du pt triple : $\Delta_{sub} H = \Delta_{fus} H + \Delta_{vap} H$ (Hess)

-) courbe analyse therme :



A : apparition du 1er goutte liq
B : dispp du dernière cristall
C : app 1er bulle gaz
D : dis dernière goutte liq

Ehami Fcolaa

Rq :

$$\log P_{liq}^* = A - \frac{B}{T}$$

$$\log P_{sd}^* = C - \frac{D}{T}$$

$$\log(x) = \frac{\ln(x)}{2{,}3}$$

$$\Rightarrow \ln P_2 = P_1 - \frac{\Delta_{vap} H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\Rightarrow \lg P_2 = \log P_1 + \frac{\Delta_{vap}}{2{,}3 R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$= \underbrace{\log P_1 + \frac{\Delta_{vap} H}{2{,}3 R T_1}}_{A} - \underbrace{\frac{\Delta_{vap} H}{2{,}3 R T_2}}_{B}$$

·) variation du potentiel chimique = ΔG_m

$$d\mu_\alpha^* = V_{m,\alpha}\, dP - S_{m,\alpha}\, dT$$

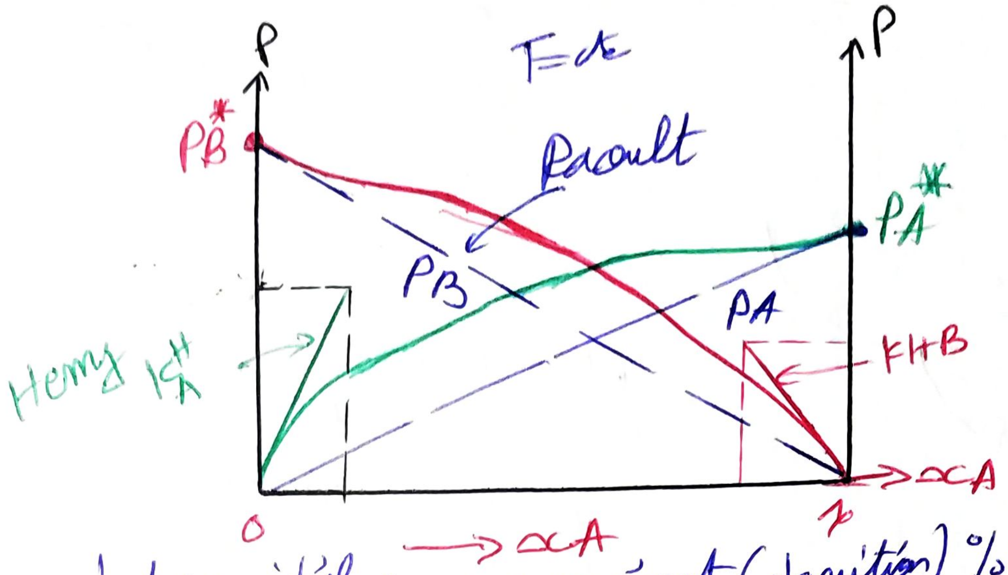
$$d\mu_\beta^* = V_{m,\alpha}\, dP - S_{m,\beta}\, dT$$

$$dT = cte \Rightarrow \int_{\mu_0}^{\mu} d\mu_\alpha^* = V_{m,\alpha}^* \int_{P_0}^{P} dP$$

·) T stand ? → P standard : $\lg P = B - \frac{D}{T_1}$

$$G = \sum n_i \mu_i$$

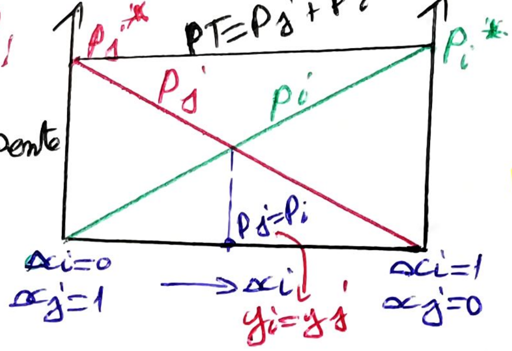
app loi de Raoult et Henry



- le mélange n'est pas idéal car on a un écart (déviation) % Raoult
- c'est une absorption de chaleur (endo ΔH > 0) car la déviation est ⊕ % Raoult
- tjs on travail sur xA (→ xA)
- $P_T = P_A + P_B$
- si $x_i \to 0$: loi de Henry : $P_i = x_i K_i^H$
  K_i^H : la pente de la droite tg
- si $\begin{cases} B \text{ solvant} \\ A \text{ soluté} \end{cases}$ et sol très dilué $x \to 0$
- sol idéal $x \to 1$: loi de Raoult : $P = x^L \cdot P_B^*$

chemi Fidaa
Elhag

Rq :
mélange idéal :



$x_i \to 0$: Henry + pente
$x_i \to 1$: Raoult

courbe isotherme d'ébullition d'un mélange binaire idéal
⇒ aucune déviation

Rq : $G = H - TS$

$\mu_A^{*liq} = H_m^{*liq} - TS_m^{liq} = \mu_A^{*sol} = H_m^{sol} - \dots$

$\Rightarrow \Delta_{fus} H_m = T_{fus} \cdot \Delta_{fus} S$

à l'éq $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta S = \Delta H / T$

Rq :

$$x_A^\ell = \frac{w_A^\ell \cdot M_B}{w_A^\ell (M_B - M_A) + M_A}$$

$$w_A^\ell = \frac{x_A^\ell \, M_A}{x_A^\ell (M_A - M_B) + M_B}$$

Rq : syst fermé : ne fait aucun échange de la matière mais il change de l'énergie (W+Q)

Rq : 1 constit : $dG^* = V^* dp - S^* dT$
plusieurs constit : $dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$

Rq : sol réel : $\begin{cases} \Delta V_{mélange} \neq 0 \\ \Delta H_{mel} \neq 0 \\ P \neq P_{Raoult} \to \text{déviation} \begin{cases} \oplus : \text{absorption de chal } \Delta H > 0 \\ \ominus : \text{dégagement de chaleur } \Delta H < 0 \end{cases} \end{cases}$

Liq - Vap

I- tot missible :

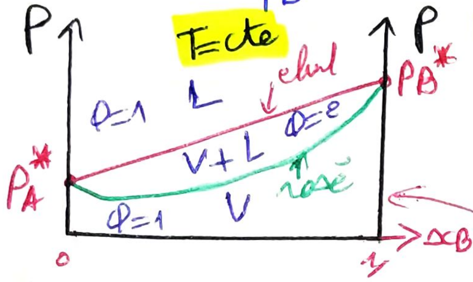
1) mélange idéal : $\Delta_m H = 0$

A et B suive la loi de Raoult

$P_A = x_A^L \cdot P_A^*$ + dalton : $P_B = x_B^V \cdot P$

$P_B = x_B^L \cdot P_B^*$

$\Rightarrow \quad x_B^L = \frac{P}{P_B^*} x_B^V \Rightarrow P = f(x_B^V)$

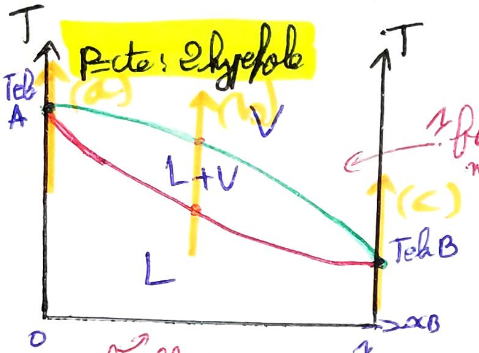


V : rosé

L : ebul

F = 3 - Φ

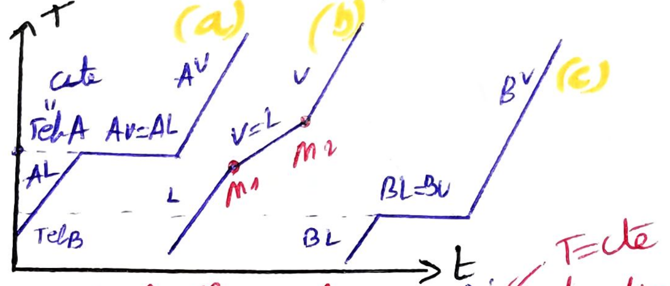
compression



1 fuseau : idéal n'est pas large

chauffage

courbe analyse thermique :



L → V : chauffage

T=cte

↑ : palier, intersection

↑ → chg de pente

M1 : app de 1er bulle vap

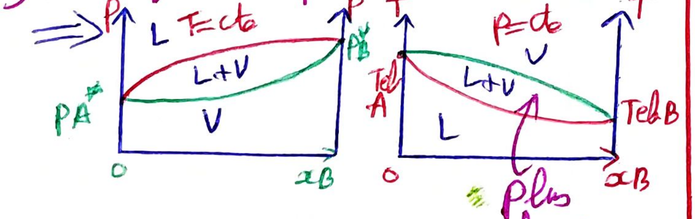
M2 : diss de derni goutte liq

TM1 : T° de vap commensante (Boullir) (يبدأ يتبخر)

TM2 : T° de vap finissant (vap كل)

2) mélange réel : $\Delta_m H \neq 0$

•) 1 seul fuseau : proche de l'idéal



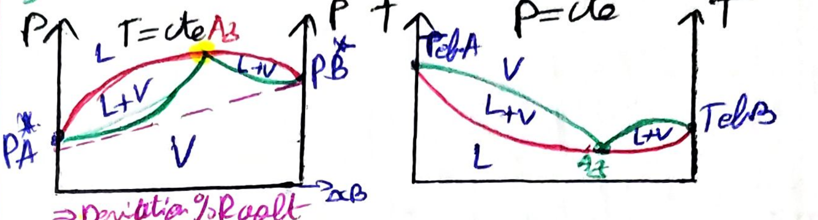
plus large

Elhorni Fidaa

•) de 2 fuseau : éloigné de l'idéal :

⇒ azéotrope ; se comporte comme un corps pur il bout à T=cte sans changement de composition (palier)

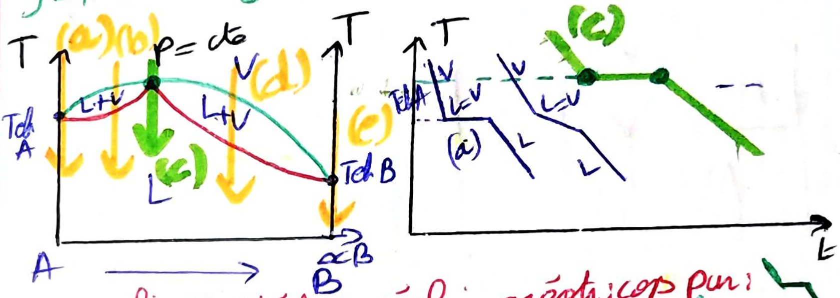
•) ΔH > 0 : absorption de chaleur :



