

I / Les 3 états physiques de la matière

1) état Gaz:

- Les particules sont éloignées les unes des autres
- En agitation continue
- Les forces d'interaction sont très faibles
- État désordonné

2) État liquide

- Les particules peuvent bouger les unes % aux autres
- Mouvement limité par des forces de cohésion de faible intensité
- État semi ordonné

3) État solide

- Particule au contact
- Forte interaction
- Particule figées
- État ordonné

a - Les solides amorphes

- dense et peu structurée
- similaire à celle des liquides
- certaine périodicité à petite distance

exemple : verres minéraux



: amorphe

b - Les solides cristallins

Les particules sont figées dans leur position de façon ordonnée, régulière et périodique



: cristal

II / Interprétation de la cohésion des cristaux

1) Tableau Périodique (cours l'année précédente)

2) Interprétation de la cohésion des cristaux

Cristaux macromoléculaires

a) Cristaux métalliques

- Entités constitutives:

Atomes métalliques (les métaux alcalins, les alcalino-terreux et métaux de transition)

- Cohésion du cristal:

La cohésion du cristal est assurée par la liaison métallique (les électrons périphériques ne sont plus attachés à un atome, ils sont délocalisés dans le solide sous forme de nuage qui assure la cohésion)

- Intensité de la liaison

La liaison métallique est une liaison forte (70 à 850 kJ/mole) mais elle est plus faible que la liaison ionique

- Propriétés:

Les cristaux métalliques sont brillants, malléables, ductiles (déformés facilement), conduisent la chaleur et conduisent l'électricité

b) Cristaux covalents

- Entités constitutives

Atomes non métalliques (carbone, silicium)

- Cohésion du cristal

assurée par la liaison covalente (mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons entre deux atomes)

- Intensité de la liaison

très forte (quelques centaines de kJ/mol)

- Propriétés

Les cristaux covalents sont généralement durs, isolants électrique et thermique (absence d'électrons libres) ayant des températures de fusion et de vaporisation très élevées, difficile à rompre

c) Cristaux ioniques

- Entités constitutives

Ions de signes différents; $X^+ e^-$ sont transférés spontanément à l'atome de X de telle sorte que les atomes deviennent des ions de charge opposés.

- Cohésion du cristal

assurée par l'interaction de type électrostatique entre 2 ions portant deux charges opposées

- Intensité de la liaison

la liaison ionique est une liaison très forte (600 - 1500 kJ/mole)

- Propriétés

Les cristaux ioniques sont des isolants (ions fixes).

d) Cristaux moléculaires

i) Polarité d'une molécule

* $X_A \approx X_B$: pas de différence de symétrie dans la répartition du nuage électronique

→ liaison purement ionique ou covalente

* $X_A < X_B$: électrons plus attirés par l'atome B dissymétrie dans la répartition du nuage électronique

→ liaison partiellement ionique



* $X_A \ll X_B$: les électrons seront arrachés par B
B: $-e$; A: $+e$

→ liaison purement ionique

ii) Moment dipolaire d'une liaison:

$$\|\vec{\mu}\| = \delta e d_{AB} \text{ en (C.m)}$$

δ : fraction de charge

e : charge élémentaire

d_{AB} : distance interatomique.

Une molécule est dite polaire si elle possède un moment dipolaire électrique permanent $\neq 0$

iii) Moment dipolaire d'une molécule ou ion

$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_i; \vec{\mu}: \text{de molécule ou ion}$$

$\vec{\mu}_i$: de liaison

iv) Interactions de Van der Waals:

- Interaction de Keesom: $d_{\text{permanent}} - d_{\text{permanent}}$

- Interaction de Debye: $d_{\text{permanent}} - d_{\text{induit}}$
interaction entre une molécule polaire et une molécule (ions) non polaire ($\times \vec{\mu}$ moment dipolaire)

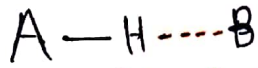
- Interaction de London:

dipole instantané - dipole instantané

liaison hydrogène

(O, N ou F)

B(O, N, F)



liaison hydrogène

vi) Cristaux moléculaires

- Entités constitutives:

molécules (H_2 , H_2O , HCl) ou des atomes de gaz rare (Ne , Ar)

- Cohésion du cristal

assuré par des liaisons de type Vander Waals ou liaison hydrogène.

- Intensité de la liaison:

des liaisons très faibles

- Propriétés

Les cristaux moléculaires sont fragiles, isolants et ayant une température de fusion faible.

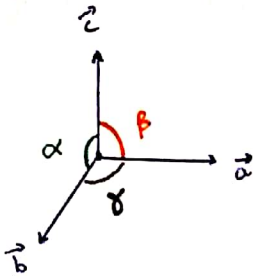
III / Caractère intermédiaire.

Carbone graphite

Le graphite est constitué par un empilement de feuillets d'atomes de carbone. Dans un même plan, les atomes de carbone s'arrangent en hexagone. chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes par 3 liaisons covalentes. le 4^{ème} électron

n'est pas localisé et assure une liaison de type métallique ~~et~~
 $\Rightarrow$ bon conducteur d'électricité à l'intérieur du plan, isolant d'un plan à un autre.

I / Réseaux à trois dimensions

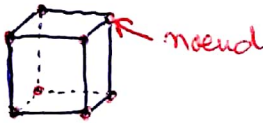


* $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$: vecteur de translation

* α, β, γ : trois paramètres angulaires.

(1) Noeud

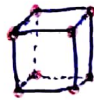
Tout point d'un réseau s'appelle noeud,
L'origine et l'extrémité d'un vecteur
de base sont des noeuds.



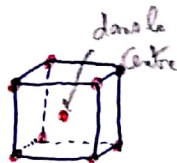
(2) Maille :

c'est un parallélépipède construit à partir
des trois vecteurs de base les plus petits
du réseau.

* Maille primitive



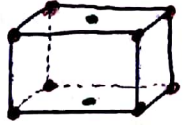
* I : un noeud supplémentaire
au centre de la maille :
maille double.



* F : maille à faces centrées,
quadruple



* C : 2 noeuds supplémentaires aux
centres de 2 faces opposées de la
maille; maille double



Volume d'une maille : $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$

(3) Motif

Le motif est constitué par la plus petite
entité qui se répète périodiquement.

peut être un ion, un atome, une molécule

(4) Nombre de motifs par maille : Z

* un motif à l'intérieur de la maille
compte pour un.

* un motif sur la face de la maille
compte pour un demi

* un motif sur l'arête de la maille
compte pour un quart.

* un motif au sommet de la maille
compte pour un huitième.

selon dans le cours

(5) Masse volumique

$$\rho = \frac{M Z}{V N_A}$$

ρ : masse volumique (g/cm³)
 M : masse molaire (g/mol)
 Z : nombre de motif par maille
 V : volume de la maille (cm³)
 N_A : nombre d'Avogadro (mol⁻¹)

volume de la
maille (cm³)

ou $\frac{M}{N}$: masse du
motif
(ion, atome, molécule)

⑥ Les 7 systèmes et les 14 réseaux de Bravais

* triclinique

$$a \neq b \neq c \Rightarrow P$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

* monoclinique

$$a \neq b \neq c, \Rightarrow P, C$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$

* orthorhombique

$$a \neq b \neq c \Rightarrow P, I, F, C$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

* rhomboédrique

$$a = b = c \Rightarrow P$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

* quadratique

$$a = b \neq c \Rightarrow P, I$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

* hexagonal (base rhombo)

$$a = b \neq c \Rightarrow P$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

* Cubique

$$a = b = c \Rightarrow P, I, F$$

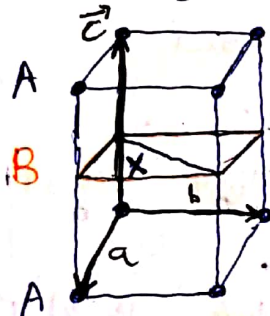
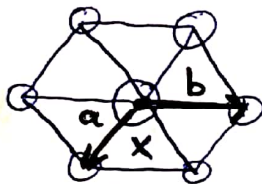
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

⑦ Coordonnées réduites d'un réseau
passage de coordonnées cartésiennes au
coordonnées réduites : on remplace le
1 par 0

I / Empilement compact :

① Hexagonal compact (H.C)

ABAB



$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

$$a = b = 2R ; \quad \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63.$$

* Les coordonnées réduites des 2 atomes métalliques : $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ ou $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$.

* Coordination :

C'est le nombre d'atomes tangents à un atome donné.

Coordination égal à 12.

* Volume :

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

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

* Compacité :

C'est le volume occupé par les sphères sur le volume de la maille.

$$\epsilon = \frac{\text{Volume de } n \text{ atomes}}{\text{Volume de la maille}}$$

$$\epsilon = 0,74$$

* Nombre d'atome :

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

* Masse volumique

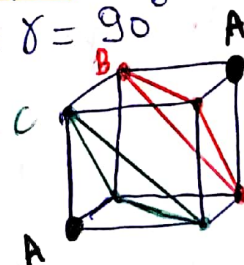
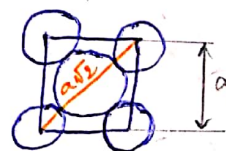
$$\rho = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N} \quad \text{* Nombre de motifs: } 1 \text{ (formé par 2 atomes)}$$

② Cubique à faces centrées

ABCABC.

* Paramètres géométriques :

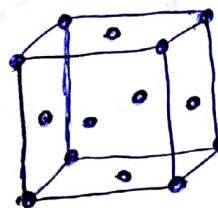
$$a = b = c ; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



$$4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = b = c = 2R\sqrt{2}$$

* Description de la maille :

maille cubique à faces centrées



* Coordination:

coordination égal à 12.

