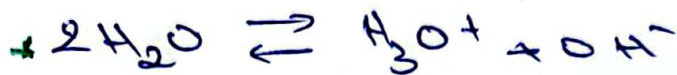


Electrochimie

(chimie de sol⁰)



$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$

$pK_e = -\log_{10}(K_e) = 14$



$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

$pK_a = -\log_{10}(K_a)$

$pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$

$pK_a(H_2O/OH^-) = 14$

$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$

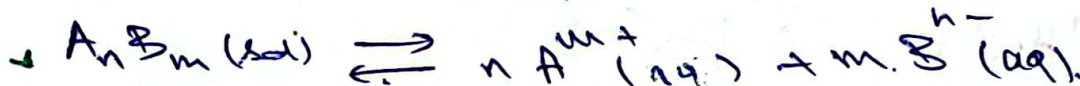
$[H_3O^+] = 10^{-pH}$



$K_b = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$

$pK_b = -\log_{10}(K_b)$

formation de complexes



à l'équilibre de précipitation $K_p = \frac{(a_{A^{m+}})^n (a_{B^{n-}})^m}{(a_{A_n B_m})}$



$K_s = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$

$K_f = \frac{[A_\alpha B_\beta]^{m\alpha - n\beta}}{[A^{m+}]^\alpha [B^{n-}]^\beta}$

$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$ (kJ mol⁻¹)

$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta n(g)RT$

→ produits - réactifs

$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ$

$\Delta_r G^\circ = -n F \cdot E^\circ$ ox/red.

↑
nbr d'é-
échangé

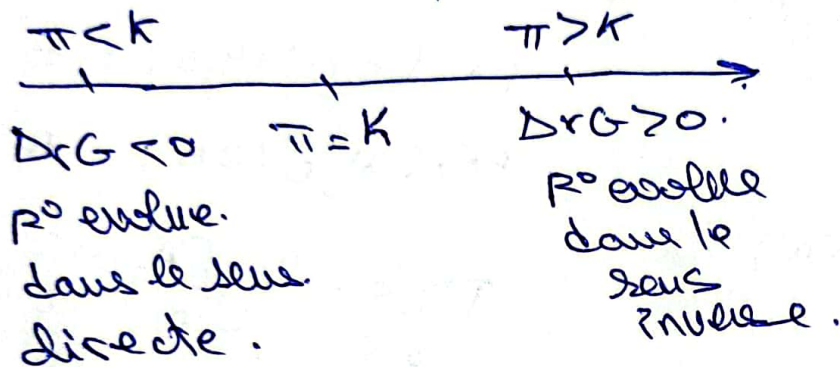
$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \pi$

à l'équilibre : $\Delta_r G = 0$.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \pi.$$
$$= RT \ln \left(\frac{\pi}{K} \right).$$

$A = -\Delta_r G$: affinité d'une R.O.,
 $= +nFE = +nF(E_D - E_G)$.



$$K = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{R.T} \right)$$

exple : $ZnO(s) + 2HF(g) \rightleftharpoons ZnF_2 + H_2O(g)$
à partir de quel. Température
on peut former ZnF_2 .

Relation de Van't Hoff :

$$\Delta_r G < 0$$

$$\Delta_r H - T \Delta_r S < 0$$

$$T > \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ p.c 1021}$$

→ Déterminer $\Delta_r H^\circ$ $\rightarrow$ exo > 0
 $\rightarrow$ endo < 0

expte ② : oxydation d'une mole de $\text{Fe}(P)$
en $\text{Fe}_2\text{O}_3(Pd)$.



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \pi.$$

$$= -RT \ln K + RT \ln \pi = RT \ln \frac{\pi}{K}.$$

• l'oxydation du fer
est possible si $\Delta_r G < 0$ (sens direct) $\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^\circ} \right)$.
• la réduction de Fe_2O_3
est possible si $\Delta_r G > 0$ (sens inverse).

addition d'un gaz inerte à $T = \text{cte}$:

→ à $V = \text{cte}$ pas d'évolution.

→ à $P = \text{cte}$: l'équilibre se déplace dans
le sens d'augmenter
 $n(\text{gaz})$.

pp 2012

pp 2013

pp pt 2014

espèce stable.

$\Delta_r G < 0$ (produit)

$\Delta_r G > 0$ (réactifs).

2017 : corps pur + T. périodique + cohésion.
 cristal : $ZnS \rightarrow$ carbone.
 solide liquide : électrochimie

2018 : USPP + ~~diplôme~~ diplôme
 antiréfléchissant. moment
 corps pur.

$$\begin{array}{c} \text{B} \quad \text{A} \\ \text{O} \quad \text{x} \quad \text{y} \\ \updownarrow \end{array}$$

$$\frac{n(A)}{n(B)} = \frac{y-x}{x-0}$$

$$n(A) + n(B) = \frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}$$

CP: condition de précipitation:

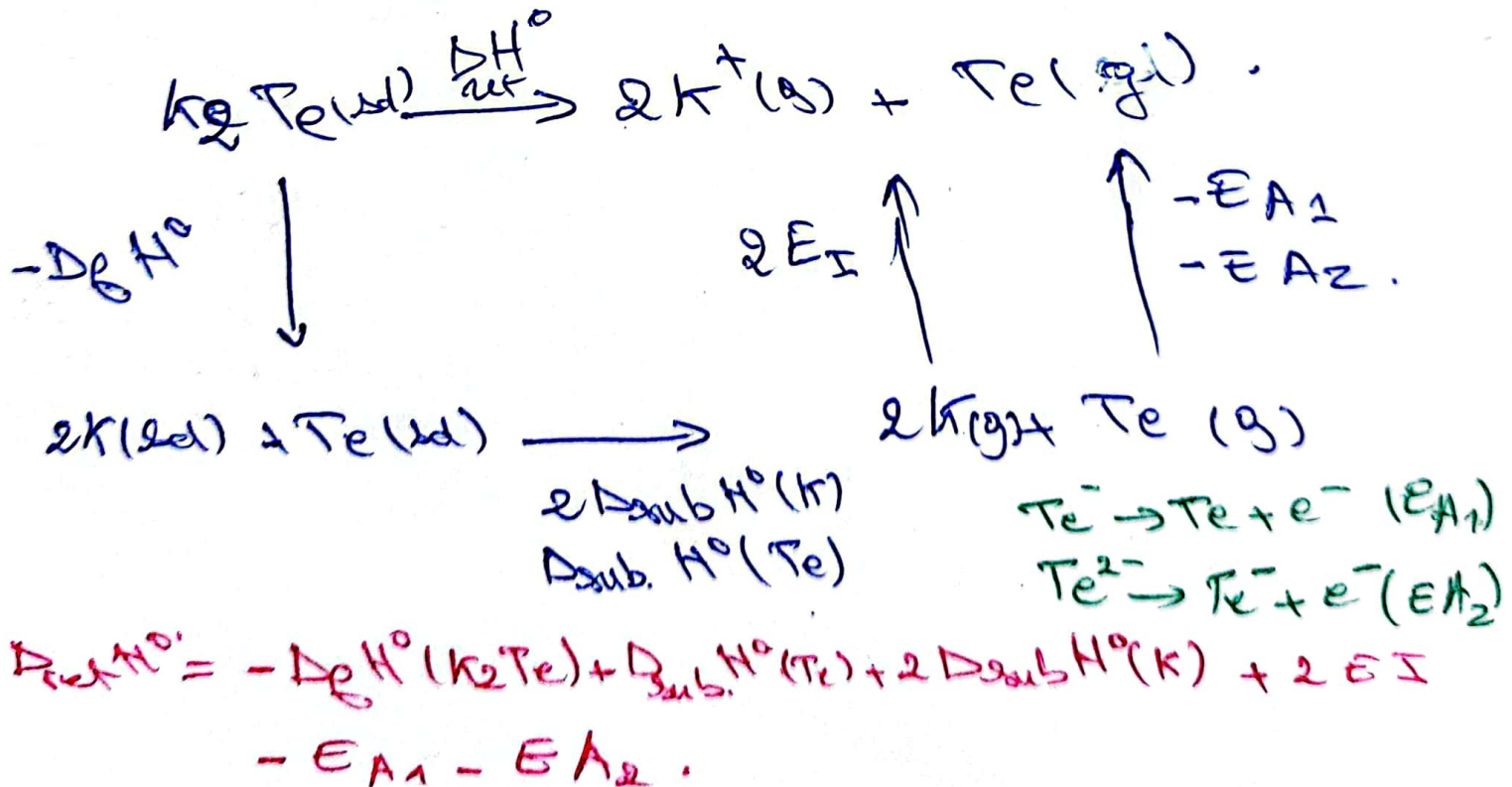
$$Q = [A] \times [B] = [A] \times \left(\frac{K_e}{[H^+]} \right)^2 < K_s$$