⇒ Deviation % Raoult

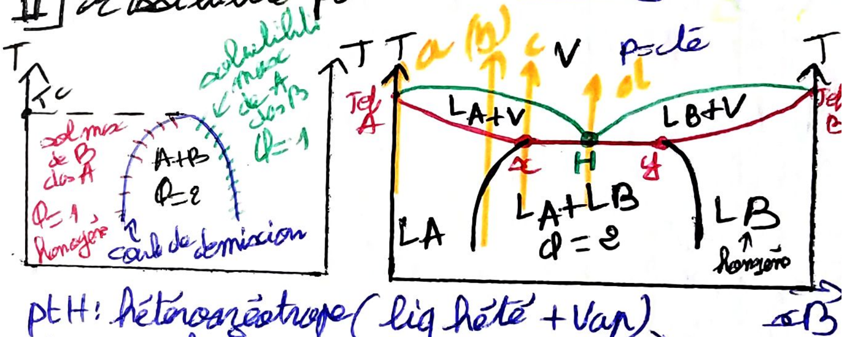
⇒ favorisation de domaine de V

•) ΔH < 0 : dégagement de chaleur : تبخر



3 palier % idéal ⇒ réel ; azéot : corps pur : palier

II / Missibilité partielle : Hétéroaz



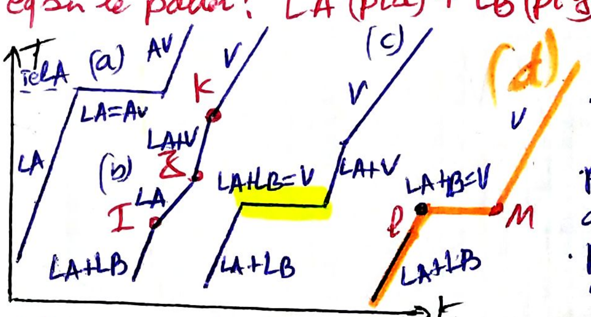
pt H : hétéroazéotrope (liq hété + Vap) → Φ=3 ; F=0

pt x : sol max de B dans A

pt y : sol max de A dans B

palier (x,y) : ∀ pt ∈ [x,y] → T = cte : palier

éq sur le palier : LA (pt x) + LB (pt y) = V (pt H)



- pt I : disp de dern goutte de LB
- pt Z : apparition de 1er bulle gaz
- pt K : disparition de dern goutte LA

pt l : appa 1er bulle gaz

pt M : dispar der goutte liq (LA+LB)

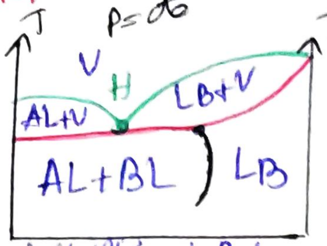
LA : sol liq riche en A : A + B

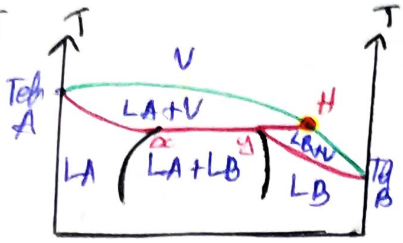
LB : sol liq riche en B : B + A

•) azéot → liq homogène

•) hété → liq hétérogène

Rq :





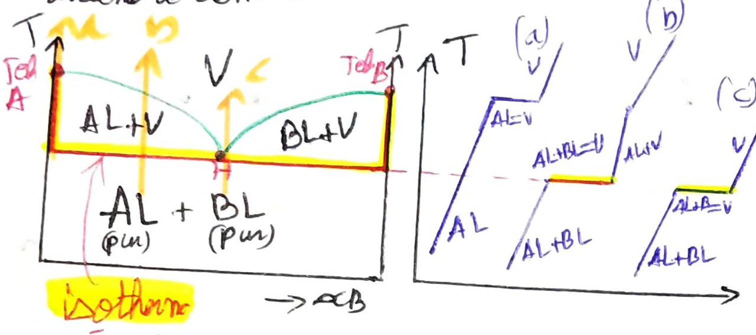
missibilité 0 de B dans A
partielle de A dans B

AL : sol liq A pur

LA : sol liq riche en A (contient B...)

III] Missibilité Nulle : isotherme ⊔

absence de demixion



sur l'isotherme : T = cte ⇒ palier

et éq : AL+BL = V ; $\varphi = 3 \Rightarrow F = 0$

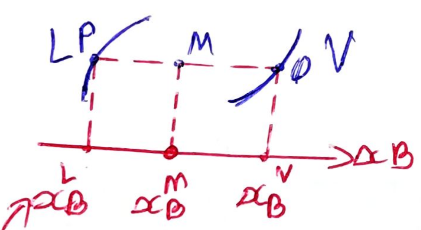
·) distillat : le plus volatile : par exemple B donc $y_B = 1$ et $y_A = 0$

·) résidu : —

·) le plus volatile ce qui a la $T_{eb}°$ ↘ ou P^* ↗.

si $P_A^* < P_B^* \Rightarrow T_{eb}A > T_{eb}B \Rightarrow$ B est le volatile plus que A

Règle des seg inv :



x_B^L x_B^M x_B^V

si on n'a pas nT et $n_B = m_B / M_B$

$$\boxed{x_B^M = \frac{n_B}{n_T}}$$

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{n^L}{n^V} = \frac{\overline{M\ell}}{\overline{PM}} \\ &n_T = n^L + n^V \end{aligned}\right\} \Rightarrow \begin{aligned} &n^L = — \\ &n^V = — \end{aligned}$$

①

x_B^L ⇒ n_B^L, n_A^L

n^V ⇒ n_B^V, n_A^V ← x_B^V

$$x_B^L = \frac{n_B^L}{n^L} \Rightarrow n_B^L = — \Rightarrow n_A^L = n^L - n_B^L$$

②

$$x_B^V = \frac{n_B^V}{n^V} \Rightarrow n_B^V = — \Rightarrow n_A^V = n^V - n_B^V$$

$$\begin{tikzcd} & n^L \arrow[r] \arrow[dr] & n_A^L \\ n_T \arrow[ur] \arrow[dr] & & n_B^L \\ & n^V \arrow[r] \arrow[dr] & n_A^V \\ & & n_B^V \end{tikzcd}$$

x_B ; x_B^L ; x_A^L ; x_A^V ; x_B^V

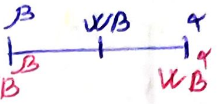
→ x_B

$$n_A = n_A^L + n_A^V \Rightarrow x_A^L = \frac{n_A^L}{n_A}$$

$$n_B = n_B^L + n_B^V$$

Rq : équimolaire : $x_A = x_B = 0,5$
$n_A = n_B$

Rq : en W :



$$\left\{\begin{aligned} &m_T = m_\beta + m_\alpha \\ &\frac{m_\alpha}{m_\beta} = — \end{aligned}\right. \quad \begin{aligned} &\Rightarrow m_\beta = — \\ &\Rightarrow m_\alpha = — \end{aligned}$$

et $W_B = \dfrac{m_B}{m_T} \Rightarrow$ --

$m_B^\beta = ?$ $\Rightarrow W_B^\beta = \dfrac{m_B^\beta}{m^\beta} \Rightarrow m_B^\beta = —$

$m_B^\alpha = ?$ $\Rightarrow W_B^\alpha = \dfrac{m_B^\alpha}{m^\alpha} \Rightarrow m_B^\alpha = —$

---

azéotrope : L = V (mélange azéotrope)
- le mélange bout à T = cte
- composition et T° chg si P chg

Rq : masse de mélange ?

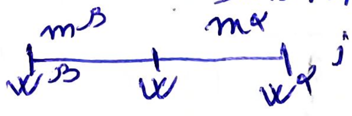
m_{H_2O} ? → $x_{H_2O} = \dfrac{n_{H_2O}}{n_T} = \dfrac{m}{M \cdot n_T} \Rightarrow m_1 = —$

$m_{H_3\sim}$? → $x = 1 - x_{H_2O} = \dfrac{m}{M\, n_T} \Rightarrow m_2 = —$

$m_T = m_1 + m_2$

$\Rightarrow W_{H_2O} = \dfrac{m_{H_2O}}{m_T}$

Rq : partiellmt missi : LA+LB : hétérogène
⇒ LA : homogène
⇒ LB : homogène



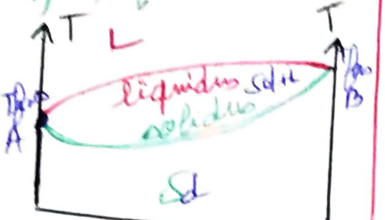
; $m_T = m^\alpha + m^\beta$

Elerni Fidaa

sd - Liq

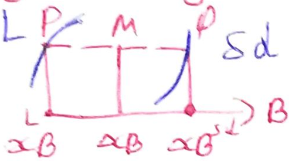
I] Missibilité tot ;

1) 1 fuseau ;



liquidus : L
solidus : Sd

règle de seg inv :



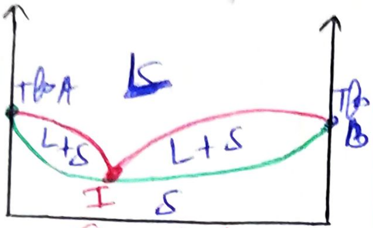
$$\begin{cases} \frac{n^S}{n^L} = \frac{\overline{PM}}{\overline{MQ}} \\ n_T = n_S + n_L \text{ ou } x_B = \frac{n_B}{n_T} \end{cases}$$

$\Rightarrow n_S = \_\_$
$\Rightarrow n_L = \_\_$ ①

n_B^{sd} ? $x_B^{sd} = \frac{n_B^{sd}}{n_{Sd}}$ ②

n_B^L ? $x_B^L = \frac{n_B^L}{n^L} \Rightarrow n_B^L = \_$

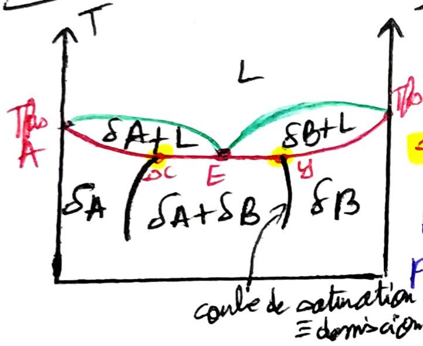
2) 2 fuseaux ; pt Indiffrt



I ≠ (~~hétéro~~ azéotrope)
= pt indiffrent

Eherni Fidou

II] Missibilité partielle ; Eutéctique

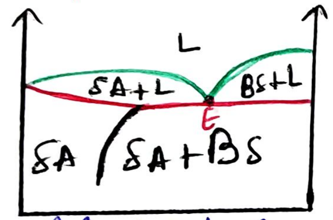


T δA : solide riche en A (A+B)

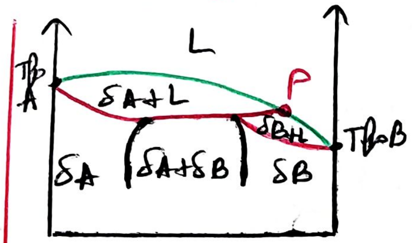
δB : solide riche en B (B+A)

x_A
pt x : solubi max de B dans A
pt y : sol max de A dans B x_B
pt E : Eutéctique :
$\delta A + \delta B = L$
entre x, y : palier T