* Nombre d'atomes contenus dans la maille C.F.C:

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

* Compacité:

$$\boxed{\epsilon = 0,74}$$

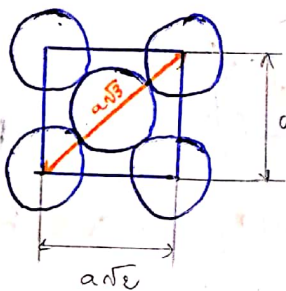
* Nombre de motif:

nombre de motif est égal au nombre de noeud $\Rightarrow 4 = Z$

II / Empilement pseudo-compact:

cubique centré (c.c)

Le contact entre les sphères le long de la grande diagonale du cube



* Paramètres géométriques:

$$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$\boxed{4R = a\sqrt{3}} \Rightarrow a = b = c = \frac{4}{\sqrt{3}} R$$

* Coordination:

coordination égal à 8

* Nombre d'atomes contenus dans c.c

$$Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 \Rightarrow \boxed{Z=2}$$

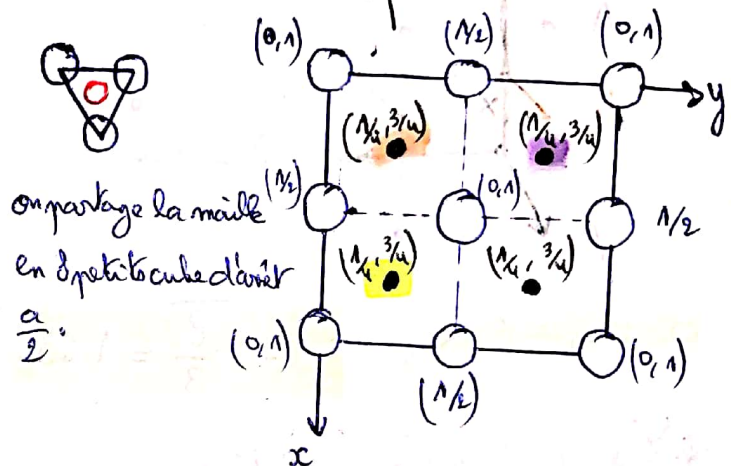
* Compacité:

$$\epsilon = 0,68 < 0,74$$

III / Solution solides

(1) Solution solide d'insertion (AB_x)

- Sites Tetraédriques:



* Coordonnées réduites

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right) \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right) \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right) \\ \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right) \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

* Nombre de site par maille:

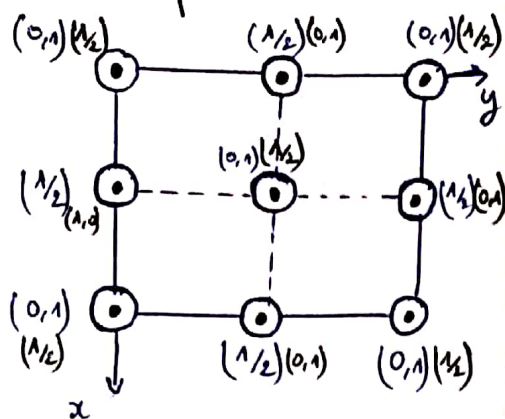
8 sites par maille

* Dimension du site tétraédrique:

$$R_T + R = \frac{a\sqrt{3}}{4} ; 4R = a\sqrt{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{R_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right) R}$$

Sites octaédriques :



⊕ Coordonnées réduites :

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

⊕ Nombre de sites par maille :

$$12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

⊕ Dimension du site octaédrique :

$$R_o + R = \frac{a}{2} ; 4R = a\sqrt{2}$$

$$\Rightarrow R_o = (\sqrt{2} - 1) R$$

② Solution solide de substitution

$$(A_{1-x} B_x)$$

- une solution dans laquelle les atomes

B remplacent quelques atomes de A

- Cette substitution est conditionnée par :

• Facteur géométrique : taille des atomes

soit comparable : $0,85 \leq \frac{R_1}{R_2} \leq 1,15$ (même rayon)

• Facteur structural : les deux

constituants cristallisant dans le même système cristallin

Les axes de symétrie :

A_4 : passant par deux centres de faces opposées

A_3 : passant par deux sommets opposés

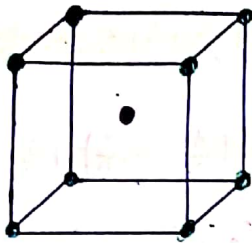
A_2 : passant par 2 milieux d'arête opposés

Reseau ioniques des composés MX

① Coordination 8-8 structure type CsCl

② maille simple cubique d'anions Cl^-

Les cations Cs^+ occupent le centre du cube



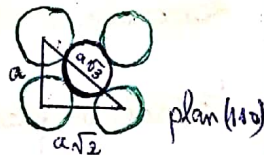
• Cs^+
• Cl^-

③ vecteur de translation: $\vec{T} = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$

④ Nombre de coordination:

8 pour le cation

8 pour l'anion



⑤ Caractéristique:

Stabilité

⑥ Contact anion-cation: $R^+ + R^- = a \frac{\sqrt{3}}{2}$

⑦ Assemblage des sphères anioniques: $R^- \leq \frac{a}{2}$

$$\Rightarrow x = \frac{R^+}{R^-} \gg \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

$$\textcircled{*} Z_{\text{Cl}^-} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ anion } \text{Cl}^-$$

$$\textcircled{*} Z_{\text{Cs}^+} = 1 = 1 \text{ cation } \text{Cs}^+$$

$$\Rightarrow Z_{\text{CsCl}} = 1 \text{ motif formulaire}$$

⑧ Les coordonnées réduites:

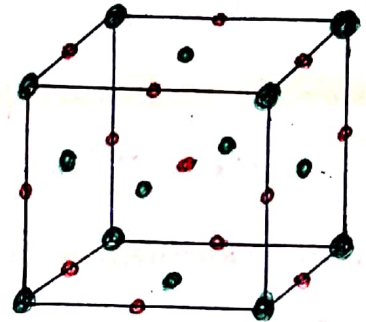
$$\text{Cl}^-: (0, 0, 0) ; \text{Cs}^+: (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\textcircled{*} \text{Longueur de la liaison } \text{Cl} - \text{Cs} = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

② Coordination 6-6 structure type NaCl

③ La maille est cubique à faces centrées d'anions Cl^- . Les cations Na^+ occupent les sites octaédriques de la structure c-à-d les milieux d'arêtes et le centre du cube

• Na^+
• Cl^-



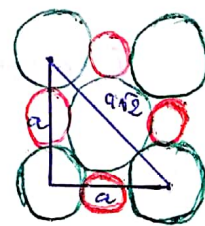
③ vecteur de translation: $\vec{T} = \frac{1}{2}\vec{a}$

④ Nombre de coordination:

6 pour les cations

6 pour les anions

⑤ Caractéristiques:



Stabilité:

⑥ Contact anion-cation: $R^+ + R^- = \frac{a}{2}$

⑦ Assemblage des sphères anioniques: $R^- \leq a \frac{\sqrt{2}}{4}$

$$\Rightarrow x = \frac{R^+}{R^-} \gg \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

$$\textcircled{*} Z_{\text{Cl}^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ anions } \text{Cl}^-$$

$$\textcircled{*} Z_{\text{Na}^+} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ cations } \text{Na}^+$$

$Z_{NaCl} = 4$ motifs formulaires

① Les coordonnées réduites :

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

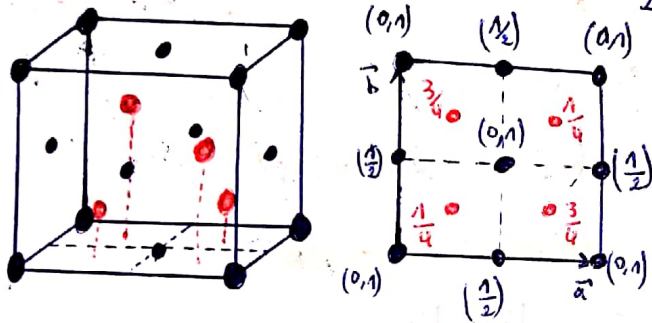
$Na^+ : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) (0,0, \frac{1}{2}) (0, \frac{1}{2}, 0) (\frac{1}{2}, 0, 0)$

② Longueur de la liaison : $Na-Cl = \frac{a}{2}$

③ Coordination 4-4 structure type ZnS

④ La maille est cubique à face centrées d'anion

S^{2-} . Les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques de la structure c-à-d les centres des quatre petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$.



• : S^{2-} • : Zn^{2+}

⑤ vecteur de translation : $\vec{t} = \frac{1}{4}(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$

⑥ Nombre de coordination :

4 pour les cations

4 pour les anions

Caractéristiques :

Stabilité :

⑦ Contact anion-cation : $R^+ + R^- = a \frac{\sqrt{3}}{4}$

⑧ Assemblage des sphères anioniques : $R^- \leq a \frac{\sqrt{2}}{4}$

$\Rightarrow x = \frac{R^+}{R^-} \gg 0,225$

① $Z_{Zn^{2+}} = 4$ cations

② $Z_{S^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ anions

③ $Z_{ZnS} = 4$ motifs formulaires

④ Les coordonnées réduites :

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

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

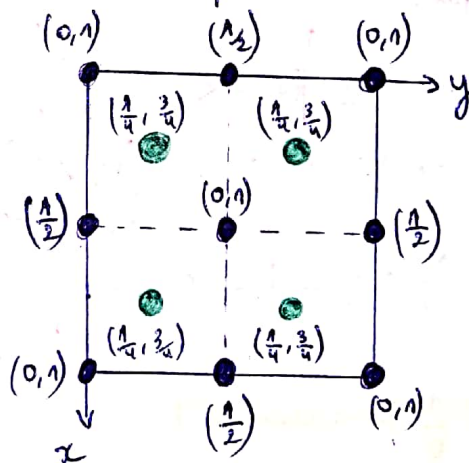
⑤ Longueur de la liaison $Zn-S = a \frac{\sqrt{3}}{4}$

II/ Structure de type MX_2 (ex: CaF_2)

La structure des cations est C.F.C

Les anions occupent tous les sites

tétraédriques de la maille



• : F^-
• : Ca^{2+}

① Coordination :

$\frac{Ca^{2+}}{F^-} = 8$

cation anion

$\frac{F^-}{Ca^{2+}} = 4$

② Nombre de motifs par maille :

$Z_{Ca^{2+}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ cations

$Z_{F^-} = 8$ anions

4 CaF_2 par maille

⊗ Compacité: $C = \frac{\frac{4}{3}\pi(4R_+^3 + 8R_-^3)}{a^3}$

⊗ Condition de stabilité:

$$\begin{cases} R_+ + R_- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \\ R_- \leq \frac{a}{2} \end{cases} \Rightarrow x \gg 0,732$$

⊗ Translations permises:

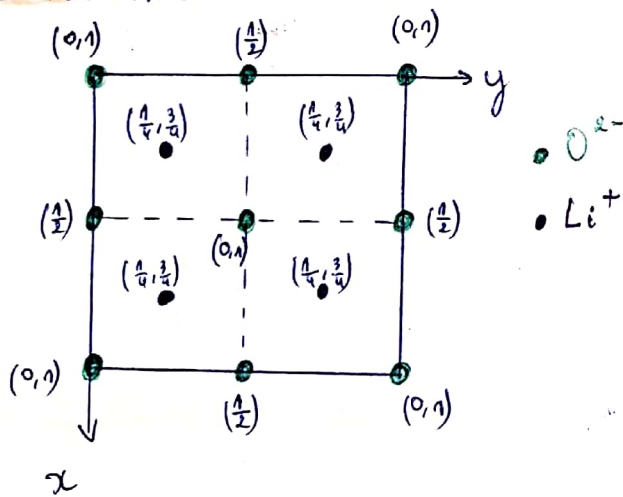
$$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}, \frac{\vec{b}+\vec{c}}{2}, \frac{\vec{c}+\vec{a}}{2} \quad \left(\begin{smallmatrix} \text{pour H} \\ \text{des CFC} \end{smallmatrix} \right)$$

III / Structure de type M_2X

La structure des anions est C.F.C

Les cations occupent tous les sites tétraédriques

de la maille



⊗ Coordination:

cation / anion = 4

anion / cation = 8

⊗ Compacité: $C = \frac{\frac{4}{3}\pi(8R_+^3 + 4R_-^3)}{a^3}$

⊗ Nombre de motifs par maille

$Z_{\text{Li}^+} = 8$ cations

$$Z_{\text{O}^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ anions}$$

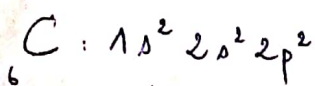
$\Rightarrow 4 \text{ Li}_2\text{O}$ par maille.