$\uparrow$ donnée $\uparrow$ PH. donnée $\uparrow$ déjà calculé

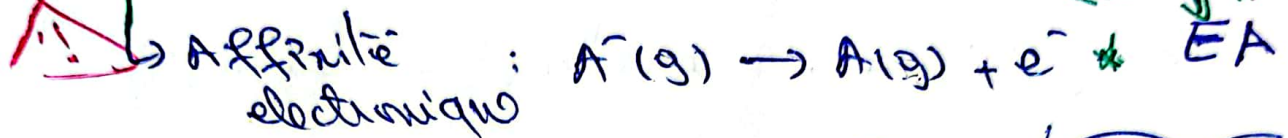
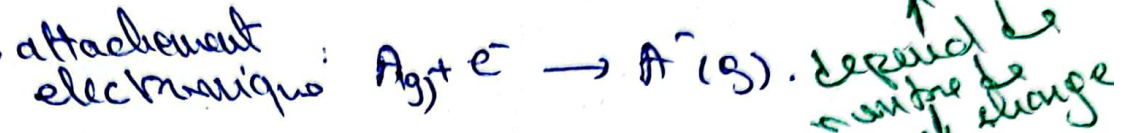
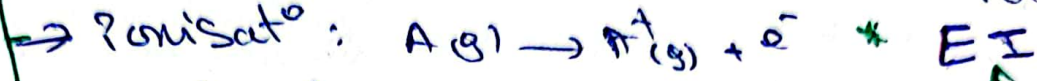
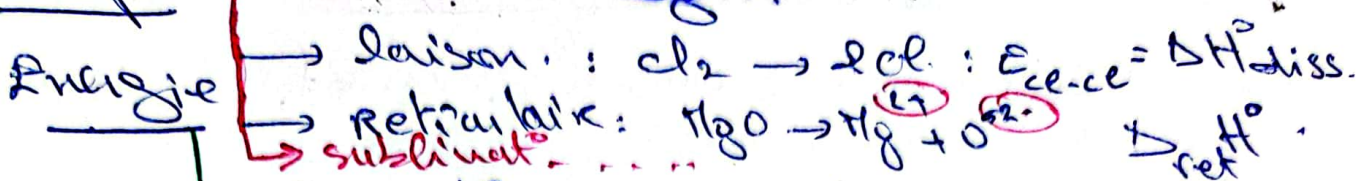
$\rightarrow$ CP n'est pas vérifiée
 Mais il est possible de.
 préparer le sel de — et —.

chemin réactionnel في مثال،
 exple: $K_2Te(s) \rightarrow ions(g)$.

نموذج



Rappel : Thermodynamique ;
 de réaction : $\Delta_r H^\circ$;

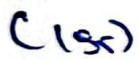
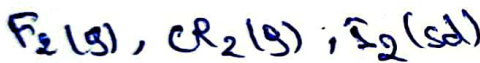
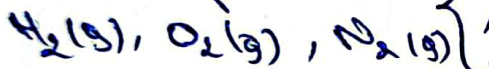


coefficient
 simple

$\Delta_f H^\circ = 0$

$\Delta_f H^\circ = 0$

$\Delta_f G^\circ = 0$



si de H° et G° :

$\Delta_r H^\circ_{T1} = \Delta_r H^\circ_T + \int_T^{T1} \Delta_r C_p dT$

$\Delta_r S^\circ_{T1} = \Delta_r S^\circ_T + \int_T^{T1} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$

À l'équilibre $\Delta_r G = 0$

$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \pi \rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

$\pi < K \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow R^\circ$ évolue ds le sens direct
 $\pi = K : \Delta_r G = 0 : \text{équilibre}$
 $\pi > K : \Delta_r G > 0 : R^\circ$ évolue ds le sens invers.

$\Delta_r G = RT \ln \frac{\pi}{K}$

10⁶ bar modérate



Affinité absolue

$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$

Paramètre intensif : T, P, x_i

Paramètre extensif : Q, R, C

Paramètre extensif : v, n, m

1

Variance F : $F = C - K - r + 2 - C_e$
 $\downarrow$ nb de phases : chaque phase
 $\downarrow$ nb de composants
 $\downarrow$ nb de relations
 $\downarrow$ nb de constantes
 $\downarrow$ nb de relations
 $\downarrow$ nb de constantes

$F=2$: il faut choisir 2 paramètres intensifs indépendants
 pour définir l'état du système.

expe.
 $\sim T$ et P 2 paramètres intensifs et indépendants
 $\sim P$ et x_i " " "
 $(P_i = x_i P)$

$\sim P, T + V$: 2 intensifs + 1 extensif.

$\times$ P, T, n, V
 $\sim$ 2 extensifs = 1 intensif (concentration)
 $\hookrightarrow$ 3 intensifs x_i

R° de combustion de $CH_4(g)$:



$$\sim F=3 : (4-0-1) + (2-2)$$

$\rightarrow x_{CH_4}, x_{O_2}, x_{CO_2}$: Non: intensifs mais n'ont pas d'indépendance.

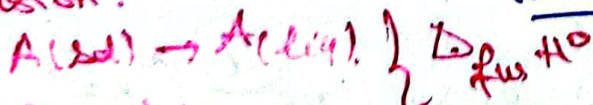
$\rightarrow P_{O_2}, P_{CO_2}, P_{CH_4}$: Oui

$$x_{O_2} + x_{CO_2} + x_{CH_4} = 1$$

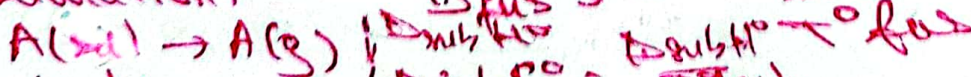
$$P_{O_2} + P_{CO_2} + P_{CH_4} = P_t \leftarrow \text{Variable (inconnue)}$$

loi de Hess: $\Delta_c H^\circ(T) = \sum C_i \Delta_f H^\circ_i(T)$

Fusion:



Saturation:



Vaporisation:



$\Delta_{fus} H^\circ$ $\Delta_{sub} H^\circ$ $\Delta_{vap} H^\circ$
 réactifs $\rightarrow$ produits

$$(\Delta_f G = 0) \text{ à l'éq.}$$

Binaire.

liquide - vapeur.

système fermé: pas d'échange de matière à l'ext^l
mais il y a échange d'énergie
en chaleur ou travail.

• variance: $F = n - r - q + a - c$.

à $T = \text{cte}$: $F = 3 - c$.

à $P = \text{cte}$: $F = 3 - c$.

$$n = \frac{m}{M}$$

• fraction

→ molaire: $x_A^{\text{mol}} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$.