Rq :



solul 0 de A dans B
soln partielle de B dans A
Bs : solide B pur
δA : contient As et Bs



P = Peritéctique
δ - S - L
en P : δA + δB = L
éq

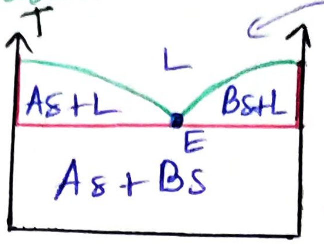
δ - S - L : péritéctique

δ - L - S ; Eutétique

III] Missibilité Hulle : CDI (solubilité)

CDI : $nA(s) + nB(s) = \underbrace{A_n + B_m}_{CDI}(sol)$

1) absence de CDI :



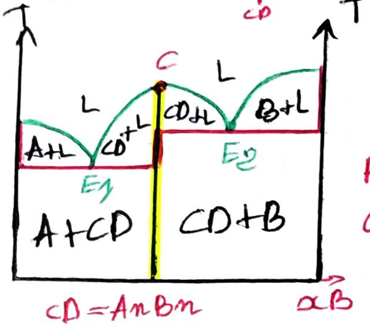
à l'état liq A et B sont miscible
E : Euté ≡ hétero
eq : Bs + As = L

As ⇒ A solide pur
δA ⇒ sol en A riche en A

2) présence de CDI :

a) à fusion congruente : sa propre T fus :

CD

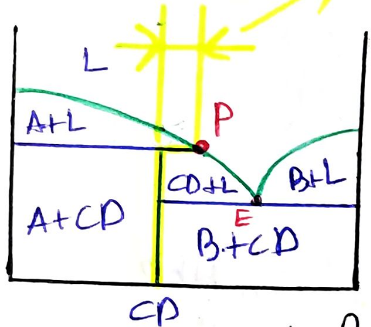


CD = AnBm

ptc : point congruente
Eq E1 : A+CD = L
Eq E2 : B+CD = L
ماخي A2 لل B ويعطي pure CDA

b) à fusion non congruente :

se décompose avant Tf : يتحلل قبل Tf



ptp : peritectige
E : Euté : CD+B = L
P : CD = A+L

•) Determination de la formule chimique de CD ;

•)

$X_B^{CD} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \_\_$

$X_A^{CD} = 1 - X_B^{CD} = \_\_$

$\Rightarrow \frac{X_B^{CD}}{X_A^{CD}} = 2 \Rightarrow n_B = 2 n_A$

$\Rightarrow AB_2$

•)

نقسّمو

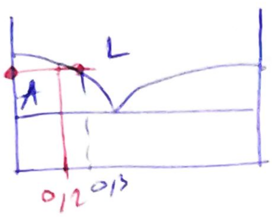
de forme : $A_u B_v$ → XB

$X_B^{CD} = \frac{u}{v+u} \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1 - X_B}{X_B}$

pour $X = 0{,}25 \Rightarrow \frac{u}{v} = 3 \Rightarrow u = 3v$

$\Rightarrow AB_3$

Rq : règle de seg inv dans misci 0 absence CD :

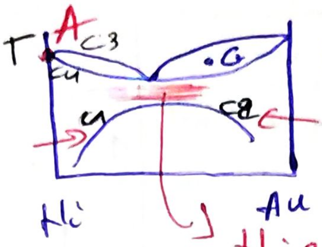


n_A^{sol} n_L

0 — 0,2 — 0,3

et $n_T = n_A^{sol} + n_L$

Rq : T



≡ partiellt miscible

sol solide riche en Au

sol solide riche en Ni

Ni et Au sont tot ~~miscibles~~ solubles.

C1 : solubilité de Au dans Ni

C2 : solubilité de Ni dans Au

C3 : liquidus

C4 : solidus

au pt A : Ni se trouve sol et liq

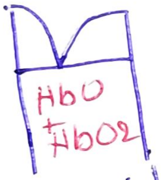
pour L : $\mu_{Ni}^{*,L} = \mu_{Ni}^{0,liq}$

pour sol : $\mu_{Ni}^{*,sol} = \mu_{Ni}^{0,sol}$

· au pt G :

$\mu_{Au}^{sol} = \mu_{Au}^{liq}$ et $\mu_{Ni}^{sol} = \mu_{Ni}^{liq}$

Rq :



NbO NbO2 ; 2CID

en $x = 0,6$; $T = 1600°$ on a un mélange NbO + NbO2.

~~NbO2~~

Nb+O — Nb+O2

0,5 — 0,6 — 0,667

$\Rightarrow \frac{n_{Nb+O}}{n_{Nb+O2}} = \frac{0,667 - 0,6}{0,6 - 0,5} = 0,67$ et $n_T = n^{Nb+O} + n^{Nb+O2}$

Nb+O ≠ NbO

$\Rightarrow n_{Nb+O} = -$

$\Rightarrow n_{Nb+O2} = -$

$\Rightarrow 0,5 = x_{NbO} = \frac{n_{NbO}}{n_{Nb+O}} \Rightarrow n_{NbO} = x \cdot n_{Nb+O}$

$\Rightarrow 0,667 = x_{NbO2} = \frac{n_{NbO2}}{n_{Nb+O2}} \Rightarrow n_{NbO2} = x \cdot n_{Nb+O2}$

Elhem Fidou

) Nb u O V

$\% x = \frac{V}{U+V} \times 100$

$\rightarrow x$

Rq : $\rho_{Au}^{liq} = \frac{m_{Au}^{liq}}{V_{Au}} = \frac{n_{Au}^{liq} \cdot M_{Au}}{V_{Au}} \Rightarrow n_{Au} = -$

+ règle de seg inv

Diagramme potentiel PH EPH

$E=f(PH)$

prédominance: dissouts X^{n+} ou X^{n-} (aq)

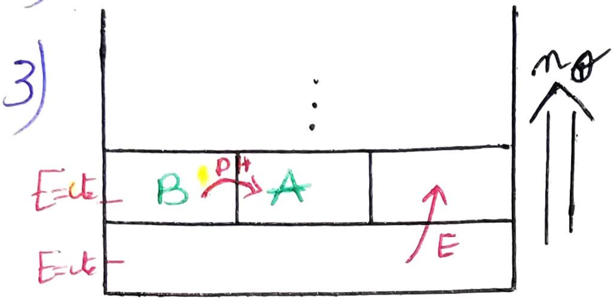
existence: insoluble (sd) X

•) Méthode de travail: PH → E° → E → tracage

1) les espèces misent en jeu .

2) classer suivant le nombre d'ox : $no(O)=-2$; $no(H)=+1$

3)



pH=cte B | A ; détermination de pH: تأتي علي طول

OH يكبر réaction: A = B

$\Rightarrow Ks = -$

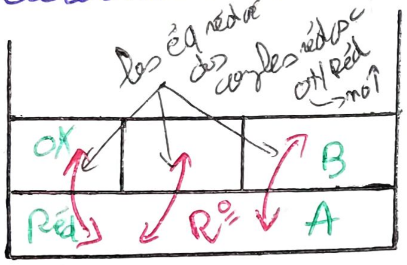
$\Rightarrow pH = -$

$[OH^-]=\frac{Ke}{[H^+]}$

$pH=-\log H^+$

$Ke=10^{-pKe}=10^{-14}$

4) détermination de E :



B = OX ; no ↑ ⇒ OX/Réd ⇒ $OX + n\bar{e} = Réd$

A = red ; no ↓

⇒ l'éq de Nerst: $E_{B/A}=E^\circ_{B/A}+\frac{0,06}{n}\log\frac{[OX]}{[Réd]}$

Rq: concentration de Tracée: Ctra = donné : soluble ; Rq [sd] = 1

$\gamma_{ox}[Red]=\gamma_{Réd}[OX]$ et $C_{tr}=\gamma_{ox}[Red]+\gamma_{red}[OX]$

exemple: $A^+ = 2AH^+ + \dots \Rightarrow$ $2[A^+]=[AH^+]$

et $[C_{tr}]=2[A^+]+[AH^+]$ $\Rightarrow \begin{cases}[A^+]=-\\ [AH^+]=-\end{cases}$

•) si on a 1 seul dissout $A^+ \Rightarrow [A^+]=[C_{tr}]$

Rq: $\underset{OX}{Cr_2O_7^{2-}}/Cr^{3+}$; $no(Cr_2O_7^{2-})=5^+$ car $2x+(7\times-2)=-2 \Rightarrow x=5^+$

étapes: 1) équi les atomes autre que O et H
2) éq O en ajoutant H_2O
3) éq H en ajoutant H^+
4) éq l'$\bar{e}$

Ehem Fidaa

Rq: parfois E° est inconnue ?

•) 1ère méthode: continuité de E au niveau de PH (calculé)

par exemple : $E_1=0,6V=cte$; $E_2=E_0-0,06\,PH$ et $PH=6$

⇒ pour $PH=6 \Rightarrow E_1=E_2 \Rightarrow 0,6=E_0-0,06\times6 \Rightarrow E_0=-$

2ème méthode : loi de Hess : $R^\circ = \sum R_i^\circ$

par exemple : $Au(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e} = Au + 3H_2O$ ①

on a :

$E^\circ \leftarrow Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$ ② تتقلب للازم خاطو ماك بالبطلين

$Ke \leftarrow H_2O = H^+ + OH^-$ ③

$Ks \leftarrow Au(OH)_3 = Au^{3+} + 3(OH^-)$ ④

$\Rightarrow$ ① = ② $-3\times$③ + 4 or $E^\circ = \frac{-\Delta_r G}{nF}$ ($n = 3\bar{e}$ ①)

et $\Delta_r G = -RT\ln K$

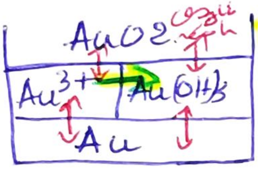
Ghermi Fidaa

loi de Hess : $\Delta_r G$① $= \sum \Delta_r G_i$

$\Rightarrow \Delta_r G$① $= \Delta_r G$② $- 3\Delta_r G_3 + \Delta_r G_4 \Rightarrow -E^\circ nF = -RT\ln Ks - 3RT\ln Ke - RT\ln Ks$

$\Rightarrow E^\circ = —$

-) 3ème méthode : ≡ continuité :



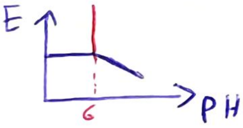
$E^\circ(Au(OH)_3/Au)$? $Au(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e} = Au + 3H_2O$

$E = E^\circ + \frac{0{,}06}{3}\log[H^+]^3 = E_0 - 0{,}06\,PH$

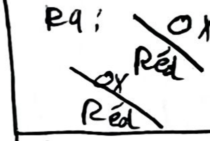
et $Au^{3+} + 3\bar{e} = Au \Rightarrow E = cte = 1{,}3\,V$ $\Rightarrow$ on a entre Au^{3+} et $Au(OH)_3$ un chg d'espèce avec 1(OH) mais m̂ nco donc m̂ E

$\Rightarrow E(Au(OH)_3/Au)\big)_{PH=cte} = E(Au^{3+}/Au) = cte = 1{,}3 \Rightarrow E^\circ = -$

5) Traçage : PH : | = cte $\Rightarrow$



Rq ;



! Ox الفوق

Rq !
$2Cr^{3+} \Rightarrow$ charge $= 6^+$

Rq ! $Ag_2O \equiv Ag(OH)$?
2 R° et m̂ Ks

6) Les zones :

$X^{\pm}$: corrosion (Zn^{2+}, $Zn(OH_4)^{2-}$ ...)