⊗ Condition de stabilité:

$$\begin{cases} R_+ + R_- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \\ R_- \leq \frac{a\sqrt{2}}{4} \end{cases} \Rightarrow x \gg 0,225$$

$$\begin{cases} 4-4 \text{ CFC} \\ + \frac{1}{2} \text{ ST} \end{cases} \quad \begin{cases} 6-6 \text{ CFC} \\ + \text{SO} \end{cases} \quad \begin{cases} 8-8 \text{ CS} \\ M_2X \end{cases}$$



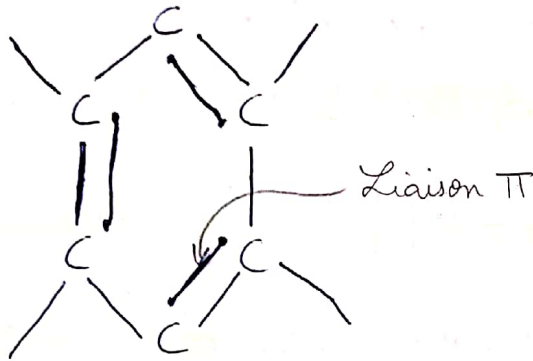


∈ 2^{ème} période et colonne 14

Le graphite et le diamant sont deux allotropes du carbone

I - graphite

1) Description:

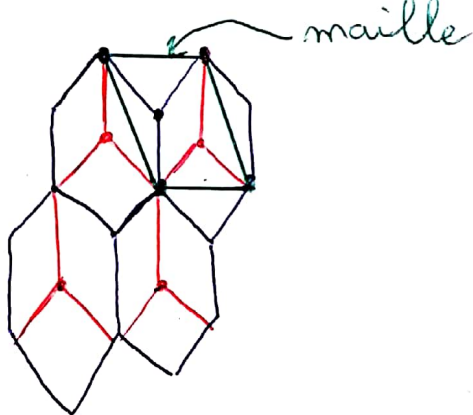


→ chaque atome de carbone engage 3e⁻ de valence dans 3 liaisons covalentes

simples avec 3 carbones voisins

géométrie: AX_3 triangulaire dans le plan.

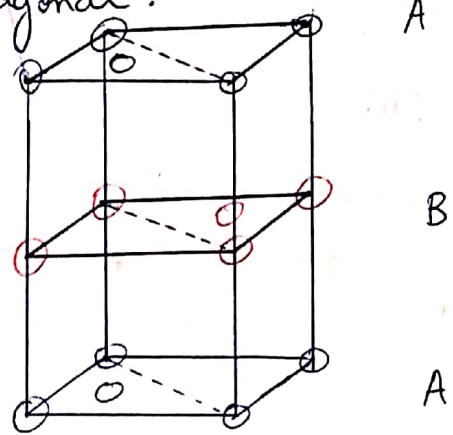
2) Choix de la maille



il s'agit d'un empilement **ABAB**

3) Maille

Hexagonal:



4) Nombre d'atomes par maille

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

• Système: hexagonal

• Réseau de Bravais: mode P

• translation permises: $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

• Coordination du carbone: 3

• paramètre de la maille:

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

$$a = b = 2,46 \text{ \AA}; c = 6,7 \text{ \AA}$$

• compacité: $\epsilon = 4 \frac{\frac{4\pi}{3} (R^3)}{(a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2})^3} = 0,17$

• rapport $\frac{c}{a}$: $\gg 1,63$: hexagonal non compact

• masse volumique $\rho = \frac{4 M_c}{V N_A} = 2,27 \text{ g/cm}^3$

• nombre de motif par maille: 1 motif

formé par 4 carbone en $(0,0,0) (0,0,\frac{1}{2}) (\frac{1}{3},\frac{2}{3},0) (\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$

• coordonnées réduite

$(0,0,0) (0,0,\frac{1}{2}) (\frac{1}{3},\frac{2}{3},0) (\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$

Distance entre 2 atomes carbone C-C

$$d(C-C) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \left\{ \frac{a\sqrt{3}}{3} = 2R_C \right.$$

Les feuilletés sont distants de $\frac{c}{2}$

Propriétés:

- bonne conductivité électronique et thermique

- Résistance à la chaleur

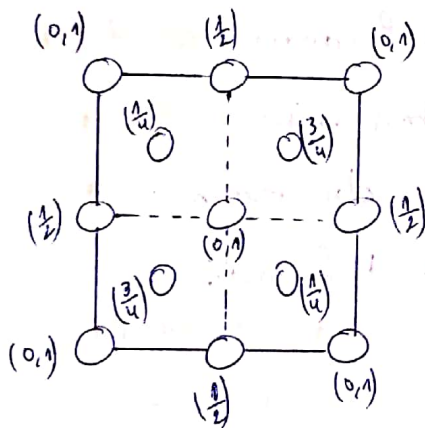
- fragile

II - Diamant:

1) Description

Le carbone engage ses 4 e⁻ dans

4 liaisons simples avec 4 carbones voisins.



Occupation simultanée de toutes les positions d'un réseau cubique à faces centrées et la moitié des sites tétraédriques occupés en alternance.

Système: Cubique

Réseau de Bravais F

Coordination de carbone 4

Paramètres de la maille $a = 3,56 \text{ \AA}$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Nombre d'atome par maille:

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

Compacité $\rho = \frac{8 \times \frac{4\pi}{3} R^3}{a^3} = 0,34$

Masse volumique: $\rho = \frac{\delta M_c}{a^3 N_A} = 3,52 \text{ g/cm}^3$

Nombre de motif par maille:

4 motifs: le motif est formé par 2 atomes de carbone en $(0,0,0) \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right)$

Coordonnées réduites

$$(0,0,0) \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$$

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right) \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \right) \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \right)$$

translation permises: $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$

$$\frac{\vec{b}+\vec{c}}{2}, \frac{\vec{c}+\vec{a}}{2}$$

$d(C-C)$: $d(C-C) = 2R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

Propriétés

- isolant

- dure

I / Potentiel chimique d'un corps pur

① Grandeurs molaires,

a) Définition:

Soit une grandeur extensive Z , on appelle grandeur molaire relative à Z ; Z_m^* tq:

$$Z_m^* = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{P,T}$$

pour tout corps pur $Z = n Z_m^*$

b) Volume molaire d'un gaz parfait:

$$PV = nRT \rightarrow V_m^* = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P,T} = \frac{RT}{P}$$

c) Volume molaire d'un état condensé:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} \rightarrow V_m^* = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P,T} = \frac{M}{\rho}$$

② Définition du potentiel chimique d'un corps pur.

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T}$$

c'est l'enthalpie libre molaire.

démonstration à connaître: $G = H - TS$ (départ)

$$dG = -SdT + VdP \quad (1)$$

cette relation ne comporte que des fonctions d'état. elle est valable qq la transformation (réversible, irréversible)

d'autre part:

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP}_{\text{système fermé car } n \text{ fixe}} + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} dn}_{\text{terme de composition}} \quad (2)$$

par identification entre ① et ②:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} = V$$

③ Expression du potentiel chimique d'un corps pur:

a) cas d'un état gazeux

a) cas d'un état gazeux

$$\mu(T, P) = \mu^0(T, P^0) + RT \ln(a)$$

$a = \frac{P}{P^0}$: activité du gaz parfait

b) cas d'un état condensé:

$$\mu(T) = \mu^0(T) \quad \text{tq } a = 1$$

④ Résumé: $\mu^\alpha = \mu^{0\alpha} + \frac{M}{P_\alpha} (P - P^0)$ α : liquide ou solide

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln(a)$$

Gaz parfait

$$a = \frac{P}{P^0}$$

Etat condensé

solide
 $a = 1$

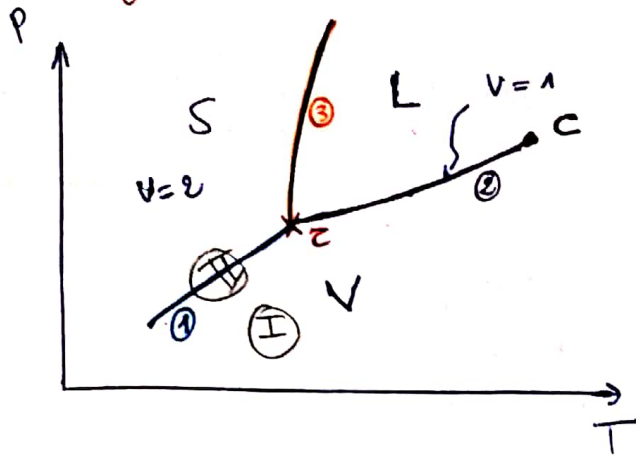
liquide
 $a = 1$

$$Rq: G = H - TS; \quad H = U + PV$$

$$dU = \delta W + \delta Q; \quad \delta W = -PdV$$

$$dS = \delta_i S + \delta_e S; \quad \delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$$

II / Diagramme univarié :



- : courbe de sublimation : $S \rightarrow V$ ($\Delta^{\circ}H > 0$)

- : courbe de fusion : $S \rightarrow L$ ($\Delta^{\circ}H > 0$)

- : courbe de vaporisation : $L \rightarrow V$ ($\Delta^{\circ}H > 0$)
ébullition

z : point triple ou point d'équilibre :

Le système est invariant ($V=0$) dans ce point

c : point critique

⊕ La pente pour ① et ② : Soit α et β 2 états

$$\mu_{\alpha}^* = \mu_{\beta}^* \Leftrightarrow d\mu_{\alpha}^* = d\mu_{\beta}^*$$

$$-S_{m,\alpha} dT + V_{m,\alpha} dP = -S_{m,\beta} dT + V_{m,\beta} dP$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}} = \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}$$

équation de Clapeyron.

.) L'équation de Clapeyron en fonction de l'enthalpie :

$$\text{on a } G = H - TS \Rightarrow$$

$$\begin{cases} \mu_{\alpha} = H_{m,\alpha} - T S_{m,\alpha} \\ \mu_{\beta} = H_{m,\beta} - T S_{m,\beta} \end{cases}$$

$$\text{l'égalité} \Rightarrow S_{m,\beta} - S_{m,\alpha} = \frac{H_{m,\beta} - H_{m,\alpha}}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{H_{m,\beta} - H_{m,\alpha}}{T(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})}$$

Approximation : $V_{m,v} \gg V_{m,L}$ ou $V_{m,s}$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow v}}{T V_{m,v}} \quad \text{or } V_{m,v} = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow v}}{R T^2} \cdot P$$

$$\Rightarrow \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow v}}{R} \int_{T_{\alpha \rightarrow v}}^T \frac{dT}{T^2} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_{\alpha \rightarrow v}}^T$$

$$\Rightarrow \ln(P) = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow v}}{R T_{\alpha \rightarrow v}} - \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow v}}{R \cdot T}$$

$$\ln(P) = A + \frac{B}{T}$$

A : sans unité et B en K

Rq :

$$\log A = \frac{\ln A}{2.3}$$

$$\begin{cases} T_{\text{fus}} \\ T_{\text{sub}} \\ T_{\text{vap}} \end{cases} \Rightarrow P^0 = 1 \text{ bar (peut être déterminé graphiquement)}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{liq}} < c_{\text{sol}} &\Rightarrow V_m^L > V_m^S \\ &\Rightarrow \text{pente} + \\ c_{\text{liq}} > c_{\text{sol}} &\Rightarrow d_{\text{liq}} > d_{\text{sol}} \\ &\Rightarrow V_m^L < V_m^S \Rightarrow \text{pente} - \end{aligned}$$

.) La variance : $V = F - C - r - h + 2 - \varphi$

C : nombre de constituants chimique

r : nombre de relations imposées

A : nombre d'équilibre chimique

2 : pour T et P

φ : nombre de phase

dans ① : $V = 2$

dans ② : $V = 1$

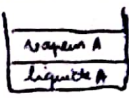
dans ③ : $V = 0$

$$\begin{aligned} &\text{sub } S \\ &\text{fus } L \\ &\text{vap } V \end{aligned}$$

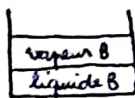
$$\Delta_{\text{fus}} H + \Delta_{\text{vap}} H - \Delta_{\text{sub}} H = 0$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_{T_c}^0 = 0$$

III / Diagramme binaire.