→ massique: $w_A^{\text{mol}} = \frac{m_A}{m_A + m_B}$.

$$x_A = \frac{n_A}{n_{\text{Total}}}$$

$$x_A^{\text{sd}} = \frac{n_A^{\text{sd}}}{n_{\text{sd. tot}}}$$

$$w_A = f(x_A)$$

$$\hookrightarrow w_A = \frac{2 n_A M_A}{2 n_A M_A + 2 n_B M_B}$$

$$z_A = f(w_A)$$

$$\hookrightarrow z_A = \frac{w_A / M_A}{w_A / M_A + w_B / M_B}$$

$$p \propto w_B$$

→ mélange idéal:

- toutes les interactions sont négligeables.
- (A_i) vérifie la loi de Raoult.
- totalement miscible

$$P_i = x_i^{\text{liq}} P_i^*$$

→ pression saturante / la pression à l'équilibre liquide-vapeur
(tension de vapeur)

Dém: à l'équilibre liquide - vapeur.

$$\mu_i^{\text{liq}}(T, P_i^*) + RT \ln x_i^{\text{liq}} = \mu_i^{\text{vap}}(T, P_i^*) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)$$

pour un corps pur $x_i = 1$.

$$\mu_i^{0, \text{vap}}(T) + RT \ln \left(\frac{P_i^*}{P_0} \right) + RT \ln x_i^{\text{liq}} = \mu_i^{0, \text{vap}}(T, P_i^*) + RT \ln \left(\frac{P_i'}{P_0} \right)$$

$$RT \ln \left(x_i^{\text{liq}} \cdot \frac{P_i^*}{P_0} \right) = RT \ln \left(\frac{P_i'}{P_0} \right)$$

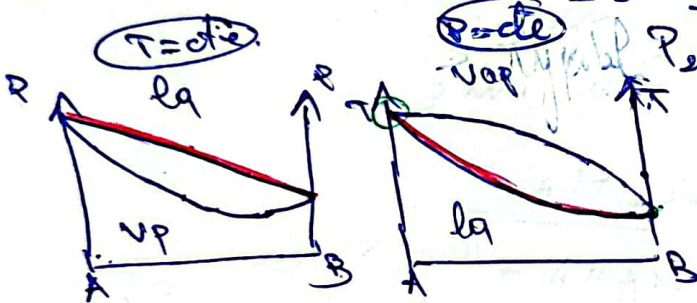
$$\Rightarrow P_i' = x_i \cdot P_i^*$$

TP 1012

* Courbe d'ébullition: $P = P_A^* + x_B^{\text{liq}} \cdot (P_B^* - P_A^*)$.

$\rightarrow$ à $T = \text{cte}$: droite.

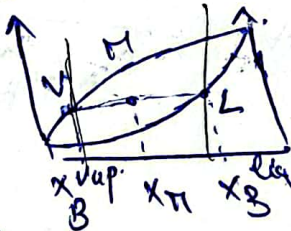
Courbe de rosée: $\frac{P}{P_2^* - (P_2^* - P_1^*) x_2} = \frac{P_1^* P_2^*}{P_2^* - (P_2^* - P_1^*) x_2}$; Hyperbole.



- apparition du 1^{er} bulle de vapeur.
- apparition du 1^{re} goutte du liquide.

- $T_{\text{eb}}(B)$.
- $T_{\text{eb}}(A)$.

Règle des segments inverses:



$$x_{\pi} = x_B^{\text{mél}}$$

$$(n^{\text{vap}} + n^{\text{liq}}) x_{\pi} = n_B^{\text{vap}} + n_B^{\text{liq}} \quad (1)$$

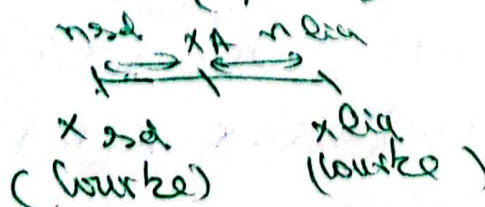
$$x_B^{\text{vap}} = \frac{n_B^{\text{vap}}}{n^{\text{vap}}} \quad x_B^{\text{liq}} = \frac{n_B^{\text{liq}}}{n^{\text{liq}}} \quad (2)$$

$$\Rightarrow n^{\text{vap}} (x_{\pi} - x_B^{\text{vap}}) = n^{\text{liq}} (x_B^{\text{liq}} - x_{\pi})$$

$$\Rightarrow \frac{n^{\text{vap}}}{n^{\text{liq}}} = \frac{LM}{MV}$$

$n^{\text{vap}} + n^{\text{liq}} = n^{\text{tot}}$
 $n^{\text{tot}} = n_A$

$$x_A = \frac{n_A}{(n_A + n_B)} = n_{\pi}$$



liq - sol
 π est le mode de courbe

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{n^{\text{liq}}}{n^{\text{tot}}} = \frac{x_B^{\text{liq}} - x_A}{x_A - x_{\text{sat}}} \\ n^{\text{vap}} + n^{\text{liq}} = n^{\text{tot}} \end{array} \right.$$

→ mélange réel :

① → miscibilité totale

↗ proche de l'idéalité ("idéale")
↘ loin de l'idéalité (polyfuséaux).

② → miscibilité nulle

(mélange hétéroazeotropique).

③ → miscibilité partielle.

① il y a plus une t_e dans les diagrammes isothermes.

↳ monofuséaux.

↳ forte déviation à l'idéalité.

↳ polyfuséaux.

→ mélange azeotropique.

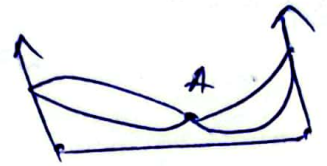
• point azeotropique : A_z .

$$x_{A_z}^{vap} = x_{A_z}^{liq}$$

• le mélange donne un corps pur.

• la composition de l'azeotrope avec un changement de T et/ou P .

• $F(A_z) = 0$: système invariant.



• écart négatif : mélange idéal (Loi de Raoult)

↳ exothermique, $\Delta H < 0$

• écart positif : mélange idéal. $\Delta H > 0$ → absorbe l'énergie.

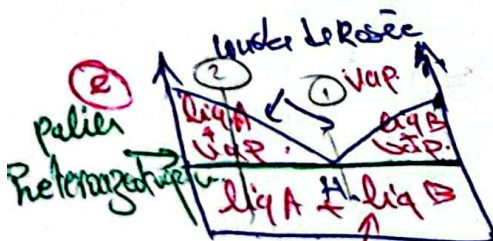
↳ endothermique. $\Delta H > 0$ = req d'ébullition.

au pt H : liq A + liq B = Vap.
3 phases.

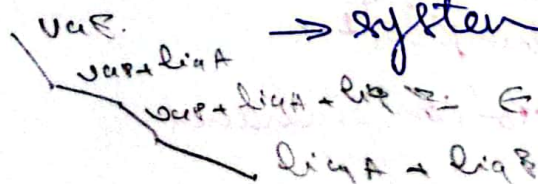
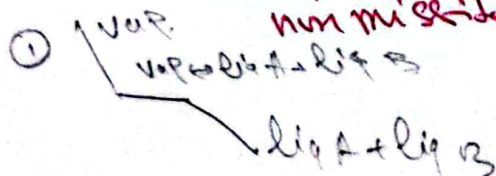
$$F_H = (3 - 2) = 0.$$

→ système invariant

↳ pas d'équilibre.



non miscible.



③ → soluté et solvant,
↳ lacune de miscibilité
courbe / zone de demixtion.

→ miscibilité $\nearrow$ à $T \nearrow$.
(de A et B).

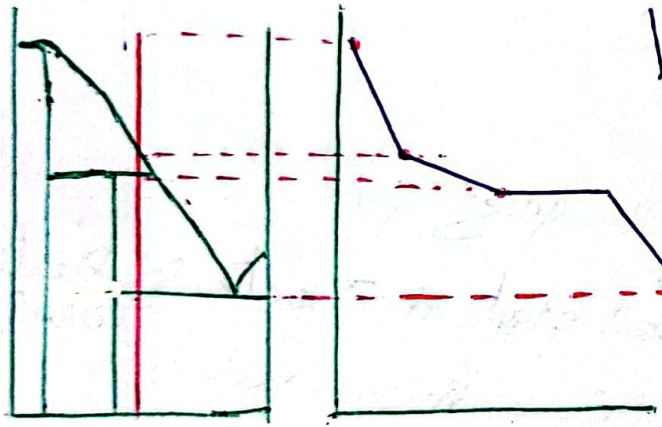
→ " $\searrow$ à $T \nearrow$.

→ " $\nearrow$ et $\searrow$ à $T \nearrow$.

④ Distillation:

→ distillation simple: { Rapide
séparation
imparfaite.

→ distillation fractionnée
{ Séparat° de 2 liquides
miscibles.
↳ la qualité de séparat°
dépend de la colonne.



{ Distillat: le plus
volatil.
Résidu: le moins
volatil.

$$T_{eb}^{\circ}(A) < T_{eb}^{\circ}(B)$$

A est plus volatil que B.
(s'évapore le premier).