X ! immunité (fixe) (Zn ...)

$Xn(OH)_n$: passivation (éléctrolyse تغطيس) (Rq ! sans $\bar{e}$)

Rq ! eau : amphotère :

-) H_2O/H_2 :

$\cancel{H_2O} + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2 + \cancel{H_2O}$

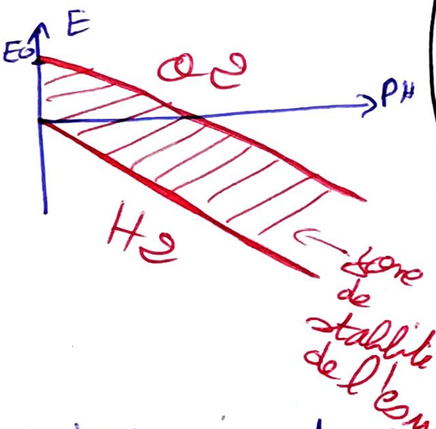
$\Rightarrow 2H^+ + 2\bar{e} = H_2$

$E = -0{,}06\,PH$

-) O_2/H_2O :

$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$

$E = E_0 - 0{,}24\,PH$



-) si 2 domaines sont confondus ! stable : ميصير شيء

كيف ماعو الذهب

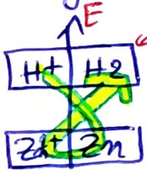
Rq !

-) si 2 domaines sont disjoints : instable

$\Rightarrow R^\circ$ d'oxydoréduction !

Par exemple : $E_{H^+/H_2} > E_{Zn^{2+}/Zn}$

$\Rightarrow$ règle de γ :



← potentiel elevé

ماعو الكبير E

يجي الفوق

$2H^+ + Zn \Rightarrow Zn^{2+} + H_2$
tot

dima t3aren E_{H^+/H_2} wo E_{Zn}-

si on plonge une lame de Pb dans un acide :

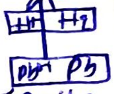
acide : $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$

$E = -0{,}06\,PH$

et $Pb^{2+}/Pb = -0{,}13$ cte

pour PH = 3,16 $\Rightarrow E_{ac} > E_{Pb}$

$\Rightarrow$ l'acide s'oxyde le plomb : γ



$2H^+ + Pb = H_2 + Pb^{2+}$

$\Rightarrow$ Pb est attaqué par H_2

$\Rightarrow$ dégagement de gaz

Rq : m̂ pente : //

le seg [BE] sépare :

TiO_2 et Ti_2O_3 : réaction ox/Réd

$E = E_0 + \frac{0{,}06}{2}\log[H^+]$

le seg [CF] : Ti_2O_3/TiO ?

$E = E_0 + \frac{0{,}06}{2}\log[H^+]$

$\Rightarrow$ m̂ pente donc //

تحسب الـ E للازم

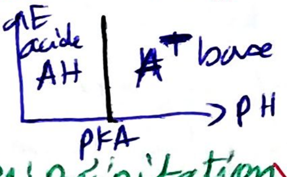
Rq : R° acido basique : (AH/A^-) :
↑acide ↑base

$AH = A^- + H^+$
↑acide ↑base

$\cancel{\bar{e}}$

$KA = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{1 \equiv [AH]}$

acide ! H فيه



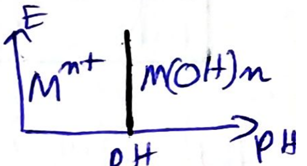
Rq ! précipitation ≡ solubilité : $\cancel{\bar{e}}$

$M(OH)_n = M^{n+} \cdot OH^-$

$Ks = [M^{n+}] \cdot [OH^-]^n$

$C_n = [M^{n+}]$

PH



Rq : complexation :

M/ML_n ← complexe

$M_{(aq)} + nL = ML_n$ chargé
↑ligand

stable ≡ Holle

les espèces oxydés par Ag(OH) sont

Cu(OH) et Cu. يعني

R° : diag 2 خوجو

$Ag(OH) + Cu(OH) = Ag + Cu$

$Ag(OH) + Cu = Ag + Cu(O$

Espace de Cu

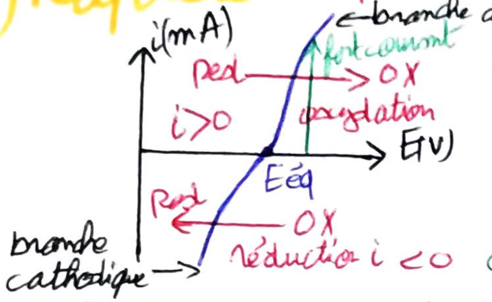
① R° متكرر شيء

① les espèces الل

méthode de travail IP

1) échange éléctronique cinétiquement determinant : ↗ le plus lent pour determiner la vitesse

) Rapide : couple OX/Red (2 coubes)



i>0 : oxy
i<0 : rédu

Ghezri
Fidaa

$E_{éq} = E_0 + \frac{0{,}06}{n} \log \frac{[OX]}{[Red]}$

-) si $E \neq E_{éq} \Rightarrow i \nearrow \Rightarrow$ échange rapide
-) pente grande يجاوب فيسع
-) $i = 0 \Rightarrow E_{éq} = \cancel{E}$
-) $E > E_{éq} \Rightarrow i > 0 \Rightarrow i = i_a \Rightarrow V_{ox} = \frac{i_a}{nFS}$
-) $E < E_{éq} \Rightarrow i < 0 \Rightarrow i = i_c \Rightarrow V_{red} = \frac{-i_c}{nFS}$

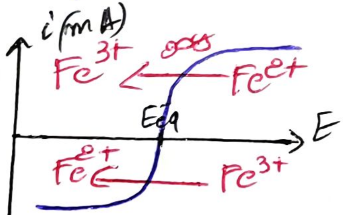
Rq : on peut avoir des syst rapide mais en palier de diffusion

diff : dep de matière de plus concentré ⇒ moins

exemple : si l'ox et réd sont en solution c-à-d (+ −) ⇒ palier : diff توقف فيسع

et $\frac{i_a}{i_c} = \frac{[OX]}{[Red]}$

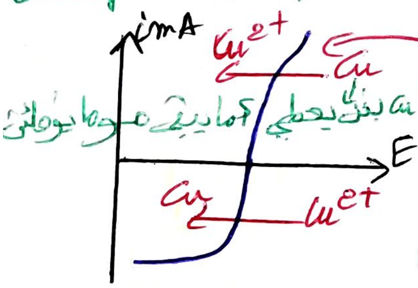
par exemple : Fe^{3+}/Fe^{2+} : 2 sols ⇒ 2 palier



pente grande : rapide

Rq : electrode : pas de diffusion : pas d'appauvrissement, ميذوبش majoritaire

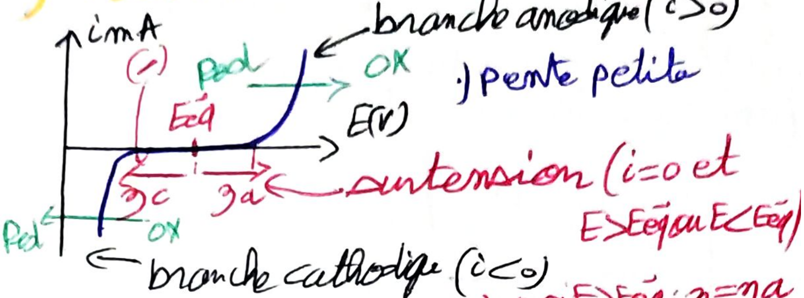
exemple : Cu^{2+}/Cu ← electrode وحدو صلد



pas de palier car Cu reste, il est majoritaire
⇒ ne diffuse pas
⇒ pas d'appauvrissement de Cu
⇒ pas de palier

pente grande
rapide يجاوب فيسع

) lent :



) pente petite

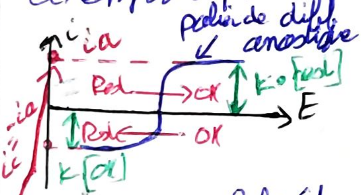
surtension (i=0 et E>Eéq ou E<Eéq)

) surtension : $\eta = E - E_{éq}$ $\begin{cases} \text{si } E > E_{éq} : \eta = \eta_a \\ \text{si } E < E_{éq} : \eta = \eta_c \end{cases}$

↳ depend de la nature de métal de l'électrode, des j et couple rédox

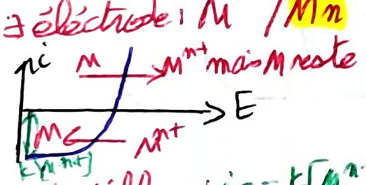
---

Rq : diffusion : transport de matière est cinétiquement limitant ; si $E \neq E_{éq} \Rightarrow V_{ox} \nearrow$ ⇒ disparition des espèces au voisinage de métal et remplacé par le reste de sol.



i atteint une val limite appelé courant de diff (palier)
$i_{ox} = k \cdot [red]$
$i_{red} = k \cdot [OX]$

∃ éléctrode : M^{n+}/Mn



M^{n+} : diffuse ; $i_c = k[M^{n+}]$
l'électrode M : ne diffuse pas
Pas d'appauvrissement majoritaire, متذوبش

) domaine d'éléctroactivité de l'eau :

c'est un amphotère : $\begin{cases} O_2/H_2O \\ H^+/H_2 \end{cases}$

anode : l'eau oxydé en O_2 : O_2/H_2O

cathode : l'eau est rédit en H_2 : H^+/H_2

l'eau ne diffuse jamais (pas de palier de diff (a ouc)) car il est solvant donc majoritaire : مايوفاش

-) $O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2O$

  $E = E^0 + 0{,}06 \log [H^+]^2 = 1{,}23 - 0{,}06\,pH$

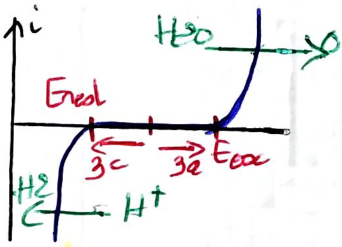
  pour pH = – ⇒ E = – et en tenant compte de η_a

  car syst lent : $\Rightarrow E_{ox} = E + \eta_a = -$

-) $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$

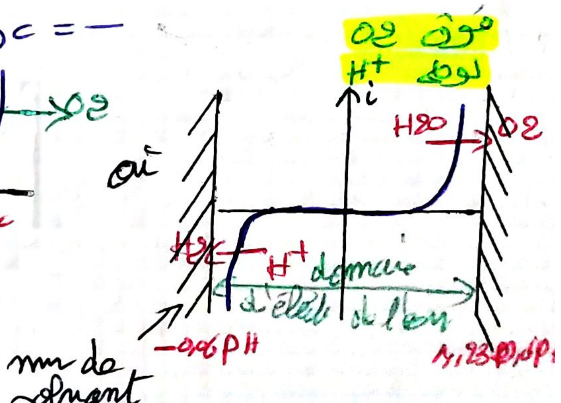
  $E = 0 - 0{,}06\,pH$; à pH = – ⇒ E = –

  $\Rightarrow E_{red} = E + \eta_c = -$



ou

O_2 فوق
H^+ لوطة

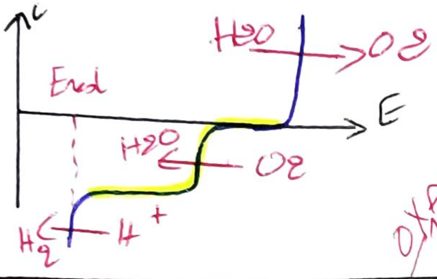


Rq : si on fait buller O_2 ? $\eta' = 0{,}10\,V$

il faut tenir de la réduction de O_2

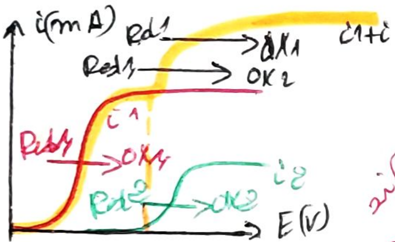
$\Rightarrow E_{red} = \boxed{E^\circ}_{O_2/H_2O} - \eta'$ réduction (O_2/H_2O)

on fait sommer les 2 courbes sachant que la réduction de dioxygène présente un palier de diffusion.