+



⇒ mélange

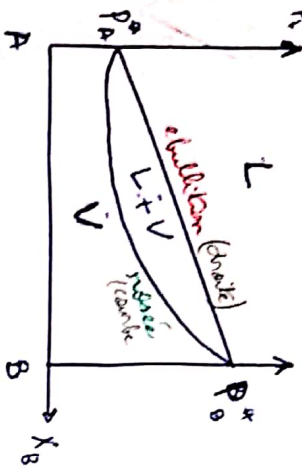
① A et B totalement miscibles.

A et B totalement miscibles:

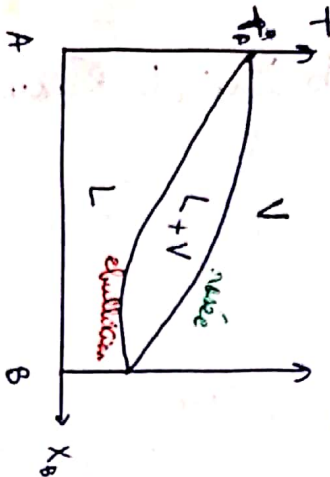
mélange idéal:

$A-B = A-A \text{ ou } B-B$

a) isotherme $T = cte$: $P_i = f(x_B)$

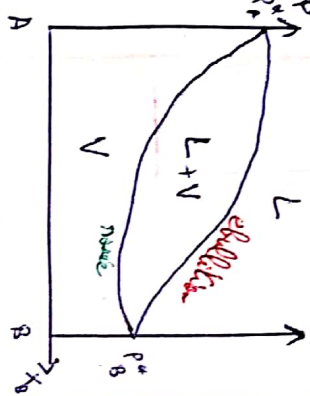


b) isobare $P = cte$: $T = f(x_B)$



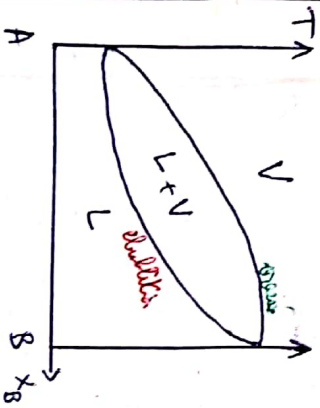
$A-B \approx A-A \text{ ou } B-B$

a) isotherme



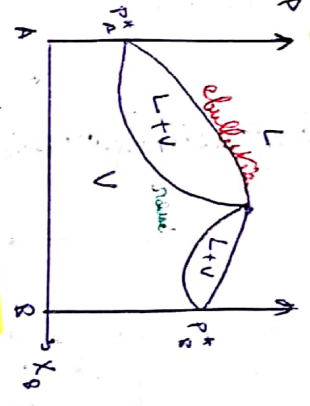
faibles écarts
c'est presque idéal.

b) isobare



$A-B \ll A-A \text{ ou } B-B$
 $\frac{P_A}{P_B} \approx \frac{P_A^*}{P_B^*}$

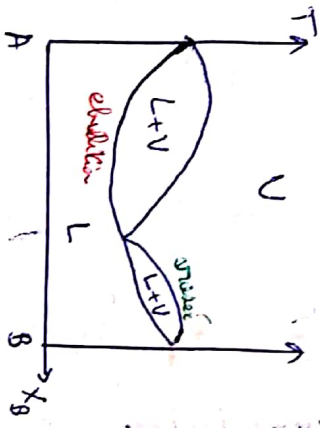
a) isotherme



Azéotropie positive
 $\Delta V > 0$ écarts positifs.

$\Delta H^0 > 0$: endothermique
absorption de chaleur

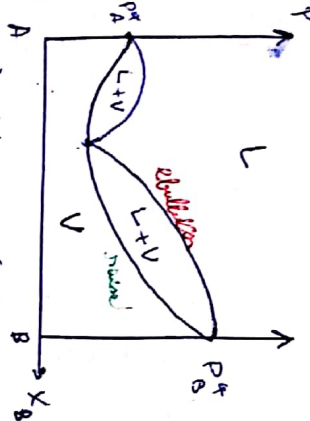
b) isobare



Azéotropie à minimum

$A-B \gg A-A \text{ ou } B-B$
 $\frac{P_A}{P_B} \gg \frac{P_A^*}{P_B^*}$

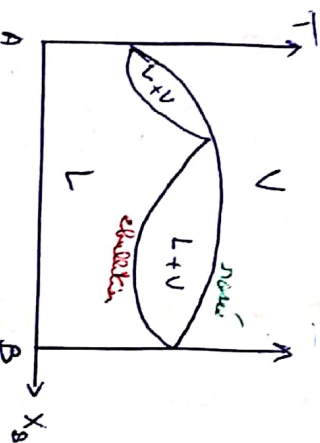
a) isotherme



Azéotropie négative.
 $\Delta V < 0$ écarts négatifs.

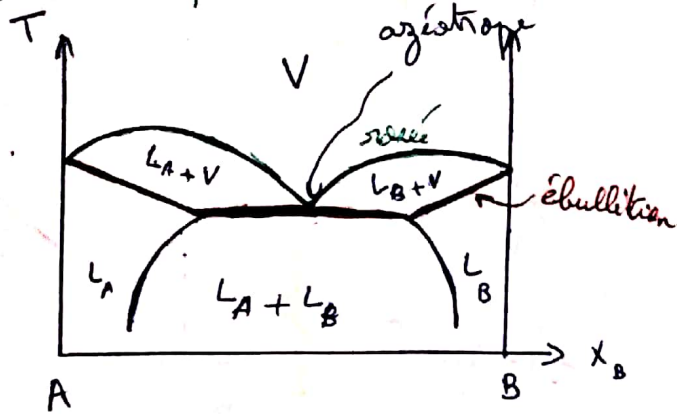
$\Delta H^0 < 0$: exothermique
dégagement de chaleur

b) isobare



Azéotropie à maximum.

② A et B partiellement miscibles



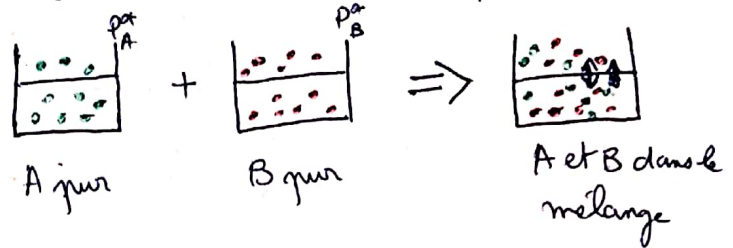
$$P_{\text{tot}} = \sum_i P_i$$

$$P_i = X_i P_{\text{tot}} \Rightarrow P_i = X_i^{\text{vap}} \cdot P_{\text{tot}}$$

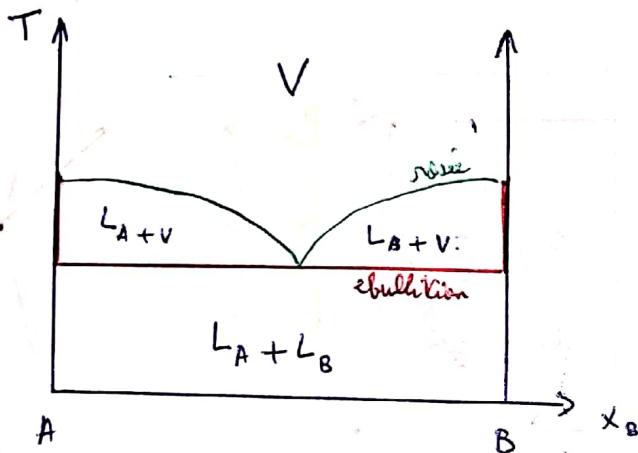
$$\sum X_i = 1$$

Loi de Dalton

b) Loi de Raoult: phase liquide



③ A et B totalement non miscibles.



	Corps pur	Mélange
gaz	$\mu_A^* = \mu_A^{o,v} + RT \ln\left(\frac{P_A^*}{P^o}\right)$	$\mu_A^v = \mu_A^{o,v} + RT \ln\left(\frac{P_A}{P^o}\right)$
liquide	$\mu_A^* = \mu_A^{o,L} / a = 1$	$\mu_A^L = \mu_A^{o,L} + RT \ln(X_A^L)$

(I)

(II)

$$(I) \Rightarrow \mu_A^{o,v} + RT \ln\left(\frac{P_A^*}{P^o}\right) = \mu_A^{o,L}$$

$$\Leftrightarrow \mu_A^{o,L} - \mu_A^{o,v} = RT \ln\left(\frac{P_A^*}{P^o}\right)$$

$$(II) \Rightarrow \mu_A^{o,v} + RT \ln\left(\frac{P_A}{P^o}\right) = \mu_A^{o,L} + RT \ln(X_A^L)$$

$$\Leftrightarrow RT \ln\left(\frac{P_A}{P^o}\right) = \mu_A^{o,L} - \mu_A^{o,v} + RT \ln(X_A^L)$$

$$\text{d'où } RT \ln\left(\frac{P_A}{P^o}\right) = RT \ln\left(\frac{P_A^*}{P^o}\right) + RT \ln(X_A^L)$$

$$\Rightarrow P_A = P_A^* \cdot X_A^L : \text{Loi de Raoult.}$$

$$x_A^L \cdot P_A^{o,v} = x_A^L \cdot P$$

c) Diagramme isotherme:

$$\text{Loi de Raoult: } P_A = P_A^* \cdot X_A^L$$

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

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

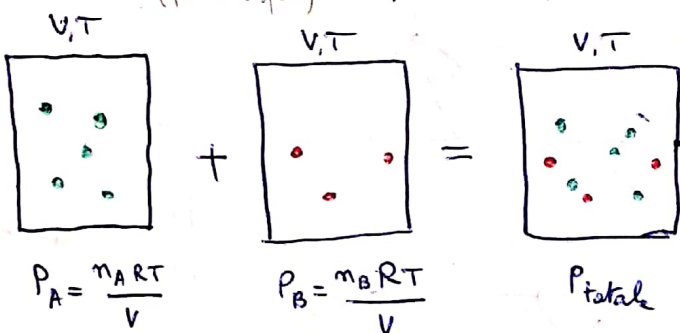
$$\Rightarrow P = (P_B^* - P_A^*) X_B^L + P_A^*$$

droite affine de pente $(P_B^* - P_A^*)$ et d'ordonnée à l'origine P_A^* .