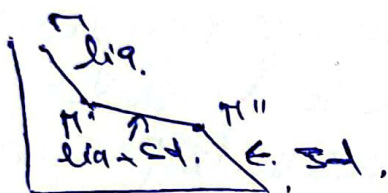
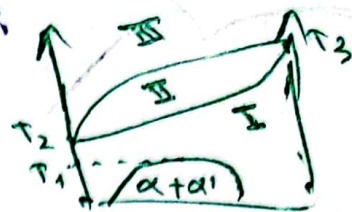
$$P_{sat}(A) > P_{sat}(B).$$

[purification]

à compléter

↳ filtration à chaud.

II. SO_2 solide.



π' : appétition du 1^{er} cristaux solide.

7^e: disparition du dernier.
goutte d'eau.

o $T_{\text{fue. (A)}}$

 $\times T_{fus}(B)$

- x **Solides**: ensemble des pts à l'in de.

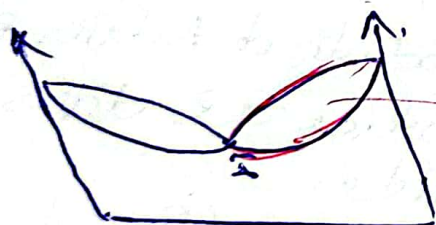
ceista kiat'ien.

- × liquides ensemble lqts
- × $m = m^{pd} + m^{liq}$ au debut de cristallisation.

segment cristallin :

$$n_{SL} = n_{NL}$$

Σ : pt independent. $\equiv$ pt isotropic

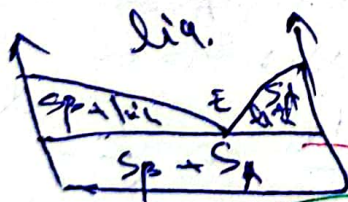


$$m^{Pd}_{SL} = m^{NL}$$

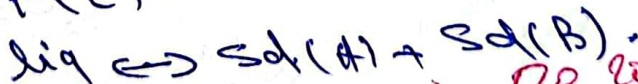
$$SL = W_2 - W_1$$

$$NL = \omega_N - \omega_L.$$

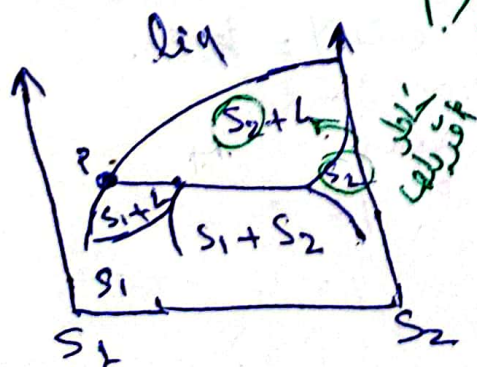
* miscibilité nulle: $\rightarrow NL = WN = WL$.
solution eutectique ($\pm$).



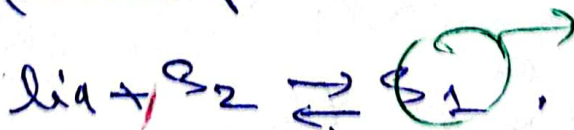
$$F(\epsilon) = 0.$$

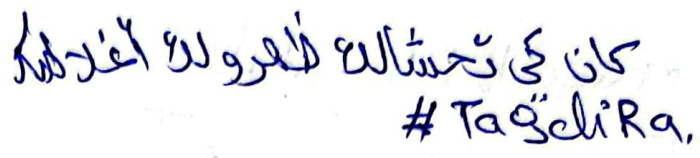


११२०१३



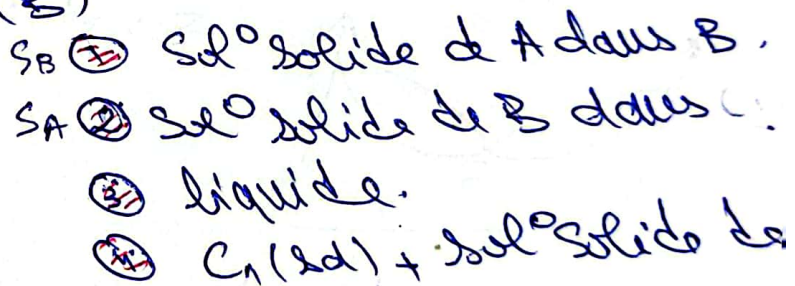
II patient peritoxique (P).

[illegible]



↳ avec formato de composé intermédiaire
composé définie → à fusion congruente ①
 → à fusion non congruente ②

- ↳ en donnant un autre solide et un liq.



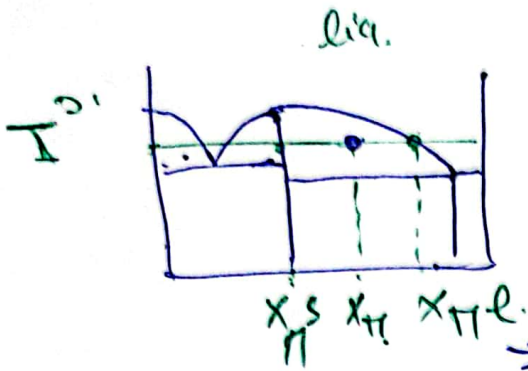
$\therefore \text{liq}(P) + S_A \leftrightarrow C_1(\text{sol})$
 $C_1(\text{sol}) + S_B \leftrightarrow \text{liq}(P)$

$$a = \frac{Y \pi_B}{X \pi_A} \Leftrightarrow \frac{Y}{X} = \frac{w_B \pi_A}{(1 - w_B^C) \pi_B}$$
$$\Leftrightarrow Y = kx.$$

Exp: $y = 0,1 \times$
 $y = 1, x = 0$
 A & B

angle de signal inverse.

diagramme.



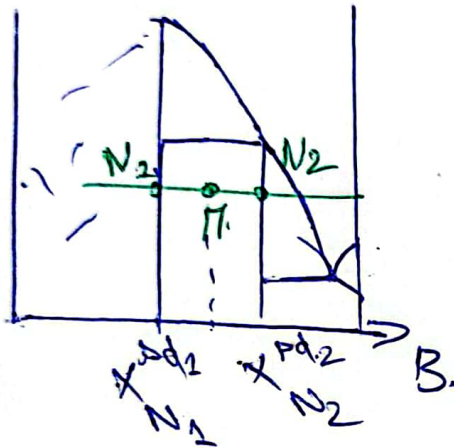
$$\left\{ \begin{aligned} \frac{n_B}{n_T} &= \frac{p_B^L}{p_B^S} \\ n_B + n_T &= n_{\text{tot}} \end{aligned} \right.$$

$$\frac{x_B^L - x_M}{x_M - x_B^S}$$

$\frac{n_B}{n_T}$ inconnue

donnée.

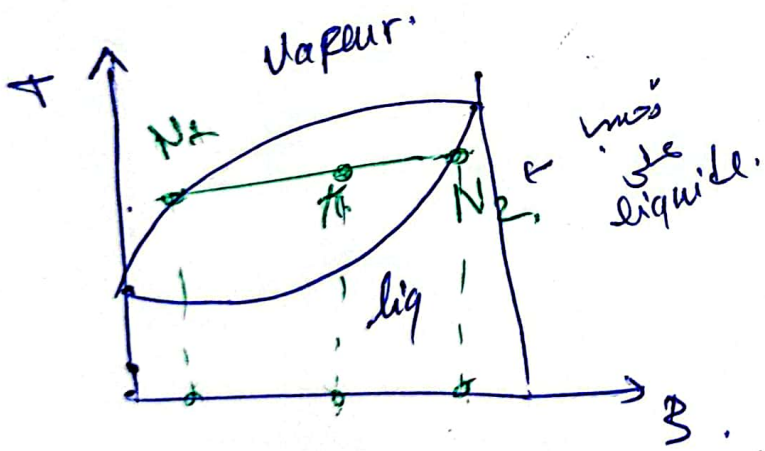
→ déterminer n_B et n_T .



$$\left\{ \begin{aligned} \frac{n^{sd1}}{n^{sd2}} &= \frac{x_B - x_T}{x_{N_1} - x_M} \\ n^{sd1} + n^{sd2} &= n_{\text{tot}} \end{aligned} \right.$$

$$\% x_{N_2}^{sd2} = \% x_B^{sd2} / N_2$$

$$\% x_{N_1}^{sd1} = \% x_B^{sd1} / N_1$$

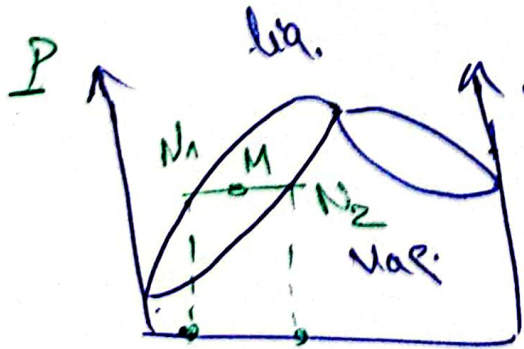


$$\frac{m^V}{m^L} = \frac{\% W_M - \% W_{N_2}^L}{\% W_{N_1}^V - \% W_M}$$

$$m^V + m^L = m_{\text{tot}}$$

donnée.