OX1 sera réduit et Red2 sera oxydé

.) additivité des i :



تصور كل وحدة وحدها وبعد تأخذ somme selon nbr ē

si E1 > E2
OX1 réduit
Red1 ← OX2

exemple :

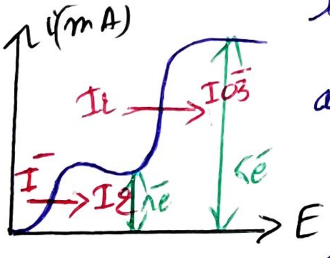
IO_3^-/I_2 : $2IO_3^- + 10\bar{e} + 12H^+ = I_2 + 6H_2O$

I_2/I^- : $I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$

On a $\frac{\bar{e}①}{\bar{e}②} = \frac{10}{2} = 5$

Rq : lame d'argent recouvert de chlore plongé dans sol Cl^- :
$AgCl + \bar{e} = Ag + Cl^-$

courbe résultante :



la différence au hauteur est dû au nbre d'ē échangé

Eherni Fidae

présente 2 vagues ($\sim$; $\sim$) la seconde vague est 5 fois plus élevée que la 1ère

utilisation de diag :

1- prévoir le sens de R° spontanée :

2 couple : OX1/Red1 ; OX2/Red2

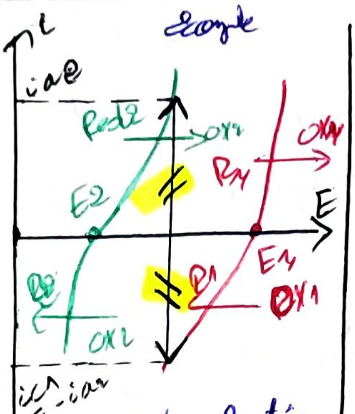
on trace la courbe i-p des 2 couples :

.) si E2 > E1 ⇒ OX2 réduit, Red1 oxydé

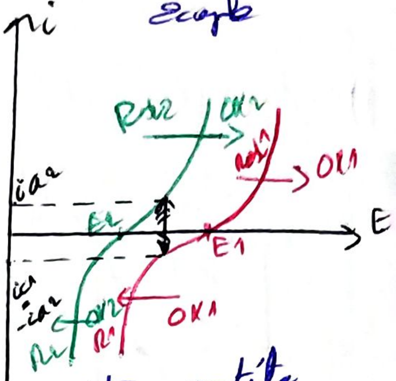
Rq ! $V_{red} = -\frac{1}{SnF}\frac{dq}{dt} = -\frac{i_c}{nFS} = -\frac{j_c}{nF} < 0$ ⇒ $i = i_c + i_a$

$V = V_{red} - V_{ox}$

$V_{ox} = \frac{1}{SnF}\frac{dq}{dt} = \frac{i_a}{nFS} = +\frac{j_c}{nF} > 0$; $j = \frac{i}{S}$

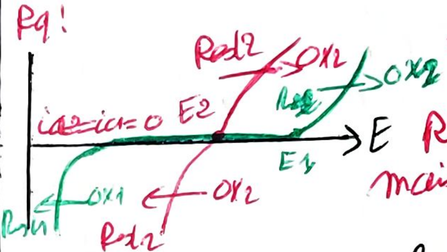


Vitesse de transformation grand



Vitesse petite

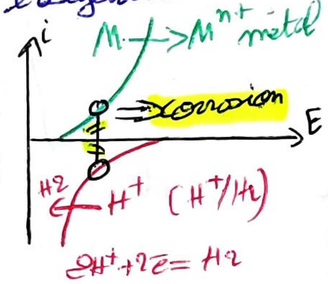
Rq !

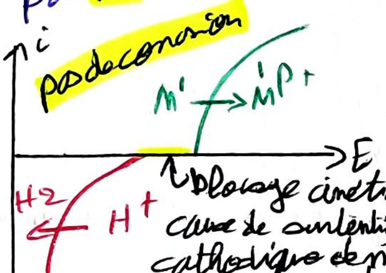


⇒ i = 0 ⇒ Vitesse = 0 blocage cinétique
R° thermodyn possible mais cinétiquement non bloqué

2) action des acides sur les métaux :

l'oxydation de métal par H^+ : H^+/H_2





blocage cinétique cause de surtention cathodique de métal
[illegible]

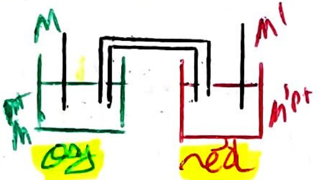
3) Fonctionnement d'une pile :

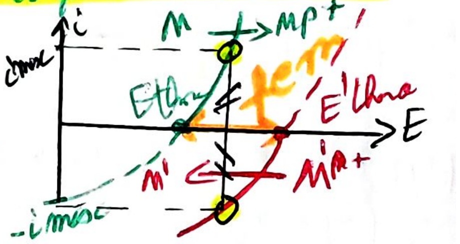
$Pt | Red_G, Ox_G || Ox_D, Red_D | Pt$

$n_D Red_G + n_G Ox_D = n_D Ox_G + n_G Red_D$

fem : $E = E_D - E_G$; $\Delta_r G = -nFE = -RT\ln(K)$

$E_D, E_G \Rightarrow E$; Rq : M plus réd que M' ⇒ $E_M < E_{M'}$





.) $i = i_a = -i_c = 0$

.) pt. : potentiel de Nernst de 2 couple

.) pt O : retrouvé les R° : oxyd : $M \to M^{p+} + p\bar{e}$

réd : $M'^{p+} + p\bar{e} \to M'$

Rqs :

.) plus réducteur E ↘

.) pile : R° dans le sens spontané { pole⁻ ; oxy : $Zn \to Zn^{2+} + 2\bar{e}$; pole⁺ : réd : $Cu^{2+} + 2\bar{e} \to Cu$

.) récepteur (électrolyseur) : dans le sens imposé : pole⁻ ; réd ; pole⁺ ; oxy

Rq ! réd : $\alpha Ox + n\bar{e} \to \beta Red$; $\bar{e}$ ↘

oxy : $\beta Red \to \alpha Ox + n\bar{e}$: $\bar{e}$ ↗

atomistique (L'atome ; les molécules et les ions)

.) L'atome est composé des ē et un noyau.

.) noyau : proton (+e) ; neutron (0)

nucléons

1) Représentation :

·) nbre de proton = numéro atomique : Z

·) nbre de neutron : N   nbre d'ē

·) nbre de masse : A = Z + N

$^{A}_{Z}X$ exemple : $^{28}_{14}Si$

2) Isotopes :

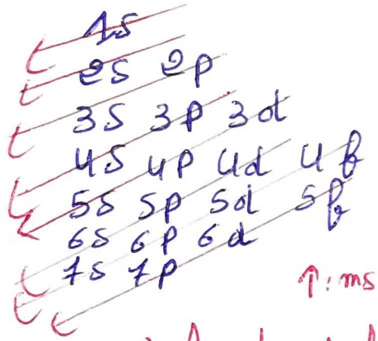
2 isotopes sont des atomes qui ont le m̂ Z et A ≠ .

3) Energie :

$E_T = -K/n^2$; K = 13,6 eV

n = niveau d'énergie ou couche électronique

4) les orbitales : s, p, d, f :



s : [↑↓] : 2

p : [↑↓|↑↓|↑↓] 6

d : [↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓] 10

f : [↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓] 14

↑ : $m_s = +\frac{1}{2}$; ↓ : $m_s = -\frac{1}{2}$

⇒ règle de Klechkowsky

⇒ principe de Pauli

exceptions : $ns^2(n-1)d^4 \rightarrow ns^1(n-1)d^5$

$ns^2(n-1)d^9 \rightarrow ns^1(n-1)d^{10}$

.) [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] ⇒ atome diamagnétique : ne possède pas ē libre

2s 2p

[↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑| | | |]

3s 3p 3d

⇒ atome paramagnétique : possède un ē libre

exemple :

$_{24}Cr$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $\underline{4s^2 3d^4}$

⇒ $4s^1 3d^5$

$\overset{\shortparallel}{Z}$

3) classification périodique des éléments :

1) couche de valence : m̂ n : ولخراشي

$3s^2 3p^2$

n = 3 : 3ème période : ligne

4 ē de valence : colonne 14 (groupe)

Rq : stabilité : règle de Hund :

---- $4p^6 5s^2 4d^7$: instable

⇒ $4p^6 5s^1 4d^8$: stable

$_6C$: [$1s^2$] [$2s^2 2p^2$]

électron de cœur

قلب نوز لخراشي

ē de valence

couche de valence ⇒ schéma de Lewis :

[↑↓] [↑|↑|] ⇒ |Ċ•

2s² 2p

⇒ ↓↑ ⇒ | ; ↑ ou ↓ ⇒ •

2) config des ions ou cations :

anions : ion fluorure $_9F^-$

atome : $_9F$: 9 électrons

$1s^2 2s^2 2p^5$

[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑] 7 ē de valence

⇒ $|\overline{F}•$

ion : $_9F^-$: 10 ē

$1s^2 2s^2 2p^6$

[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] 8 ē de valence

⇒ $|\overline{F}-^{\ominus}$

cation : $_{11}Na^+$

atome $_{11}Na$: 11 ē

[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑]