IV/ A et B sont totalement miscibles:

① Mélange idéal:

a) Loi de Dalton et pressions partielles:



$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B = n_{\text{tot}} \cdot \frac{RT}{V}$$

$$\frac{P_A}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} = X_A : \text{fraction molaire du composé A dans le mélange}$$

① Loi de Dalton:

$$P_B = X_B^{\text{vap}} \cdot P$$

$$P_B = X_B^V \cdot P = P_B^* \cdot X_B^L$$

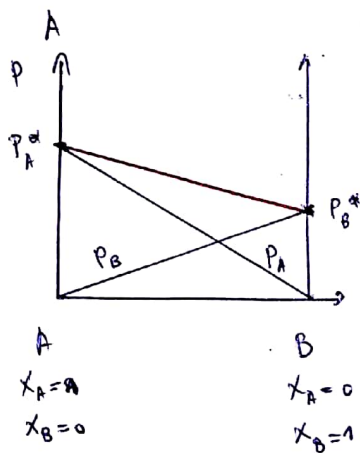
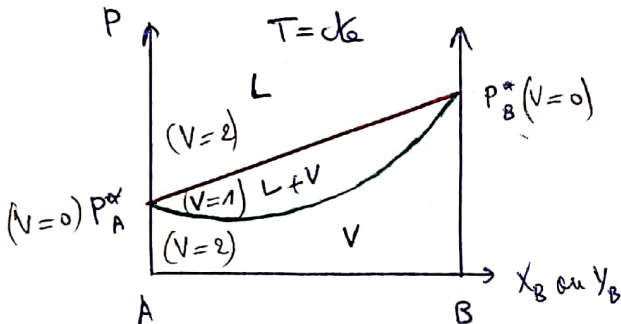
$$\text{or } P = (P_B^* - P_A^*) \cdot X_B^L + P_A^*$$

$$\Leftrightarrow X_B^L = \frac{P - P_A^*}{P_B^* - P_A^*}$$

$$\text{d'où } X_B^V \cdot P = P_B^* \cdot \frac{P - P_A^*}{P_B^* - P_A^*}$$

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

La courbe de rosée est une hyperbole



on utilise la loi de Raoult
 $P_A = P_A^* \cdot X_A^L$

Recap:

① Loi de Dalton: $P_A = X_A^{\text{vap}} \cdot P \Rightarrow \text{rosée}$

② Loi de Raoult: $P_A = P_A^* \cdot X_A^{\text{liq}} \Rightarrow \text{ébullition}$

$$③ X_A + X_B = 1.$$

② Mélange Réel:

a) Loi d'Henry:

Plus la pression augmente plus la solubilité d'un gaz dans la phase liquide augmente plus le gaz se dissout dans le liquide.

b) Démonstration:

On part d'un mélange réel: A-B + A-A_{non}_{B-B}

	corpur pur	mélange
gaz	$\mu_{A,\text{vap}}^* = \mu_{A,\text{vap}}^0 + RT \ln \left(\frac{P_A^*}{P^0} \right)$	$\mu_{A,\text{v}} = \mu_{A,\text{vap}}^0 + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right)$
liquide	$\mu_{A,\text{liq}}^* = \mu_{A,\text{liq}}^0$	$\mu_{A,\text{liq}} = \mu_{A,\text{liq}}^0 + RT \ln (\gamma_A X_A^{\text{liq}})$

①

②

$$\text{①} \Rightarrow \mu_{A,\text{vap}}^* = \mu_{A,\text{liq}}^* \Leftrightarrow \mu_{A,\text{vap}}^0 + RT \ln \left(\frac{P_A^*}{P^0} \right) = \mu_{A,\text{liq}}^0$$

$$\Leftrightarrow \mu_{A,\text{liq}}^0 - \mu_{A,\text{vap}}^0 = RT \ln \left(\frac{P_A^*}{P^0} \right)$$

$$\text{②} \Rightarrow \mu_{A,\text{vap}} = \mu_{A,\text{liq}} \Leftrightarrow$$

$$\mu_{A,\text{vap}}^0 + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right) = \mu_{A,\text{liq}}^0 + RT \ln (\gamma_A X_A^{\text{liq}})$$

$$RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right) = \mu_{A,\text{liq}}^0 - \mu_{A,\text{vap}}^0 + RT \ln (\gamma_A X_A^{\text{liq}})$$

$$RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right) = RT \ln \left(\frac{P_A^*}{P^0} \right) + RT \ln (\gamma_A X_A^{\text{liq}})$$

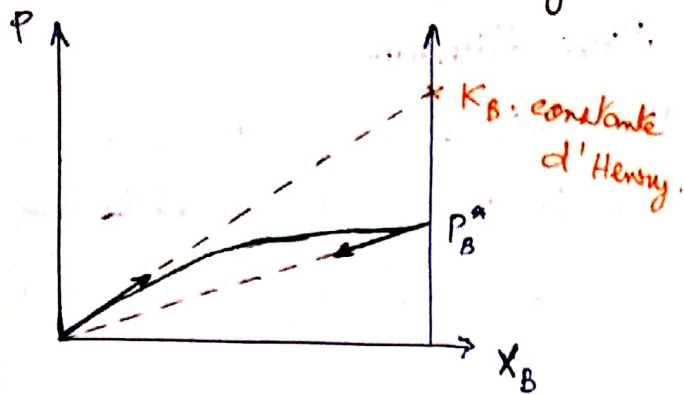
$$\Rightarrow P_A = P_A^* \gamma_A X_A^{\text{liq}} \quad \text{Loi d'Henry.}$$

lg: La différence par rapport à l'idéal.

$$\alpha_i = \gamma_i X_i^{\text{liq}} / \gamma_i = 1. \text{ dans l'idéal.}$$

$$\text{Loi d'Henry: } P_i = K_i X_i^{\text{liq}} / K_i = P_i^* \gamma_i$$

B) Validité loi de Raoult / Henry:



② Quand $X_B^{liq} \rightarrow 0$: le composé B se comporte comme un soluté et suit la loi d'Henry.

③ Quand $X_B^{liq} \rightarrow 1$: le composé B se comporte comme un solvant et suit la loi de Raoult.

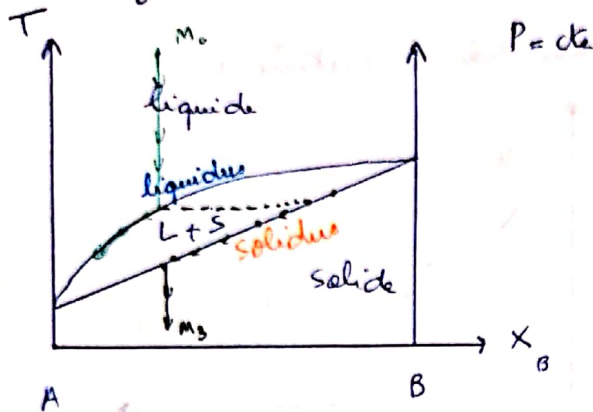
* Propriétés du mélange liquide dont le point représentatif situé en l'azéotrope, (T_{2020})

- Le mélange bout à une température constante. Il se comporte comme un corps pur.
- La vapeur émise à l'équilibre a la même composition que le liquide.
- La fraction molaire de l'azéotrope varie avec un changement de pression ou / et la température.

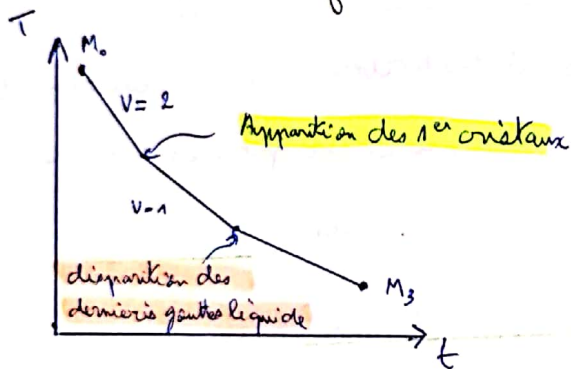
* Miscibilité totale (solution idéal)

C'est le cas où les 2 substances sont complètement miscibles à l'état liquide et à l'état solide.

* Le diagramme



→ Courbe de refroidissement isobare

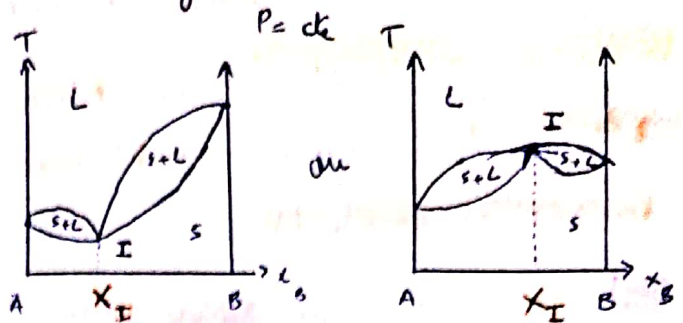


- déplacement du liquide
- déplacement du solide

* Miscibilité totale (solution réelle)

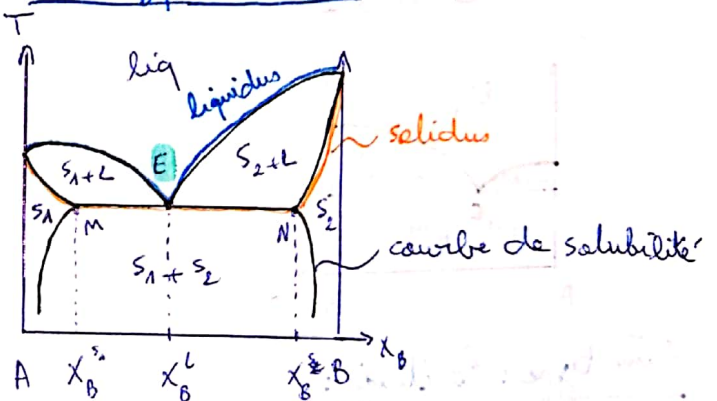
Comme pour les diagrammes liq-vap, dans les cas généraux le plateau s'épaissit. On peut voir aussi apparaître un extremum I analogue à l'azéotrope, on le nomme le point indifférent.