$\% \cdot N_2^B$ m. fusion



$$\left\{ \begin{aligned} \frac{n^V}{n^L} &= \frac{x_B - x_{N_1}}{x_{N_2} - x_M} \\ n^V + n^L &= n_{\text{tot}} \end{aligned} \right.$$

x_{N_1} : fract° molaire de B dans la phase liq.

x_{N_2} : fract° molaire de B dans la phase vapeur

Reaction de réduction : $\gamma \text{ Ox} + \delta \text{ H}^+ + n \text{ e}^- \rightarrow \alpha \text{ Red} + \beta \text{ H}_2\text{O}$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{(\alpha \text{ Red})^\alpha}{(\gamma \text{ Ox})^\gamma [\text{H}^+]^\delta}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{(\alpha \text{ Red})^\alpha}{(\gamma \text{ Ox})^\gamma} - \frac{0,06 \times \delta}{n} \text{ pH}$$

Eq de Nernst : $E = a + b \text{ pH}$

• $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow$ précipité

• $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow$ complexe ion zincate.

• Zn^{2+}/Zn : couple redox.
+ $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

Rq : $a_i = [\text{Li}]$
 Co
 $a_i = 1$

Ech. pH : $a_i = \frac{P_i}{P_0}$

2017

Phasage des dte frontière :

① Règle d'oxydation :

avec : $\sim n(\text{O}) = -\text{II}$

$\sim n(\text{H}) = +\text{I}$

• n.o(Zn) dans Zn = 0

• n.o(Zn) de $(\text{Zn}(\text{OH})_2) = +\text{II}$

• n.o(Zn) = +II

② Tableau des espèces

→ PH augmente (sur gauche, n'importe plus H⁺)

+II	Zn^{2+}	$(\text{Zn}(\text{OH})_2)$	$(\text{Zn}(\text{OH})_4)^{2-}$
0	Zn		

(à dte d'entité qui diminue plus OH⁻)

↓ : Réduction
↑ : oxydation

③ les dte de frontière :

asymptote ① $\sim$ précipitation $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{PH})$ frontière $(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}(\text{OH})_2)$

② $\sim$ formation $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow (\text{PH})$ frontière $(\text{Zn}(\text{OH})_2, [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})$

③ $\sim$ entre $(\text{Zn}, \text{Zn}^{2+})$: $\sim E$ en f^t de pH.

④ $\sim$ entre $(\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Zn})$: $\sim E$ en f^t de pH.

⑤ $\sim$ entre $([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}, \text{Zn})$: $\sim E$ en f^t de pH.



$K_S = [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \rightarrow [OH^-]^2 = \frac{K_S}{[Zn^{2+}]}$
 $\rightarrow \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2} = \frac{K_S}{[Zn^{2+}]}$

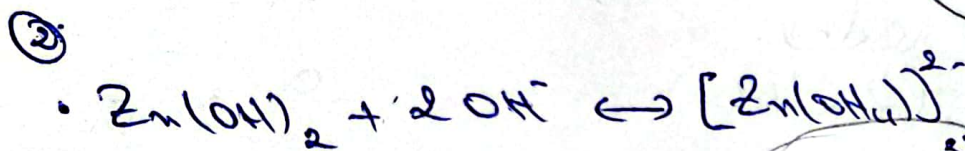
$\rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_S}{[Zn^{2+}] K_e^2}}$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \sqrt{\frac{[Zn^{2+}] K_e^2}{K_S}} = 6,5$

cte Vertical.
↓

→ Détermination de **pH** de l'apparition de l'espèce $Zn(OH)_2$.

modification de C_{H_2} modifiée.
seulement entre espèces diff.



$K_T^0 = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[OH^-]^2} \rightarrow K_T^0 = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[OH^-]^2} \cdot \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^2}{[Zn^{2+}][OH^-]^2} = K_S \cdot K_e$

$K \neq$ car...

$K_T^0 = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-} [H_3O^+]^2}{(K_e)^2}$

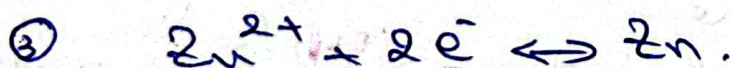
$\rightarrow [H_3O^+] = K_e \sqrt{\frac{K_T^0}{[Zn(OH)_4]^{2-}}}$

$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log K_e \sqrt{\frac{K_T^0}{[Zn(OH)_4]^{2-}}} = 13,85$

cte Vertical
↓

→ Détermination de **pH** de l'apparition de l'espèce de $[Zn(OH)_4]^{2-}$

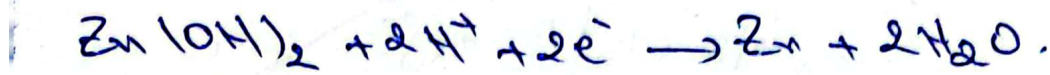
C_{H_2}



$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$ ← cte.

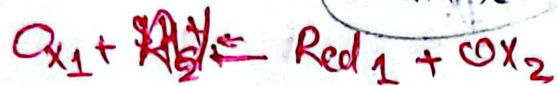
$= -0,82V$

→ Frontière (1) couple (Zn^{2+}/Zn) , au potentiel (E)

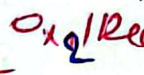


$$E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}} - \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\hookrightarrow E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}} - 0,06 \text{ pH}.$$



$$\Delta_r G^\circ = -nF(E^\circ - E^\circ)$$



→ continuité de potentiel en $\text{pH} = 6,5$.

$$E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}}(\text{pH} = 6,5) = E(\text{pH} = 6,5)$$

→ méthode de termes - d'alignement.

$$\Delta_r G^\circ = -nF E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$$

$$R = R_1 - R_2$$

$$\hookrightarrow \Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_2$$

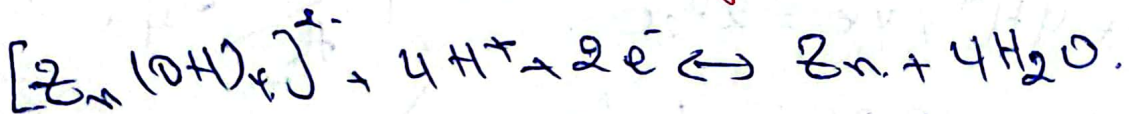
$$\frac{E^\circ_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}}}{2} + 0,06 \log(c_{\text{H}^+}) = E^\circ_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}} - 0,06 \text{ pH}.$$

$$E^\circ_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}} = -0,82 + 0,06 \cdot (6,5) = -0,43 \text{ V}.$$

$$\hookrightarrow E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}} = -0,43 - 0,06 \text{ pH}.$$

→ Détermination de frontière. (Zn et $\text{Zn}(\text{OH})_2$)

→ en potentiel E



$$E_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}} = E^\circ_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}} - \frac{0,06}{2} \cdot \log \left(\frac{1}{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} [\text{H}^+]^4} \right)$$

$$E_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}} = E^\circ_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}} + 0,03 \log(c_{\text{H}^+}) - 12 \text{ pH}.$$

pour continuité en potentiel en $\text{pH} = 13,75$

$$E_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}} = 0,33 - 0,12 \text{ pH}.$$

au p + 3
soit p + 3
méthode thermodynamique

Diagramme E-pH de.