1s² 2s² 2p⁶ 3s¹

1 ē de valence

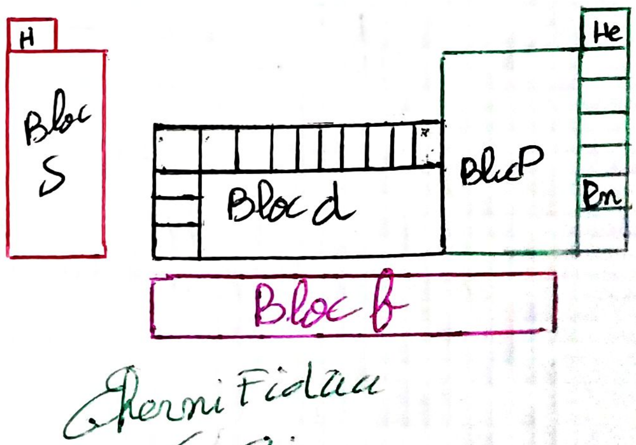
⇒ Na•

ion $_{11}Na^+$: 10 ē

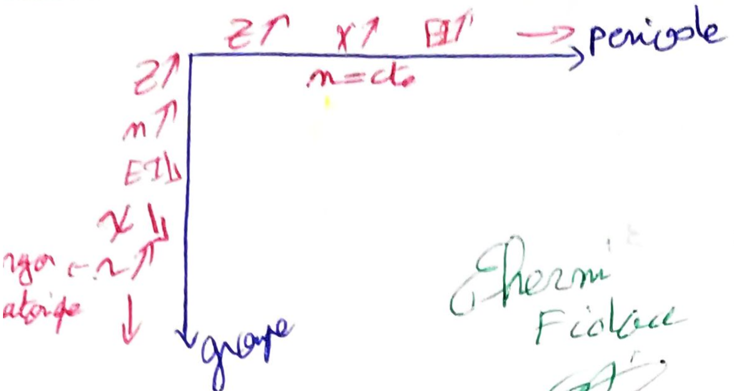
0 ē de valence [ ]Na^+

X⁻ ⇒ ē + 1 ⇒ ē de val + 1	X⁺ ⇒ ē − 1 ⇒ ē de val − 1

3) Tableau périodique :



Ghermi Fidaa



Cherm Fiokua

•) Bloc s : groupe 1, 2 :

groupe 1 : ns^1 ⇒ alcalins

groupe 2 : ns^2 ⇒ alcalino-terreux

•) Bloc p : groupe 13 → 18 ; periode 1 → 7 :

•) ns^2np^5 : halogène

•) ns^2np^6 : gaz rares (nobles)

•) bloc d : groupe 3 → 12 ; periode 4 → 7

Famille de métaux de transition

$ns^2(n-1)d^{\Delta c}$

Liaison chimique

•) $1\bar{e}$ ⇒ •

•) orbitale de valence plein : |

•) orbitale de valence vide : □

exemple : HH_3 :

$_7N : 1s^2 2s^2 2p^3$: [↑↓] [↑|↑|↑] de valence p ; s

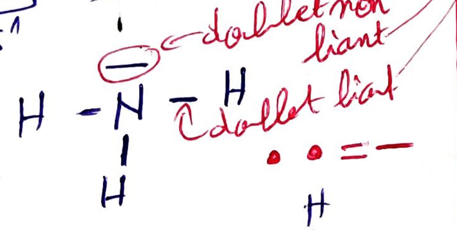
2s 2p

⇒ $\cdot\bar{N}\cdot$ (•)

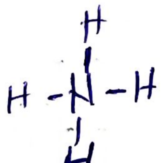
$_1H : 1s^1$ [↑] ⇒ •H

$1s^1$

⇒ HH_3 =



•) HH_4^+ : = $HH_3 + H^+$ ⇒



1) géometrie moléculaire : Formulation de Gillespie :

A Xn E P

↑

atome centrale

X : doublet liant

n : nbre de doublet liant

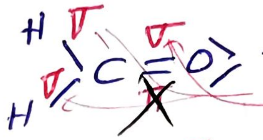
E = les doublet non liant (libre)

p = nbre des doublet libres

Rq : les laisons multiples (doubles, triples) sont traité comme les sengles liaisons :

= {1σ, 1π ; ≡ {1σ, 2π

Ex :

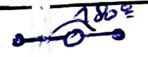
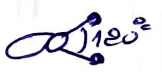
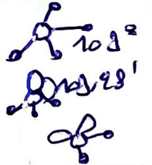
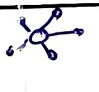
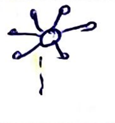


⇒ A X③ E⓪

Ex : <O=C=O>

A X② E₀ ← l'atome central n'a pas de doubles libres.

2) fig de répulsion et forme géom :

Type de molécule	Fig	géometrie	Forme
A X2 E0	2 ← droite	 180°	linéaire
A X3 E0 A X2 E1	3 ← triangle	 120°	triangle en V
A X4 E0 A X3 E1 A X2 E2	4 ← tétraedre pai liat —• non liat ∞	 109° 109,28'	tétrahydrique pyramide trigonale en V
A X5 E0 A X4 E1 A X3 E2 A X2 E3	5 ← bipyramide trigonale 120°		bipy trigo. tétra régulier en T linéaire
A X6 E0 A X5 E1 A X4 E2	6 ← octaèdre		octaèdre pyramidale plan carré

3) angle de liaison : χ ↗ ⇒ l'angle ↗

si E ↗ ⇒ l'angle ↘ ; angle nl-nl > nl-l > l-l

lit-lit

AX2E₀ → 180° | AX4 E₀ → 109,28' | AX6E₀ → 90°

AX3 E₀ → 120° | AX5 E₀ → 120°

4) intéraction VDW : force faible dipol-dipol

Tθ° ↘ ; 3 type {
- Keeson : pol-pol
- Debye : pol-apol
- london : apol-apol

5) Liaison hydrogène : interaction faible energie entre 2 groupmt ;

•) 1er group : atome d'hydrogène liée à un atome de forte χ

•) 2ème groupe : atome porteur d'un pair χ.

équilibre chimique ④

.) affinité : $A = -\Delta_r G = -\sum \nu_i \mu_i$
coeff^t ↗ ↖ potentiel

$= RT\ln(K) = nFE$

.) loi d'action de masse :

$A = A^0(T) - RT\ln(\Pi)$
↳ affinité standard

$A^0 = -\sum \nu_i \mu^0_i$

Chermi Fidaça

.) expression de Π :

$\Pi = \prod (a_i)^{\nu_i}$
↳ activité du constituant participe à la R° $= \frac{P_i}{P_0} \equiv K_s$

.) cte d'éq $K^0(T)$:

éq dynamique : $\Pi = K^0$

$\Rightarrow \boxed{K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}}$

.) $A = RT\ln(K^0) \overset{-RT\ln(\Pi)}{=} -\Delta_r G$

.) si $A > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0$
$\Rightarrow$ R° direct

.) si $A = 0 \Rightarrow$ éq dynamique $K^0 = \Pi$

.) si $A < 0 \Rightarrow \Delta_r G > 0$
$\Rightarrow$ R° inverse

.) Variation de la cte d'éq K avec T :

.) loi de Vant Hoff :

$$\boxed{\frac{d\ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}}$$

.) loi de déplacement :

1) loi de modération :

1) T° ?

.) si T↗ $\overset{(sol)}{\Rightarrow}$ dépt endo dans le sens exo

.) si T↘ ⇒ dépt " " " endo

2) P ?

.) si P↗ (compression) → dépt endo dans le sens que ↘ $\sum \nu_i(g)$

si P↘ ⇒ dépt endo dans le sens qui ↗ $\sum \nu_i(g)$

.) sol : l'ajout d'un constituant solide n'a aucun effet sur le dép d'équilibre.

.) constituant actif (∈ R°) : l'ajout d'un constituant favorise le dép d'éq vers le sens qui ↘ la quantité de matière de ce.

.) on calcul $\Pi = \prod (a_i)^{\nu_i}$
puis $PV = nRT$
puis $K^0 \Rightarrow$ on compare K^0 à Π.

$K < \Pi \Rightarrow$ sens direct

$K > \Pi$ sens inverse

Rq :
à l'éq : $K^0 = \Pi_{éq} = \prod (a_i)^{\nu_i} = \prod \left(\frac{P_i}{P_t}\right)^{\nu_i}$

$P_i V = n_i RT$

$P_t = \sum P_i$

1er principe de th

$\Delta U = W + Q$; $\delta w = -P_{ext}\, dV$

$w_{rév} = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$w_{irrév} = -P_{ext}(V_2 - V_1)$

.) $w = -Q$ si isotherme ($dT = 0$) (loi de Joule)

.) $Q_P = n c_P \Delta T = \Delta H$ ($P = cte$)

.) $Q_V = n c_V \Delta T = \Delta U$ ($V = cte$)

.) relation de Meyer : $C_P - C_V = nR$

.) application de la th sur R° :

a) chaleur de R° :

.) à $P = cte \Rightarrow Q = \overset{\text{avancement}}{\xi} \cdot \Delta_r H$

.) à $V = cte \Rightarrow Q = \xi \cdot \Delta_r U$

b) Relation entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$:

$$\boxed{\Delta_r H = \Delta_r U + \left(\sum \nu_{i(g)}\right) R \cdot T}$$

⇒ Kirchoff

c) enthalpie de chg d'état phy (Transformation)

$\Delta_{chg} H$

si $\Delta_{chg} H > 0 \Rightarrow$ transformation endo

- intramoléculaire : L·H entre 2 groupement de la m̂ molécule.
- intermoléculaire, LH entre 2 molécules voisines.

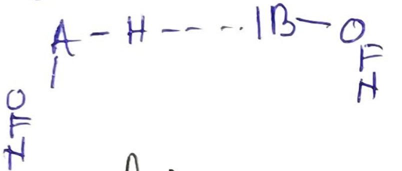
·) cte phy $<$ intra ↘ / inter ↗

6) Mise en solution d'un espèce :

solvant + soluté
(l'eau)

·) Caract des solvants :
- un solvant est polaire = moment polaire
- un solvant est protique : formé par des liaison H sinon aprotique

·) protique : L·H ≠ aprotique
·) polaire = symétrie $\vec{\mu} = \vec{0}$ ≠ apolaire
·) L·H :



7) Moment dipolaire :

$\mu = q \cdot \gamma_{AB}$ ou $\delta e \cdot d_{AB}$

d_{AB} : longeur de la liaison A–B

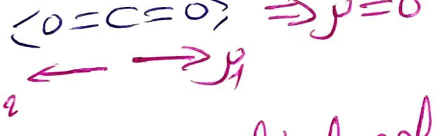
q : val ab de |e|

μ en debye ; $1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29}$ cm

Rq : molécule qui possède plusieurs liaison polaire donc $\vec{\mu} = \sum \vec{\mu_i}$

·) si $\sum \vec{\mu_i} = \vec{0} \Rightarrow$ molécule apolaire

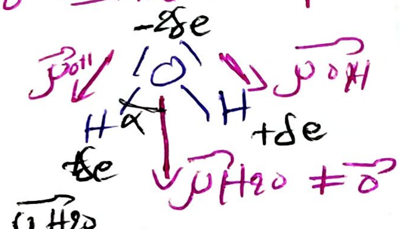
CO_2 :