* Le diagramme:



* Miscibilité partielle

C'est le cas de deux 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^{er} type: Eutectique:

S_1 : S° solide de B dans A

S_2 : S° solide de A dans B

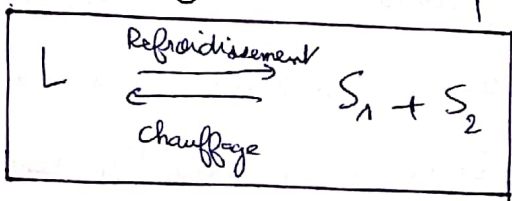
E: point eutectique

MN palier eutectique

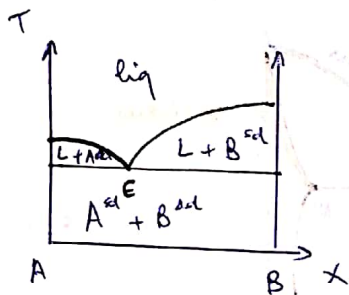
* Description: lorsque un système est représenté par un point du palier MN eutectique:

Il est formé de 3 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

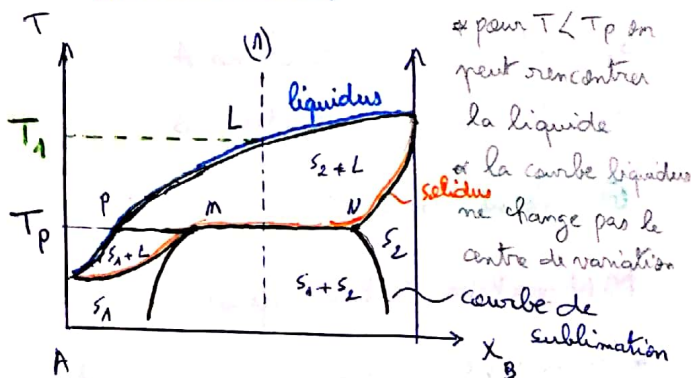
Au cours du temps, il subit la transformation du palier :



Rq : Solubilité de A dans B et de B dans A est nulle.



2^{ème} type : Péritectique :

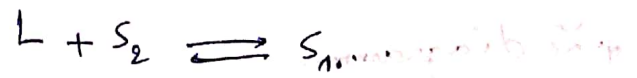


P : point péritectique

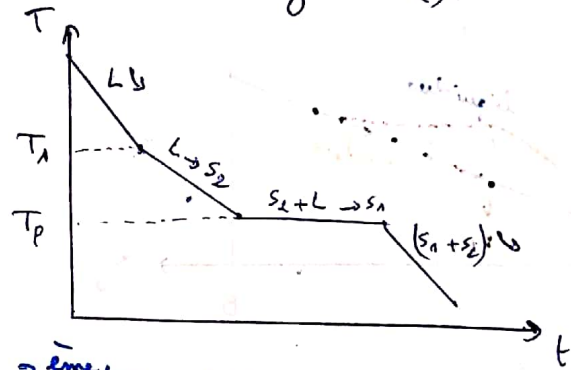
PN : palier péritectique

L de composition $x_B^L = \text{projection du point P}$

S_1 de composition $x_B^{S_1} = \text{projection du point M}$
 S_2 de composition $x_B^{S_2} = \text{projection du point N}$
 Sur la droite (1), le système subit la transformation suivante :



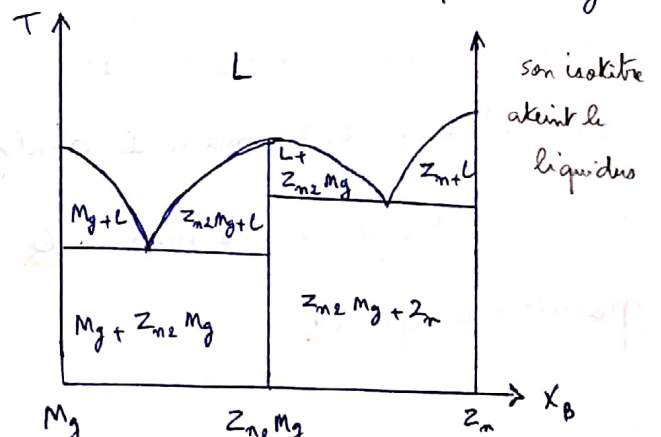
* Evolution du système (1) :



3^{ème} type : diagramme avec composé intermédiaire

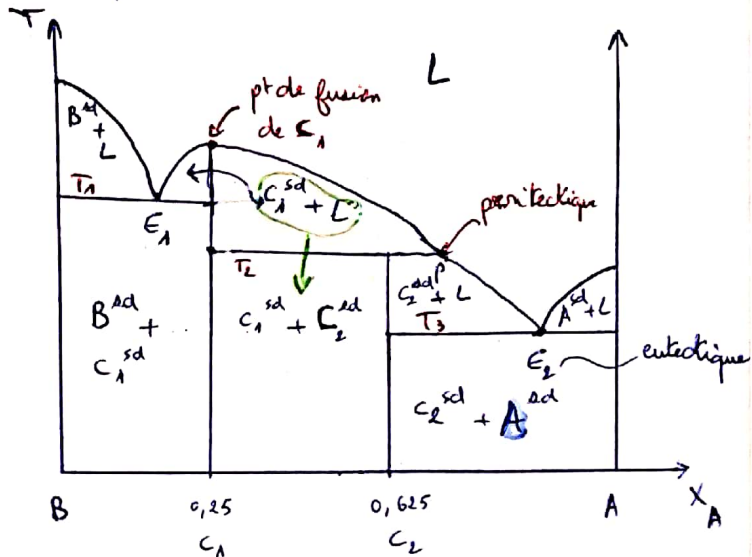
On peut observer dans beaucoup de cas plus que deux phases solides. On a dans ces cas, des composés intermédiaires $A_x B_y$.

* Composé intermédiaire définie (C.I.D) : il est présenté par une ligne verticale dans le diagramme, il lui correspond une composition bien définie et donc une formule chimique unique. exp : $Zn_2 Mg$.

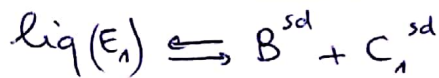


composé intermédiaire non défini (C.I.N.D.)
est une solution liquide qui s'étend
sur un domaine de composition; elle
n'admet pas de formule chimique unique

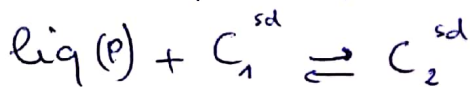
Exemple:



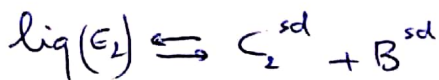
* $T = T_1$: eutectique



* $T = T_2$: peritectique



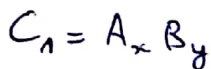
* $T = T_3$: eutectique



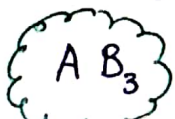
C_1 : composé intermédiaire défini à

Fusion congruente: (car il fond à $T = T_1$)

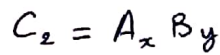
en contact avec la
phase liquide



$$\begin{cases} X_A = \frac{x}{x+y} = 0,25 \\ X_B = \frac{y}{x+y} = 0,75 \end{cases} \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{1}{3}$$



C_2 : composé intermédiaire défini à Fusion
non congruente (car il se décompose
avant la fusion pour donner C_1^{sd} et L)



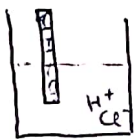
$$\begin{cases} X_A = \frac{x}{x+y} = 0,625 \\ X_B = \frac{y}{x+y} = 0,375 \end{cases} \Rightarrow \frac{x}{y} = 1,666 = 1 + \frac{2}{3} = 1 + \frac{2}{3}$$

$$\Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{5}{3} \Rightarrow A_5 B_3$$

F/ Introduction

1^{er} expérience:

a) Pb



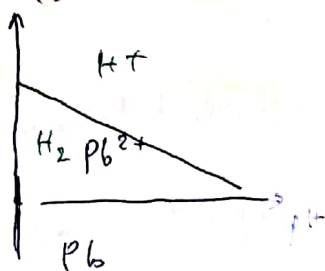
on plonge une lame de Pb

dans une solution $(H^+, Ce^+) \text{ à } pH=0$

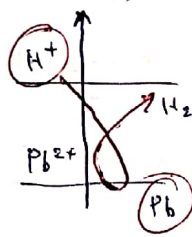
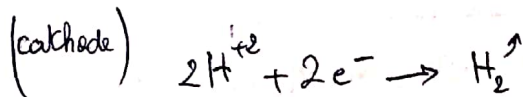
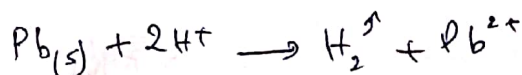
$$E^0_{H^+/H_2} = 0 V$$

$$E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13$$

E(V)



E°(V)

P_t : réduction : $H^+ \rightarrow H_2$ (gaz de)Pb_(s) : oxydation : $Pb \rightarrow 2e^- + Pb^{2+}$
(anode)

II/ Relation vitesse - courant:

R_q : Réaction chimique

$$V_R = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

$$V_R = -\frac{1}{V} \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = +\frac{1}{V} \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt}$$

Réaction électrochimique:

$$V_R = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

1) Réduction : $\alpha OX + ne^- \rightarrow \beta Red$

(electrode: cathode (+))

$$V_{red} = -\frac{1}{S} \frac{1}{\alpha} \frac{dn_{ox}}{dt} = \frac{1}{S} \frac{1}{\beta} \frac{dn_{red}}{dt}$$

$$V_{red} = -\frac{1}{S} \cdot \frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

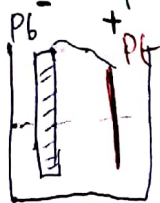
or

1 mole(e) échangé $\rightarrow Q = N_A |e| = 1F$

$$dn_{e^-} \rightarrow dq$$

$$\Rightarrow dq = dn_{e^-} \cdot F \Leftrightarrow \boxed{dn_{e^-} = \frac{dq}{F}}$$

$$\Rightarrow V_{red} = -\frac{1}{S} \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{dq}{dt}$$

dans la réaction d'attaque de Pb_(s) par H⁺ est thermodynamiquement possibleb) expérimentalement, absence de dégagement de H₂La réaction d'attaque de Pb par H⁺ est favorisée thermodynamiquement mais défavorisée cinétiquement: $\Rightarrow$ la réaction de $(H^+ \rightarrow H_{2(g)})$ a eu un blocage cinétique par le métal Pb2^{ème} expérience:

pH=0

le système fonctionne à

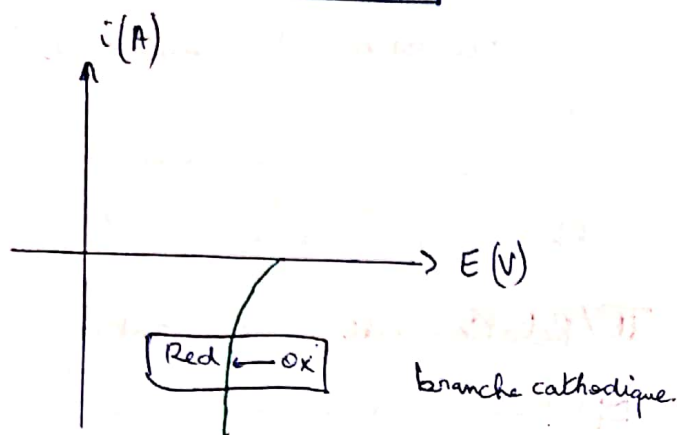
concentration nul

c.à.d on observe un

dégagement de H₂.

$$\Rightarrow V_{red} = - \frac{1}{nFS} i_c$$

$$\Rightarrow i_c = -nFS \cdot V_{red}$$



⊕ electrode(1): Electrode de reference

* E.S.H: Electrode standard à hydrogène

$$E(V/E.S.H)$$

$$(H^+/H_2): E_{ref}^0 = 0 V$$

* E.R: Electrode de Calomel: $E_{ref}^0 = 0,241 V$

$$E(V/Calomel)$$

⊗ electrode(2): Electrode de travail (E.T)

pour étudier le couple Ox/Red

• Ox/Red: $M^{n+}/M_{(s)} \Rightarrow E.T: Metal(M)$

• Ox/Red: Ox et Red 2 espèces aqueuses

$\Rightarrow E.T: Pt$

⊗ electrode(3): Contre electrode (C.E)

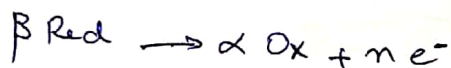
en Pt: pour la fermeture du circuit

2) Système rapide

Le transfert de charge est rapide

$\Rightarrow$ la cinétique est limitée par le transfert de matière.