Sol^o l'eau
sol^o basique

H₂O / H₂

O₂ / H₂O

Sol^o aéré.
(oxygéné).

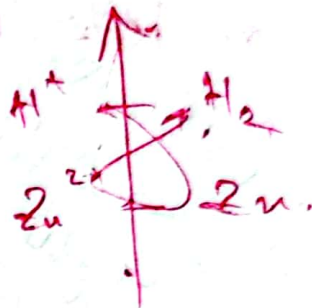
Sol^o acide

H⁺ / H₂

+II	H ₂ O
0	H ₂

0	O ₂
-II	H ₂ O

~~H⁺ / H₂~~



①



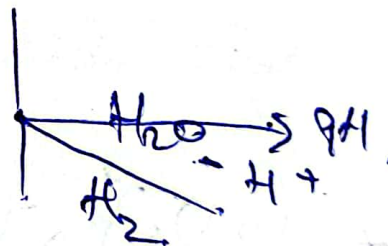
$$E = E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - \frac{0.06}{2} \log P_{\text{H}_2} \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$= E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - \frac{0.06}{2} \log \left(P_{\text{H}_2} \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$

$$= E^0 + 0.06 \log [\text{H}_3\text{O}^+] - 0.06 \log K_e$$

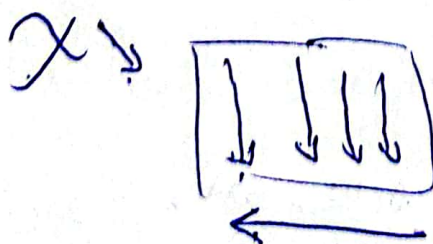
$$= E^0 - 0.06 \text{pH} + 0.06 \text{p}K_e \quad (E^0 = -0.84)$$

$$= -0.06 \text{pH}$$



$$E = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - \frac{0.06}{4} \log \left(\frac{1}{P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4} \right)$$

$$= 1.23 - 0.06 \text{pH} \quad 1.23$$



angle de diffusion du 1^{er} ordre.

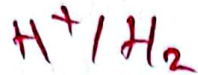
ions métalliques.
 Zone de corrosion : espèces complexes,
 Zone d'immunité : entité non dissoute avec deg ox nul ; $\rightarrow$ Fe - Zn - Cu.
 Zone de passivation : entité non dissoute avec deg d'ox non nul.
 $\rightarrow$ solide, diff de métal.

domaine de prédominance : entité dissoute,
 domaine d'existence : solide ; il y a

stabilité dans l'eau : les espèces ont un domaine commun avec H_2O / O_2 .
 (مستقر في الماء / مستقر في الهواء)

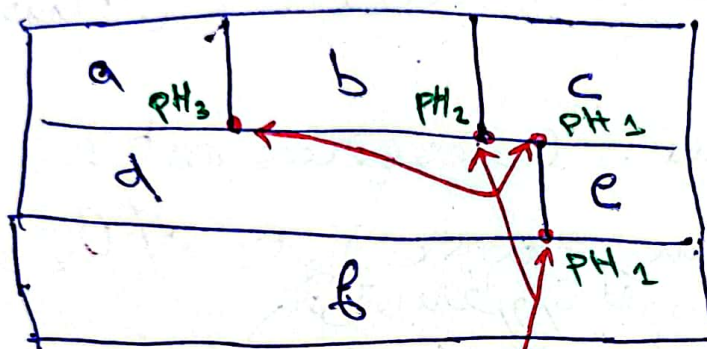
domaine.
 $\rightarrow$ instable $\rightarrow$ Réact° en présence de l'eau.

- oxydation (s'oxyde) $H^+ \rightarrow H_2$
 $Fe^{2+} \rightarrow Fe$
- dégagement de H_2
- réduction.



E° (ox/red): potentiel redox standard.
du couple ox/red.

μ° : potentiel chimique standard.



les couples redox:

a/d b/d.

c/d c/e.

R° Δd و c بين.

pt où continuité
de potentiel.
en pH fixe.

relation de thermodynamique

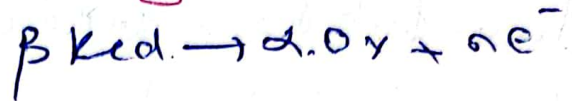
$$\Delta_r G^\circ = -n.F.E^\circ_{A/B}.$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K).$$

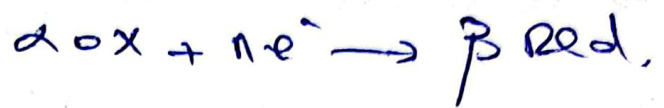
Courbe intensité - potentiel :

°° oxydo reduct° : un de l'élément change son degré d'oxydation.

① Anode : Oxydation



② Cathode : Réduction



$$i_a(t) = n F S V_a(t)$$

$$i_c(t) = - n F S V_c(t)$$

$$i = \frac{dq}{dt}$$

transfert de Matière. → diffusion
migration.
convection.

transfert chimique : transfert d'e⁻

graphiquement.

$$E_{eq} = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

graphique (syst rapide) → Nernst (syst lent)

$n = E - E_{eq}$: surtension. $n = E - E_{eq}$: surtension

$n_a > 0$: oxydation.

$n_c < 0$: réduction.

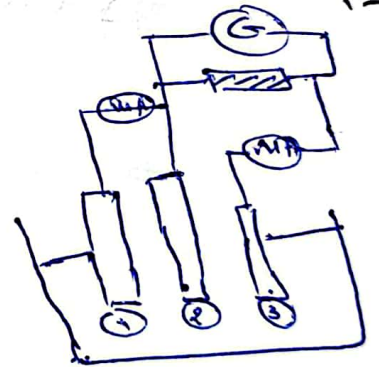
E_{eq} : E_{eq} : E_{eq}

② : électrode de travail :
($i > 0$: anode, $i < 0$: cathode)
→ contient l'espèce de travail.
→ où se déroule la R° chimique.

① : électrode de référence :
(ECS : calomel saturé, ESH : standard à Hydrogène)
→ entre lui et ② : tension imposée par G.

③ : contre électrode.
→ assure la circulation du courant.

G : potentiostat : appareil permet de maintenir la valeur de la tension entre les électrodes



processus cinetiquement limitant:

① $\rightarrow$ transfert de matière : existence de palier.

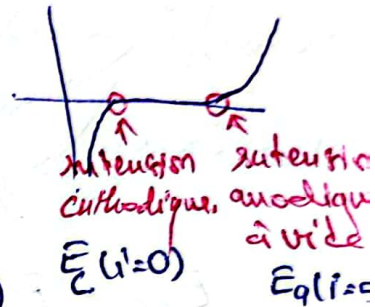
② $\rightarrow$ transfert de charge : pas de palier.

③ $\rightarrow$ système rapide: $\frac{di}{dE} \Big|_{i=0} \gg$

E_q (graphiquement)

$\rightarrow$ système lent: $\frac{di}{dE} \approx 0$

courant nul sur une plage de potentiel.



* hauteur de palier est proportionnel:

$\rightarrow$ coeff de diffusion (concentration)

$\rightarrow$ nbr d' e^- échangées. $\rightarrow$ espèce électroactive

* pas de palier.

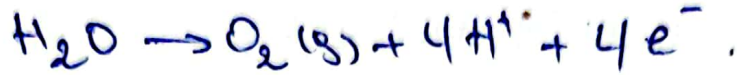
$\rightarrow$ électrode est la même pour réactif.
(couple (Ag^+/Ag) et électrode Ag).

$\rightarrow$ le réactif est le solvant.
(sol ^{0} d' Ag .)

* électroactivité en solvant "eau"
 • (solution aqueuse).

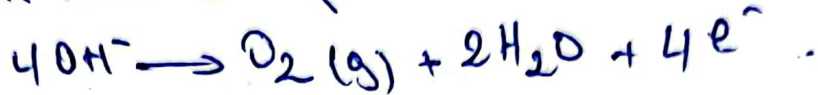
→ oxydation: O_2/H_2O .

• milieu acide.



stabilité
 ligne E-pH.