$\Rightarrow \vec{\mu} = \vec{0}$

·) si $\sum \vec{\mu_i} \neq \vec{0} \Rightarrow$ molécule polaire :

H_2O :



$\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{\vec{\mu}_{H_2O}}{2\vec{\mu}_{OH}} \Rightarrow \mu_{H_2O} = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cdot 2\mu_{OH} \neq \vec{0}$

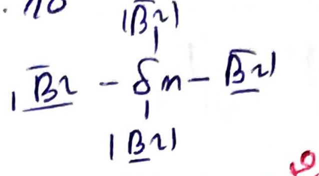
8) Pourcentage de l'ionicité dα : de liaison HF :

$I_{H-F} = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{th}} \times 100$

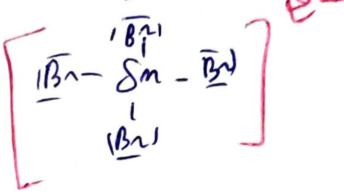
μ_{ex} = moment dipolaire (en D)

$\mu_{th} = \frac{d_{H-F} \times |e|}{3{,}33 \cdot 10^{-30}} = \text{—}\ (D)$

Rq : $SnBr_4$:



$SnBr_4^{2-}$:



Elkermi
Fidaa

c) enthalpie de formation d'un constituant C ;

c'est l'enthalpie de la R° relative à la formation d'un mole de constituant C à partir de corps simple $\Delta_f H$

exemple : R° de formation de $Fe(OH)_2$:

$$Fe + O_{2}(g) + H_2(g) \longrightarrow \boxed{1}\, Fe(OH)_2(sol)$$

$1\,\Delta_f H(Fe(OH)_2, T, P)$

Al_2O_3 :

$$4Al(sol) + 3O_2(g) \longrightarrow \boxed{2}\, Al_2O_3(sol)$$

$\boxed{2}\,\Delta_f H(Al_2O_3, T, P)$

Rq : $\exists\ \Delta_f^\circ H$: enthalpie de formation standard

et $\Delta_f^\circ H(\text{corps simple}) = 0$

$H_2, C, --$

d) détermination de chaleur :

1) mesure calorimétrique :

R° de combustion $CH_3OH(liq)$

$$CH_3OH(liq) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

$\Delta_{comb} H^\circ(CH_3OH ; liq)$

↳ enthalpie de comb

e) détermination indirect de $\Delta_r H^\circ$?

1) $\Delta_f H^\circ$?

$$\begin{tikzcd}
CH_4(g) + 2O_2(g) \arrow[r, "\Delta_r H^\circ"] \arrow[d, "-\Delta_f H^\circ(CH_4)\ \text{réactif (CH}_4)"'] & CO_2(g) + 2H_2O(liq) \\
C(graphite) + 2H_2 + 2O_2(g) \arrow[d, "+\Delta_f H^\circ(CO_2, g)\ \text{produit (CO}_2)"'] & \\
CO_2(g) + 2H_2(g) + O_2(g) \arrow[uur, "2\Delta_f H^\circ(H_2O, liq)"'] &
\end{tikzcd}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(CH_4) + \Delta_f H^\circ(CO_2) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O)$$

réactif

↳ $\nu_i = 2$

⇓

loi de Hess :

formation

$$\Delta_r H^{\circ}(298K) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$$

échg

$\nu_i > 0$: prod ; $\Delta_f H^\circ(\text{corps simple}) = 0$

$\nu_i < 0$: réactif

2) $\Delta_{diss} H^\circ$?

$$\begin{tikzcd}
H_2(g) + Cl_2(g) \arrow[rr, "\Delta_r H^\circ ?"] \arrow[d, "\Delta_{diss} H^\circ(H_2, g)"'] \arrow[dr, "\Delta_{diss} H^\circ(Cl_2, g)"] & & 2HCl(g) \\
2H(g) & 2Cl(g) \arrow[ur, "-2\Delta_{diss} H^\circ(HCl, g)"'] &
\end{tikzcd}$$

$\Delta_r H^\circ = \Sigma --$

3) utilisation de énergie réticulaire ?

chaleur transférée par le solide de sol → g

Exemple : $NaCl(sol) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$

$\Delta_{ret} H^\circ$ " $E_r(NaCl)$ "

⇒ sa détermination fait intervenir un cycle de Born-Haber :

. $\Delta_{Ion} H^\circ$: $Ca \longrightarrow Ca^+ + 1\bar{e}$

$I(Ca)$

.) $\Delta_{att} H^\circ$: $M(g) + 1\bar{e} \longrightarrow M^-(g)$

attachement

$\Delta_{att}(M)$

$A = -\Delta_{att} H^\circ$

affinité

exemple :

$$\begin{tikzcd}
Na(sol) \arrow[d, "\Delta_{sub} H^\circ"'] & + \frac{1}{2}Cl_2(g) \arrow[r, "\Delta_f H^\circ"] \arrow[d, "\frac{1}{2}\Delta_{diss} H^\circ"] & NaCl(sol) \\
(Na)g \arrow[d, "I(Na)"'] & Cl(g) \arrow[d, "-A(Cl)"] & \\
Na^+(g) & Cl^-(g) \arrow[uur, "-E_r(NaCl)"'] &
\end{tikzcd}$$

Efoumi Fidace

règle générale :

$$\begin{tikzcd}
a(sol) \arrow[d, "a\Delta_{sub} H^\circ"'] & + b(g) \arrow[r, "\Delta_f H^\circ"] \arrow[d, "b\cdot\Delta_{diss} H^\circ"] & c(sol) \\
g \arrow[d, "I(-)"'] & g \arrow[d, "\Delta_{att} H^\circ"] & \\
ion^+ & - \arrow[uur, "-E_r = -\Delta_{ret} H^\circ"'] &
\end{tikzcd}$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ = \Sigma -$$

loi de KIRchoff :

$\Delta_r H^\circ(T_{qcq}) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p^\circ \, dT$

$\Delta_r C_p^\circ = \sum \nu_i C_p^\circ(i)$

↳ capacité calorifique standard

$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ(T_0) + (\sum \nu_i C_p^\circ)(T - T_0)$

pour $\Delta_r S^\circ$:

$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + (\sum \nu_i C_p^\circ)\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$

2eme principe :

entropie S : $dS = \delta S_c + \frac{\delta Q}{T}$

Transf rév : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

irré : $dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_e$

adiabatique : $\delta S_e = 0$

calcul de ΔS :

$\Delta S = n C_p \ln\left(\frac{T_F}{T_i}\right)$ $(P = cte)$

$\Delta S = -nR \ln\left(\frac{P_F}{P_i}\right)$ si $(T = cte)$

à l'éq : $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

chg d'état phy :

sol → liq : $\Delta_{fus} S = \frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus}}$

sol → g : $\Delta_{sub} S = \frac{\Delta_{sub} H}{T_{sub}}$

liq → g : $\Delta_{vap} S = \frac{\Delta_{vap} H}{T_{sub}}$

Rq : $\Delta_{sub} H = \Delta_{fus} + \Delta_{vap}$

calcul de ΔS : loi de Hess

3éme principe : $G = H - TS$

$\Delta G = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

$dG = VdP - SdT$

Eharmi Fidaa

ccs 2011 chimie

*) Br_2 : moléculaire : force de VDW : faible : T° fus ↘

*) Rb : métallique : interaction électrostatique entre les gaz d $\bar{e}$ et les cations
T° fus ~↗

*) RbBr : ionique : interaction électrostatique entre les ions de charge opposé : T° fus ↗↗ (Forte)

•) Pression de vap saturante : vap / liq

à l'éq : $\mu^{*,liq}_{Br_2} = \mu^{*,vap}_{Br_2}$

$\mu^{*,liq}_{Br_2} = \mu^{\circ,liq}_{Br_2}$ (condensé) $\Rightarrow P = -$ bar

$\mu^{*,vap}_{Br_2} = \mu^{\circ,vap}_{Br_2} + RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$

•) T° d'éb : à l'éq : $\mu^{*,liq}_{Br_2} = \mu^{*,vap}_{Br_2}$

$d\mu^{*,\varphi} = V_m\,dP - S_m\,dT$ $\Rightarrow \int \Rightarrow \ln -$

•) composé défini : | | | وجدن ثلاثة
x= x= x=

Ehezmi Fidau

forme general : $(RbBr)_u\,(DyBr_3)_v$ ← $\longrightarrow X_{DyBr_3}$

$$\boxed{X_{DyBr_3} = \frac{u}{v+u}} \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-X_{DyBr_3}}{X_{DyBr_3}}$$

pour $X = 0{,}25 \Rightarrow \frac{u}{v} = 3 \Rightarrow u = 3v \Rightarrow$ RbBr ← 3
DyBr₃ ← 1 بالعكس

$\Rightarrow Rb_3DyBr_6$

•) on refroidit jusqu'à 1100K : place M_1 ? كيفاش T₀
نلقو تركيبة كل X ?

$$x = \frac{m_{DyBr_3}}{m_{DyBr_3} + m_{RbBr} \times \left(\frac{M_{DyBr_3}}{M_{RbBr}}\right)} = -$$

·) calcul de quantité de matière à T = – :

il faut 2 éqs pour résoudre le syst :

① Règle des seg inv en T = – ; et x = –

$$\frac{n\,RbBr}{n\,Rb_3DyBr_5} = 1,5$$

0 — 0,1 — 0,25

② $nT = n\,RbBr + n\,Rb\sim = \frac{m}{M} + \frac{m}{M} = 0,47$

وتكر جوهم

·) comment procéder $DyBr_3$ solide à T = 700 K à partir de mélange de composition $X_{DyBr_3} = 0,8$?

chauffage (ou réf) + Filtrage

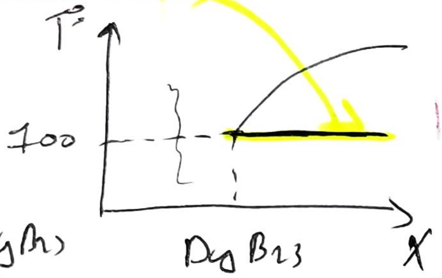
·) À quelle T° doit-on procéder pour obtenir la quantité de matière maximale de $DyBr_3$ pur ?

Cherni Fidou

proche de 700 → 700

لازم

car le segment en X_{DyBr_3} est large ⇒ nT



·) Electrochimie

$Dy(OH)_3 = Dy^{3+} + 3OH^-$ ⇒ $[Dy^{3+}]$? avec Ks donné

⇒ $Ks = [Dy^{3+}][OH^-]^3$ et $3[Dy^{3+}] = [OH^-]$ (éq)

⇒

Ks = ⇒ $pH = -\log[H^+]$

Si il y a un chg de [ ] → on calcul Ks' et la compare par Ks si la val est < Ks ⇒ ce chg est valable (لازم أصغر)

*) Affinité : $A = -\Delta_r G = nFE$; $E = E_D - E_G$

$$E = \left(E^0_{H^+/H_2} - 0,06\,pH\right) - \left(E^0_{Dy^{3+}/Dy} + \frac{0,06}{3}\log[Dy^{3+}]\right)$$

$= 2,10\,V$

$\Rightarrow A = 12159000\ J\,mol^{-1} > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0$

⇒ R° direct possible spontanément

⇒ l'attaque de l'acide sur Dy est possible

Rqs : ccp 2018 :

$M_{SnBr_6} = M_{Br} \times 6 + M_{Sn}$

nom du rangé = rangé réticulaire [110]

no Br = -1

·) indiqué le domaine de stabilité de cop ?