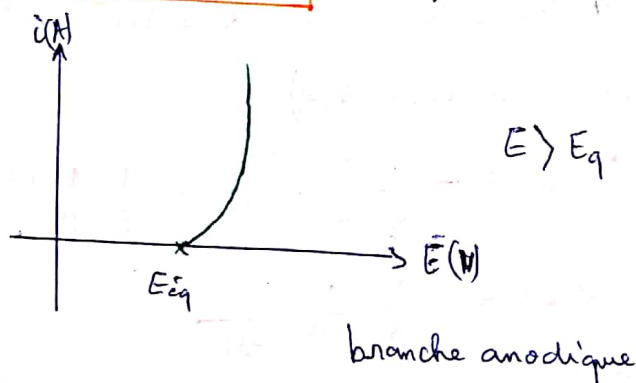
2) oxydation (electrode anode)



$$V_{ox} = - \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{\beta} \frac{dn_{red}}{dt} = \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{\alpha} \frac{dn_{ox}}{dt}$$

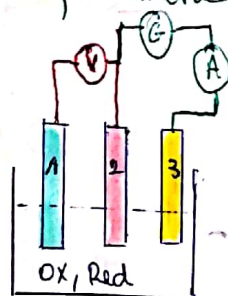
$$V_{ox} = \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt} = \frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt} = \frac{i_a}{nFS}$$

$$\Rightarrow i_a = nFS V_{ox} \quad i_a > 0$$

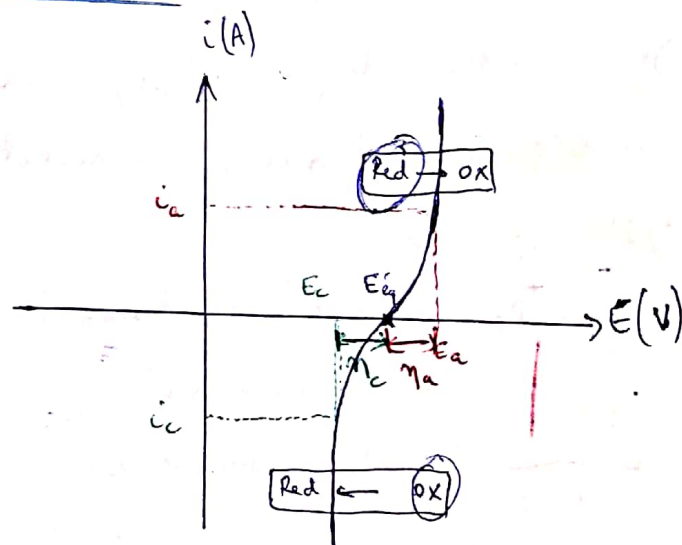


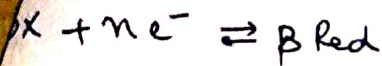
II/ Courbe intensité - potentiel: $i = f(E)$

1) Montage expérimental:



Montage à 3 électrodes.





$$E_{\text{eq}} = E(i=0)$$

$$E_{\text{eq}} = E_{(\text{ox/red})} - E_{\text{ref.}} \text{ avec}$$

$$E_{(\text{ox/red})} = E_{(\text{ox/red})}^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right)$$

$$\textcircled{*} E > E_{\text{eq}} \Rightarrow i_a$$

$$\textcircled{*} E < E_{\text{eq}} \Rightarrow i_c$$

$$\# E_a = E_{\text{eq}} + \eta_a \Leftrightarrow \eta_a = E_a - E_{\text{eq}} > 0$$

$$\Rightarrow i_a \Rightarrow \boxed{\eta_a > 0}$$

$$\# E_c = E_{\text{eq}} + \eta_c \Leftrightarrow \eta_c = E_c - E_{\text{eq}} < 0$$

$$\Rightarrow i_c \Rightarrow \boxed{\eta_c < 0}$$

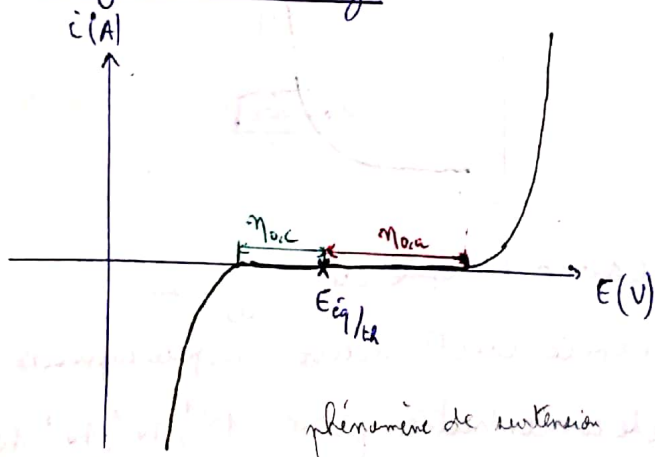
* pour le système rapide la courbe

$i = f(E)$ possède un seul point pour

$$i = 0 : E(i=0) = E_{\text{eq}}$$

$$3) \text{ Système lent: } \begin{cases} \eta_{0,a} > 0 \\ \eta_{0,c} < 0 \end{cases}$$

La cinétique est limitée par le transfert de charge.



La courbe $i = f(E)$ possède plusieurs points pour $i = 0$. Donc on ne peut pas lire expérimentalement E_{eq} .

$$\Rightarrow E_{\text{eq}} = E_{\text{eq}} = E_{(\text{ox/red})} - E_{\text{ref.}}$$

* Pour mesurer i_a :

$$\text{il faut que } E_a > E_{\text{eq}} + \eta_{0,a} \Leftrightarrow$$

$$E_{\text{eq}} + \eta_a > E_{\text{eq}} + \eta_{0,a} \Leftrightarrow$$

$$\boxed{\eta_a > \eta_{0,a}}$$

* Pour mesurer i_c :

$$\text{il faut que } E_c < E_{\text{eq}} + \eta_{0,c} \Leftrightarrow$$

$$E_{\text{eq}} + \eta_c < E_{\text{eq}} + \eta_{0,c} \Leftrightarrow$$

$$\boxed{\eta_c < \eta_{0,c}}$$

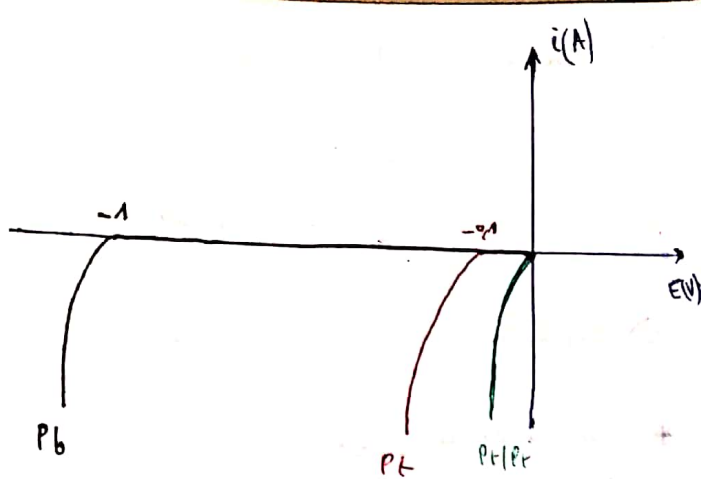
$\eta_{0,a}$ et $\eta_{0,c}$ dépendent de la nature et l'état de surface du métal du conducteur électronique (càd E.T)

Réduction: $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$; E.R: ESH_2
pH = 0

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{\text{ref}}$$

$$E_{\text{eq}} = -0,06 \text{ pH} = 0$$

métal	Pt/Pt	Pt	Zn	Pb	Hg
$\eta_{0,c}(\text{V})$	-0,01	-0,1	-0,6	-1	-1,4
$(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2)$					



III / Domaine d'electroactivité de solvant:

Solution aqueuse : Solvant : H_2O

* H_2O/H_2 : $H_2O \rightarrow H_2$: réduction
(H^+/H_2) $\Rightarrow$ branche cathodique

$$E_c = E_{eq} + \eta_c$$

avec : E.T. : Pt

$$\eta_{o,c}(H_2O \rightarrow H_2) = -0.1V$$

$$\eta_c(i=0) = \eta_{o,c}$$

$$E_c = -0.06 pH + \eta_c$$

$$E_c(i=0) = -0.06 pH + \eta_{o,c}$$

** O_2/H_2O : $H_2O \rightarrow O_2$: oxydation

$\Rightarrow$ branche anodique.

$$E_a = E_{eq} + \eta_a \text{ avec } E_{eq} = 1.23 - 0.06 pH$$

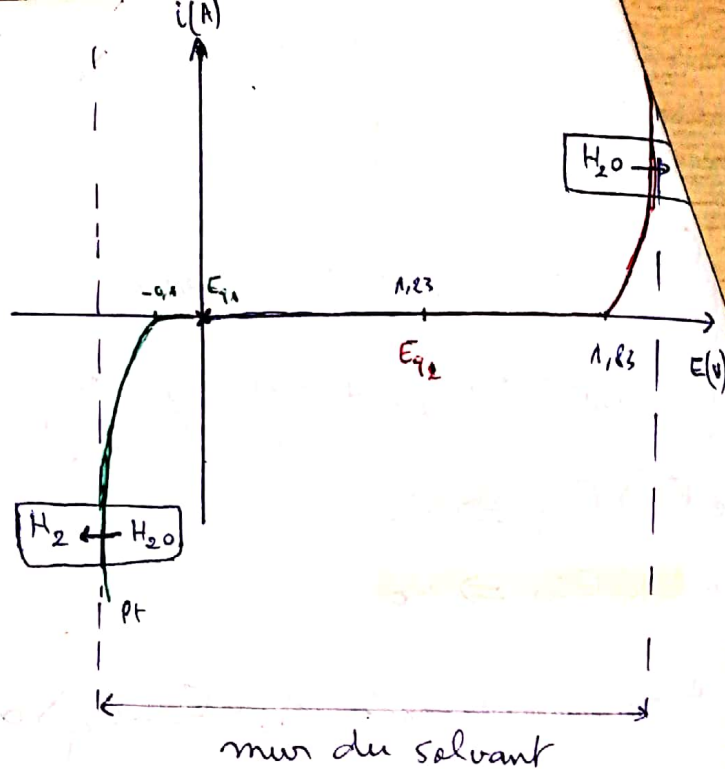
$$E_a = 1.23 - 0.06 pH + \eta_a$$

$$E_a(i=0) = 1.23 - 0.06 pH + \eta_{o,a}$$

avec E.T. : Pt : $\eta_{o,a}(H_2O \rightarrow O_2) \approx 0.6 V(1atm)$

$\Rightarrow$ tracage de la courbe pour

$pH = 0$ et E.T. : Pt

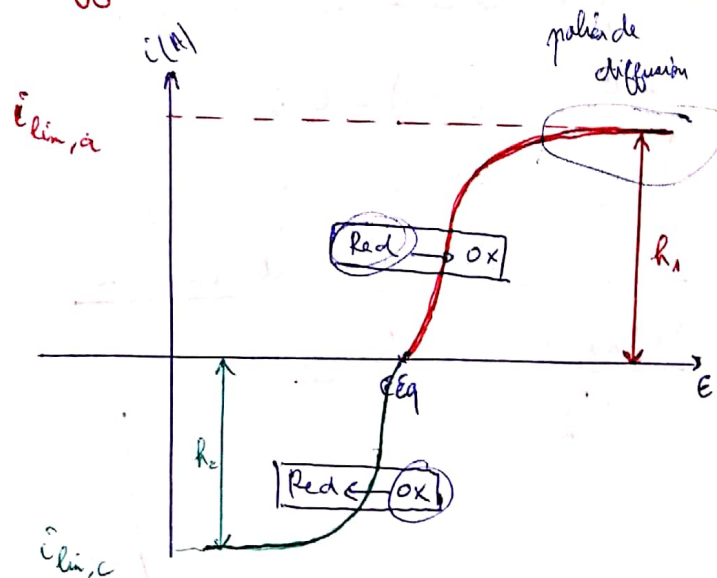


$\Rightarrow$ pour étudier le couple ox/red :