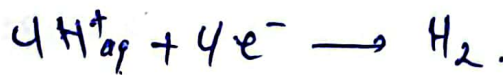
• milieu Basique:



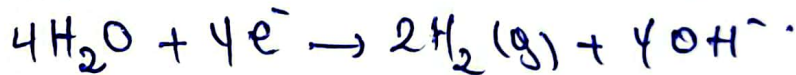
$$E_a = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0,06}{4} \log [H^+]^4 = 1,23 - pH.$$

→ Réduction: H_2O/H_2 .

• milieu acide:



• milieu Basique:



$$E_c = E^\circ_{H_2O/H_2} + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[OH^-]^2} = -0,06 pH.$$

دنيا التي لا تنتهي
 مِلْج

pH < 7: sol acide.
 Sol aqueuse: $3H_2O$.
 Sol aine: $3O_2$.

↳ d'après l. de metal choisi pour
 d'électrode. (le platine a la
 surtension la plus
 faible).

* si l'eau est aussi le solvant
 (sur du solvant).

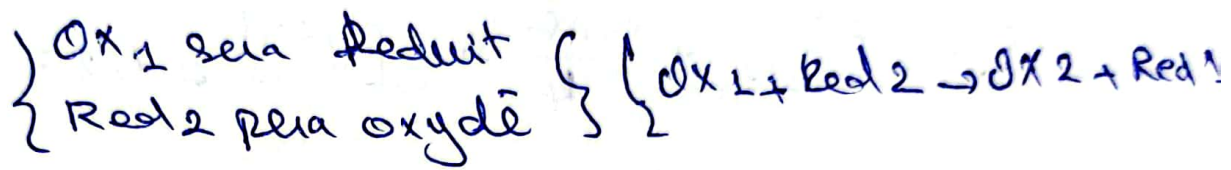
→ domaine d'électroactivité de l'eau.

→ la diffusion n'est jamais l'étape limitante.

l'eau, comme un solvant, (par le mur) bloqué.
d'oxydation ou de réduction des espèces avec
l'électrode (Zone électroinactif).

à Reactions d'oxydoréduction spontanées :
→ thermodynamiquement possible.

$$E_{1,eq} > E_{2,eq}.$$



→ cinétiquement possible.

$$I \neq 0.$$

$$\rightarrow \text{rapide} \left\{ \begin{array}{l} E_m = E_a = E_c \\ I_a = -I_c. \end{array} \right.$$

$$\rightarrow \text{lente} \left\{ \begin{array}{l} E_m = E_a = E_c \\ I_a = -I_c. \end{array} \right.$$

$$\rightarrow \text{bloquée ou infiniment lente} \left\{ \begin{array}{l} E_m = E_c = E_a. \\ I_a = -I_c = 0 \end{array} \right.$$

cementation :

→ réduction d'un cation métallique par un autre métal.

$E^{\circ}(\text{le métal utilisé}) < E^{\circ}(\text{cations métalliques})$
réducteur

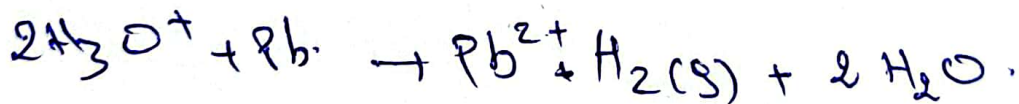
* le potentiel le plus élevée va se réduire
* le couple possédant le potentiel le moins oxydant s'oxyde.

* action des acides a caractère non oxydant sur le Pb .



(H^+/H_2) et $(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$.

* " " " sur le Pb .



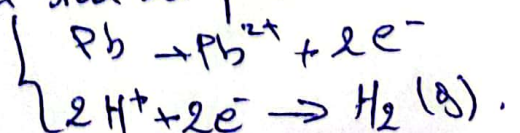
↳ blocage cinétique.

→ due à la forte extension du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.

→ si on le touche par le platine.

on aura un dégagement de gaz.

* la réduction cathodique du Pb est négligeable.



Picomètre : $\text{pm} = 10^{-12} \text{ m}$.

Nanomètre : $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

micromètre : $\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$.

millimètre : $\text{mm} = 10^{-3} \text{ m}$.

$\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$.

$$\text{g mol}^{-1} = 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$\text{cm} \leftarrow \text{g L}$: précision

$\text{m} \leftarrow \text{kg L}$.

Rappel

A
2x

S $\boxed{\uparrow\downarrow}$

2

P

$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$

6

d

$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$

10

f

$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$

14

- ns
- $ns^2 np^x (1 \rightarrow 6)$
- $ns^2 (n-1)d^x (1 \rightarrow 9)$
- $ns^2 (n-2)f^x (1 \rightarrow 14)$

anomalie

24 - 219



→ periode : ligne : surjx

→ colonne : groupe : nbr ds e- donne

Blanc

① : ns^1 : alcalins } → cation monovalent.
→ oxyde basique

② : ns^2 : alcalino-terreux : } donne :
→ cations bivalents
→ oxyde basique

③ → ⑫ : $ns^2 (n-1)d^x$: } → cations polyvalent.
métaux de transition
 $Fe \rightarrow Fe^{3+}$
 $\quad \quad \quad Fe^{2+}$

⑭ : $ns^2 np^2$: famille de carbone

⑮ : $ns^2 np^3$: famille de l'oxygène.
(chalogènes) } → anions bivalents

⑦ : $ns^2 np^5$: halogènes

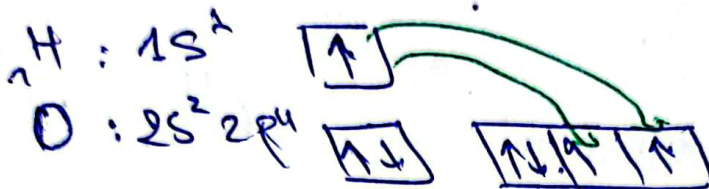
→ anions monovalent
 Cl^- , Br^- , F^-

⑱ : $ns^2 np^6$: gaz rares

Bloc s : ① + ② : $n(e^-)_{cu}$

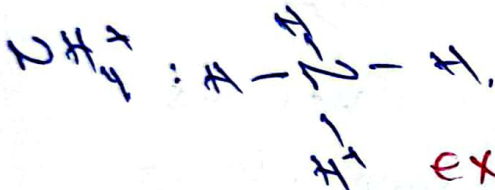
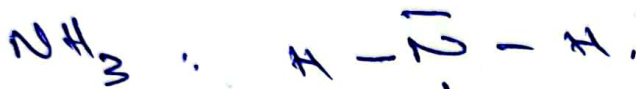
Bloc d : ③ → ⑫ : bloc f : ligne 6 et 7

Bloc p : ⑬ → ⑱ : $n(e^-)_{cu} + 10$



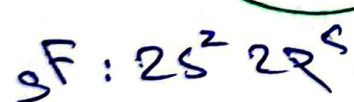
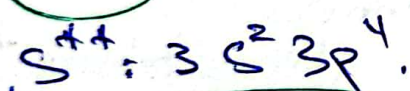
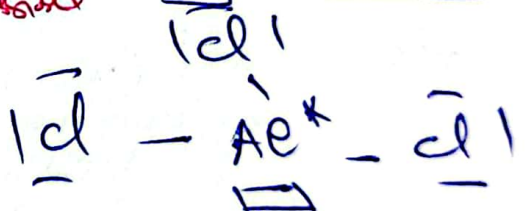
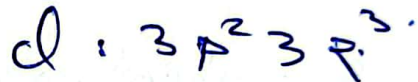
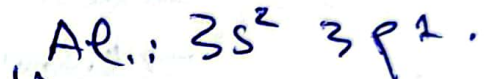
↳ couche p à partir de 2^{ème} période

↳ couche d. à partir de 4^{ème} période.