⇒ tracé le diagramme de l'eau

Rq : $pKs = -\log ks$

$pH = -\log H^+$

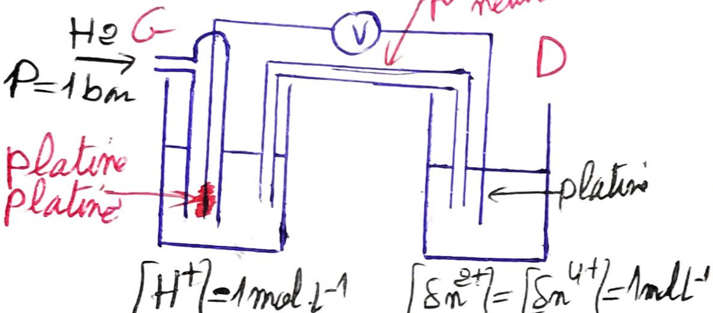
$p\_ = -\log \_$

Elkacmi Fidau

Rq : T_{fus} à T_{fus} on a un équilibre liq = sol

$\Rightarrow \mu^{*,sol}_{HCl} = \mu^{*liq}_{HCl}$

·) électrode à hydrogène : determiner $E°_{coupl}$; $E°(Sn^{4+}/Sn^{2+})$?


pont salin : assure la neutralité électrique
H_2
G
$P = 1\,bar$
V
D
platine
platiné
platine
$[H^+] = 1\,mol.L^{-1}$
$[Sn^{2+}] = [Sn^{4+}] = 1\,mol\,L^{-1}$

cathode

D : rédu : $Sn^{4+} + 2\bar{e} = Sn^{2+}$

G : oxydl : $H_2 = 2H^+ + 2\bar{e}$ (ccT)

anode

[illegible] pile $Sn^{4+} + H_2 = 2H^+ + Sn^{2+}$

$$\Delta_r G = -nF \cdot E = -A$$

$$= -nF\left(E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} - \overset{0}{\overset{\shortparallel}{E_{H^+/H_2}}}\right)$$

$$= -nF\,E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$$

à l'état standard :

$$\Delta_r G^0 = -nF\,E°_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$$

$\Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow$ sens direct

$\Delta_r G > 0 \Rightarrow$ sens indirect

Rq :

$Sn(OH)_2 = Sn^{2+} + 2OH^-$

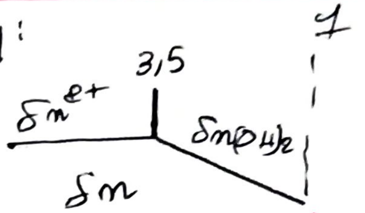
$\Delta_r G = \sum \mu_i n_i = -RT \ln Ks$

$$-\log Ks = \frac{\sum \mu_i n_i}{RT\,(2,3)}$$ chg log → ln

or $\sum \mu_i n_i = 2 \cdot \mu_{OH^-} + 1 \cdot \mu_{Sn^{2+}} - \mu_{Sn(OH)_2}$

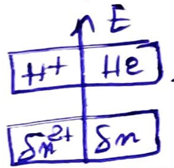
$\mu_i n_i$: μ_i { + : produit ; - : réactif

Rq :



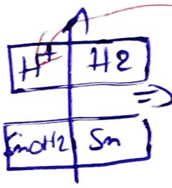
à pH < 7 : Sn n'est pas stable dans l'eau ⇒ 2 couple : 2 cas :

·) si pH < 3,5 : Sn^{2+}/Sn



$\Rightarrow Sn + 2H^+ = Sn^{2+} + H_2$

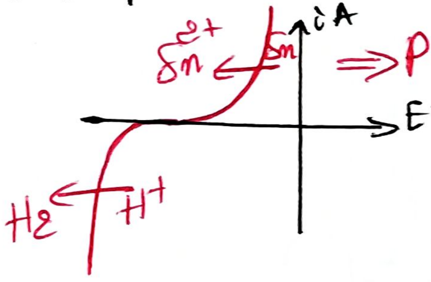
·) si 3,5 < pH < 7 : $Sn(OH)_2/Sn$



$\Rightarrow Sn + 2H_2O = Sn(OH)_2 + H_{2(g)}$

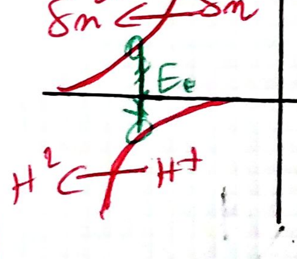
---

l'expérience My la lame d'étain Sn ne corrode pas dans un milieu acide : donc :



⇒ Pas de corrosion

si on touche la lame d'étain par un fil de platine :



⇒ ∃ corrosion $\bar{e}$ ↗ oxydl

$Sn = Sn^{2+} + 2\bar{e}$

$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$

RQ Sces 2012

- loi de moderation : - si P ↑ (compression) le syst évolue dans le sens qui ↘ le nbre de moles de gaz c.à.d $\nu_i(g)$ ↘
  - si on ajout (sd) ⇒ rien à réagit

- Rq : Variance : nbre de parametre intensive indépendant qu'on peut changer sans agir l'éq
par exemple $F = 2$; on varie :
  ·) V ; T° ; P_{HF} : oui car V est extensive
  ·) P_{HF} ; μ_{H_2O} ; non car il sont dépendant : $p_i = \mu_i \times P$

- R° : $ZnF_2(sd) + H_2O(g) \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} ZnO(sd) + 2HF(g)$

·) à l'équilibre : $\Pi = K_T^\circ = \dfrac{(P_{HF}/P_0)^2}{P_{H_2O}/P_0} = \dfrac{P_{HF}^2}{P_{H_2O} \cdot P_0}$ (les gaz)

·) calculer l'enthalpie standard de R° : $\Delta_r H^\circ$

loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \underbrace{2\Delta_f H^\circ(HF) + \Delta_f H^\circ(ZnO)}_{\text{produit } (+\nu_i)} \underbrace{- \Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_f H^\circ(ZnF_2)}_{\text{réactif } (-)\nu_i}$

·) l'entropie standard :
$\Delta_r S^\circ$: loi de Hess

·) l'enthalpie libre : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i \mu_i$
$= -RT\ln(K) = -A$
$= -nFE$

·) Rq : $\ln(P) = 2{,}3 \log(P)$

·) à l'éq $\mu_i^{VA} = \mu_i^{L}$; $\mu_i^{sd} = \mu_i^{L}$

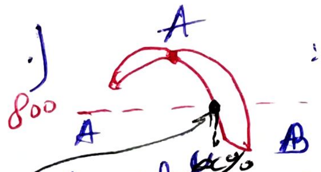
Ghezmi Fidaa

·) T ; P ; ? ⇒ clapeyron

·) Rq : T° standard ? ⇒ à P standard = 760 mmHg = 1 Bar
⇒ $\log(P) \neq 0$

·) $V_m = \dfrac{V}{n} = V_m^{sd} + V_m^{liq}$

$n^{sd} + n^{L} = 1\,mol$ ⇒ $V_{sd} = n \cdot V_m^{sd}$
⇒ $V_{Liq} = n \cdot V_m^{Liq}$

·) 

: la fraction de l'azéotrope varie mais corps pur non

déterminé la masse minimale pour que le mélange soit biphasé ?

biphasé : $\mu\% = \dfrac{n_B}{n_T} = \dfrac{m_B/M_B}{\dfrac{m_B}{M_B} + \dfrac{m_A}{M_A}} \Rightarrow m_B = -$

·) Rq : distilat et résidu à 15% de B : تكون 15% نتوقف
15% ⟵ 0 كان

·) Rq : chemin suivi sur la courbe de rosée ou d'ébulition

RQS 2010 chimie

Rq : $\underset{\underset{n}{\parallel}}{\underline{4}}$ periode , $\underline{12}^{ème}$ coulonne $\Rightarrow \underline{4}s^2\,3d^{10} \rightarrow 12$
↳ = nb ē de valence

$Zn : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s}^2 3d^{10}$
$Zn^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

$Li : 1s^2 \underline{2s}^1$ ē de valence = 1
$Li^\bullet$ periode = 2

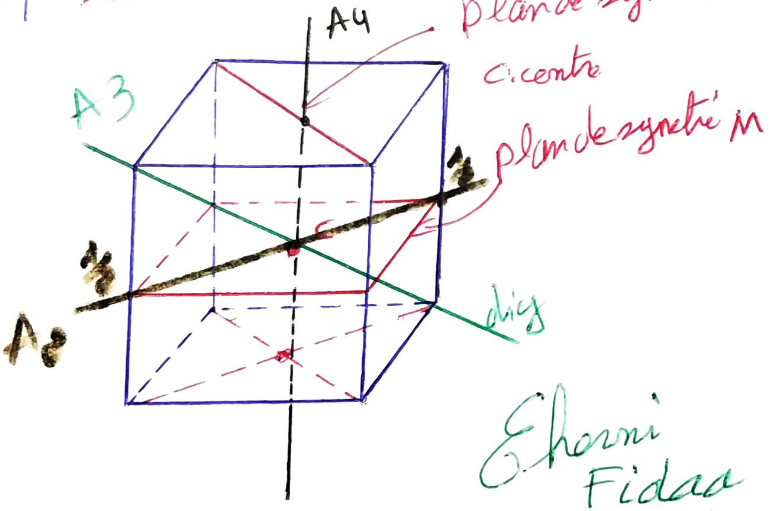
type ns^1 : alcalin

-) LiZnP

Li^+ ; P^{q-} ? $\Rightarrow +I + II + q = 0 \Rightarrow q = 3^-$
Zn^{2+}

-) Bloc S :
  groupe 1 : ns^1 : alcalin
  groupe 2 : ns^2 : alcalino-terreux
-) Bloc P : gr : 13→18
  period : 4→1
  ns^2p^5 : halogène
  ns^2p^6 : gz rares
-) bloc d : gr : 3→12
  periode : 4→1
  $ns^1(n-1)d^x$: metaux de transition

Rq : les axes de symetrie d'une maille cubique :



-) 3 axes A4 passant par les centres des 2 faces // opposées
-) 4 axes A3 passant par les grandes diag du cube.
-) 6 axes A2 passant par les milieux des arêtes // et diag opposées

Ehorri
Fidaa

Rq : si W = 50% ⇒ mA = mB

Rq : $H_2PO_2^- + H_2O = H_2PO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e}$: $\Delta_rG = +2F \cdot E_4$
car ē [illegible]

$CO_2^+ + 2\bar{e} = CO \Rightarrow \Delta_rG = -2FE_1$

$\Delta_rG = \Delta_rG_1 + \Delta_rG_4 = 2F\Delta E$

à l'éq : $\Delta_rG = 0 \Rightarrow \Delta E = 0$

$E_1 - E_4 = $ —