$$E_c(i=0) < E_{eq}(ox/red) < E_a(i=0)$$

$(H_2O \rightarrow H_2)$
 $(H_2O \rightarrow O_2)$

IV / courbe $i = f(E)$ avec palier de diffusion.



courant limite de diffusion:

espèce électroactive : espèce aqueuse

de concentration faible : $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$

hauteur de vague anodique:

$$h_1 = i_{lim,1} = k_{D_{red}} [Red]$$

le hauteur de vague cathodique:

$$h_2 = |i_{lim,c}| = k_{D_{ox}} [Ox]$$

absence de palier de diffusion:

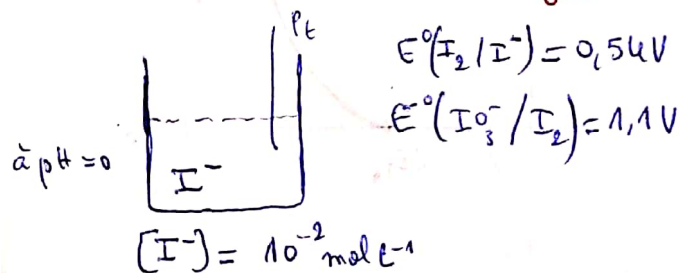
* espèce électroactive: métal qui constitue: E.T (fixe)

* espèce électroactive: solvant: $\alpha = 1$ _{solvant}

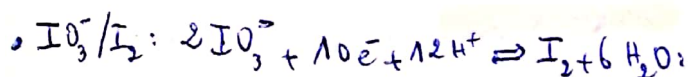
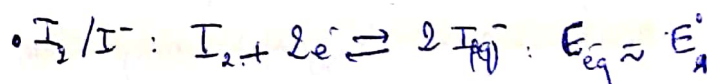
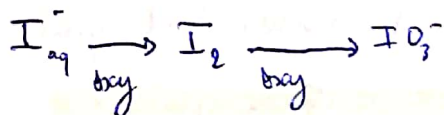
Rq: Si l'espèce électroactive est fortement concentrée en solution aqueuse:

$\Rightarrow$ absence du palier de diffusion

V/ Addition des courbes $i = f(E)$



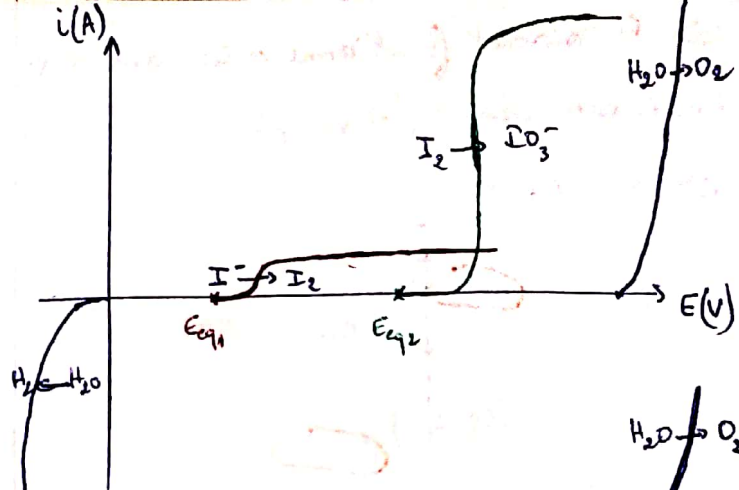
Système: $(I^-/I_2/IO_3^-)$



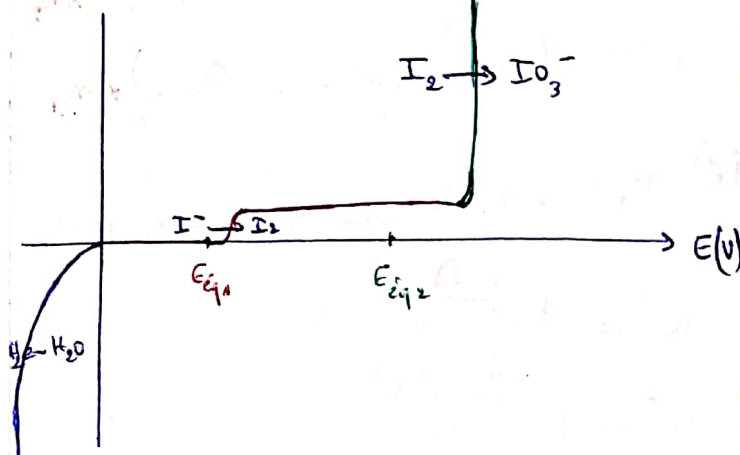
$$E_{eq} \sim E_2^\circ$$

on a $n_2 = 5n_1$

$$\Rightarrow h_2 = 5h_1$$

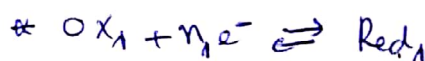
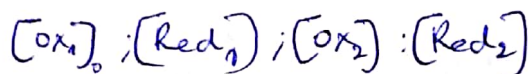
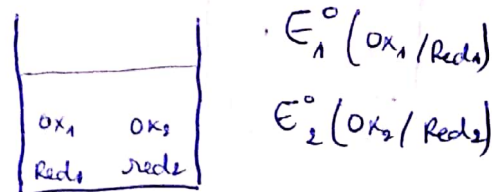


courbe d'addition

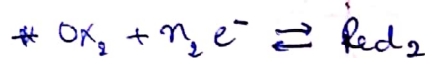


VI/ L'aspect du système:

1) Aspect thermodynamique:



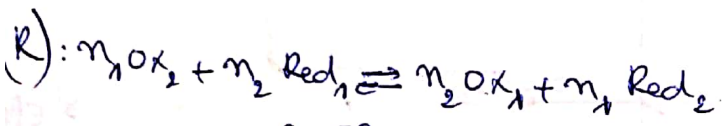
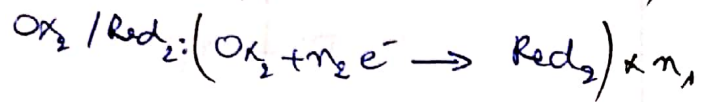
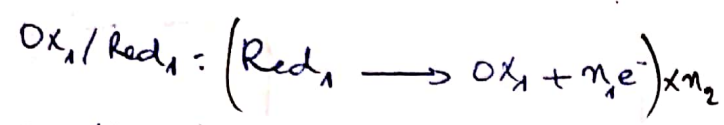
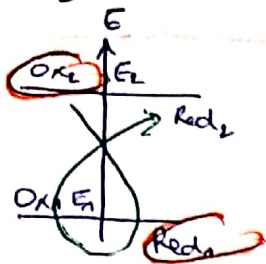
$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

on suppose que $E_2 > E_1$.

$\Rightarrow$ le courant fonctionne à courant nul
 On suppose que n_1 et n_2 premier entre eux
 et $n = n_1 \cdot n_2$

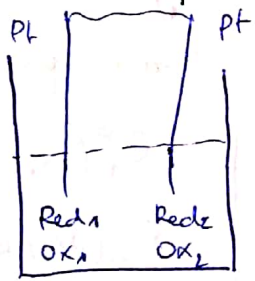


$$K^0 = 10^{\frac{n \Delta E^0}{0.06}}$$

$$K^0 = 10^{\frac{n(E_2^0 - E_1^0)}{0.06}}$$

E_2^0 can Ox_2 plus fort

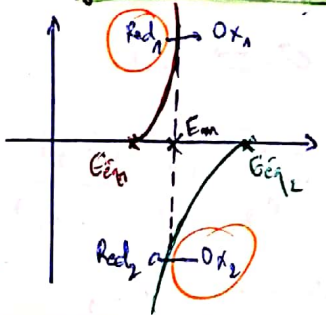
② Aspect cinétique: (courbe $i = f(E)$)



$E_{eq2} = E_{Ox2/Red2} - E_{ref} \simeq E_{th2}$

$E_{eq1} = E_{Ox1/Red1} - E_{ref} \simeq E_{th1}$

1ère cas: (R) favorisée cinétiquement:



Commonkavies: (à apprendre dans le cas)

Les deux branches montrent une zone commune qui donne un point de fonctionnement: d'abscisse E_m

(Potentiel mixte) qui montre que

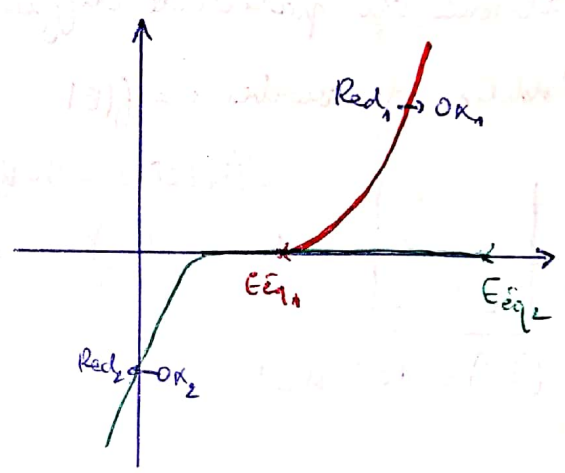
$(i_a = -i_c)$

on s'assoit toujours (2 branches en j'en) pour une b. anodique si leur droite b. cathodique

donc la réaction est cinétiquement favorisée.

2ème cas: (R) défavorisée cinétiquement:

$\Rightarrow i_a = -i_c = 0A$



* Les phénomènes responsables de l'apparition du palier de diffusion, transport de matière qui est réalisée par diffusion, migration convection

et l'hauteur de ces paliers dépend de la concentration électroactive qui diffuse et nombre d'e-