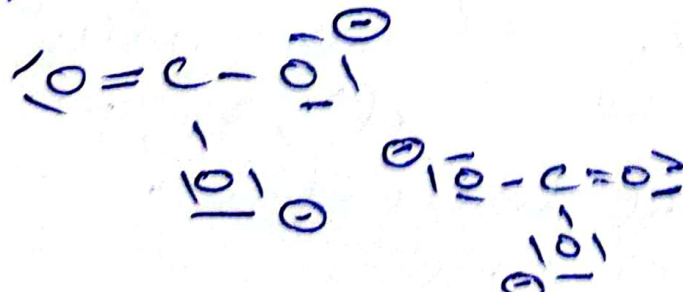
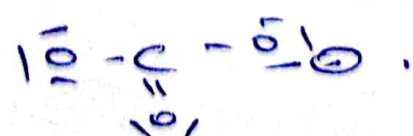
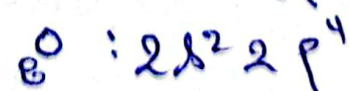
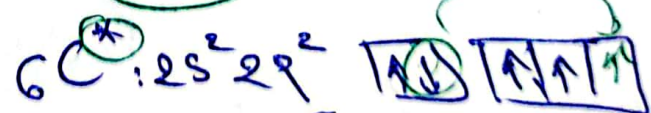
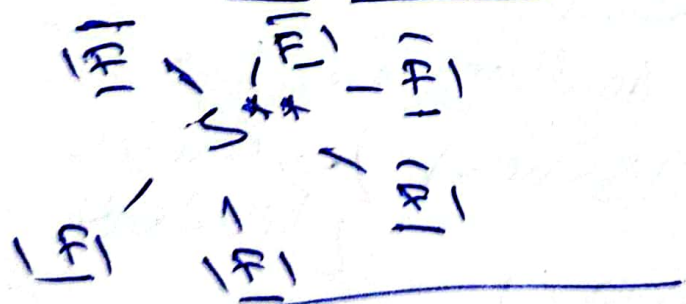
pp 2019

extension de couche de valence.
(د. با 3 و 4 : 2 و 3)
periods



OF₄
not possible

ظاهر من الجدول
(0 و 3) d



USP.R :

A : $x_n E_m$

nb de
doublet
libre

nb de
doublet
non lib.

figure de
répulsion :

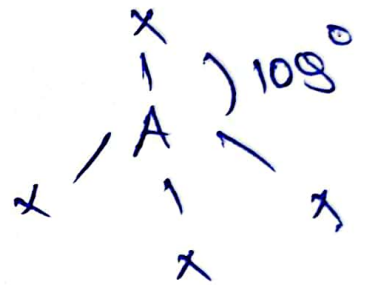
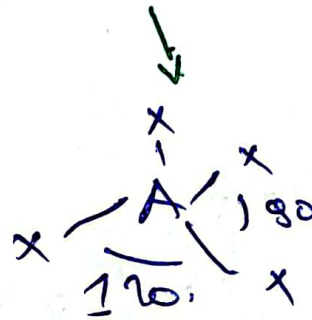
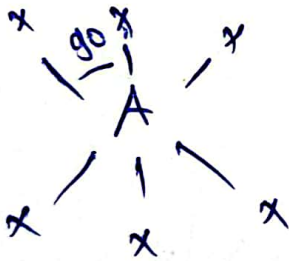
$n+m=2$: linéaire. $\rightarrow x - \overset{180^\circ}{A} - x$

$n+m=3$: triangulaire. $\rightarrow x \searrow \overset{120^\circ}{A} \swarrow x$

$n+m=4$: tétraèdre. $\rightarrow x \searrow \overset{109^\circ}{A} \swarrow x$

$n+m=5$: bi-pyramide à
base triangulaire.

$n+m=6$
octaèdre.



geométrie
figure de répulsion
atome central.

chaque figure
a ses propres cas.

les angles valentielles.

sont influencés par :

$\rightarrow$ doublet non lib. : fermeture des angles.

$\rightarrow$ électro-négativité de l'atome central

$x \rightarrow$ l'angle $\nearrow$ (pour x)

$\rightarrow \Rightarrow$ liaison double ou triple : fermeture
des angles.

→ moment dipolaire.
↳ interaction dipole-dipole. } gazeux
 } liquide
 } solide.

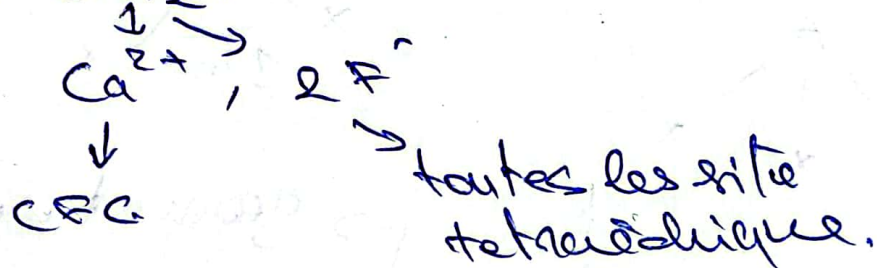
molecule. → due aux forces de London.

$$\text{kg m}^{-3} \xrightarrow[\substack{1/ \\ 1000}]{\quad} \text{g cm}^{-3}$$

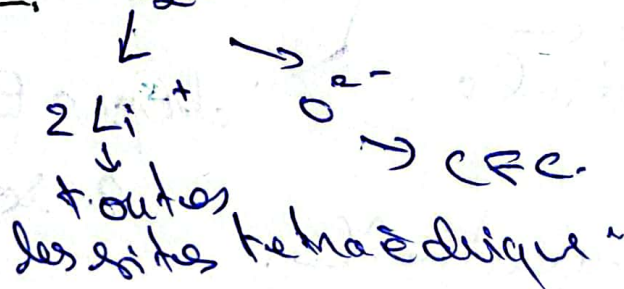
et la plus grande présente
des forces des diploïmes
plus fortes que les molécules
les plus légères.

$\rightarrow \vec{F}_{\text{solide}} \rightarrow \vec{F}_{\text{(liquide)}}$

fluorine: CaF_2 .



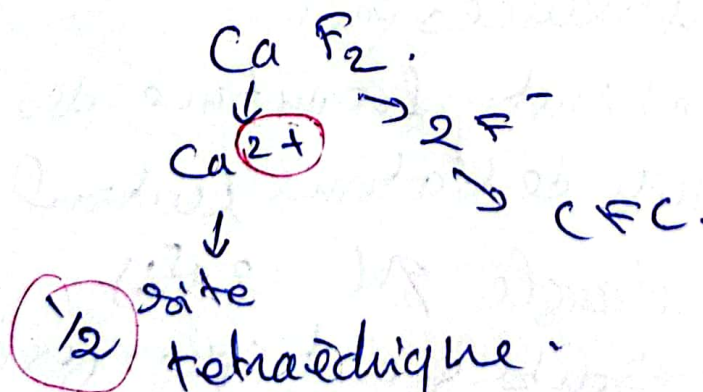
antifluorine: $2\text{I}_2\text{O}$



conscience
↓
selon les site

$$\begin{aligned} T &\rightarrow 4 \\ O_c &\rightarrow 6 \end{aligned}$$

حقوق اد charge
منابع مالی باش
تذکره فی rate



= $n(\text{Au})$ (SS I)

resultat possible
(R site > R cfc.
↳ SSS.

kg.
↑

g
↑

$$\begin{aligned} \text{pm} &= 10^{-12} \text{ m} \\ \text{nm} &= 10^{-9} \text{ m} \\ \mu\text{m} &= 10^{-6} \text{ m} \end{aligned} = 10^{-10} \text{ g}$$

site.
↓

$$p \leq 1.$$

$$p \leq \sqrt{3} - 1.$$

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

$$A \leq 10^{-8} \text{ m}$$

$$A^0 = 10^{-10}$$

Potentiel chimique :

$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + VdP$$

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

Unaire

pour un mélange :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i$$

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

→ enthalpie libre molaire.

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

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \mu_i dn_i$$

Gibbs-Duhem : (pour un mélange)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) dP + \sum \mu_i dn_i$$

$$= -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

= 0 pour un système fermé

OR $G = \sum n_i G_{i,m} = \sum n_i \mu_i$

→ $dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$

(1) = (2) $-SdT + VdP = \sum n_i d\mu_i$

$\mu = H_m - TS_m$

entropie molaire

Variation du potentiel chimique en fct

de T à P cte : $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \right]_{P, n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_{P, n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i} (-S) = -S_{m,i}$

de P à T cte : $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \right]_{T, n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} = V_{m,i}$

volume molaire

Gibbs-Helmholtz :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{P, n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \mu_i \right) \right]_{P, n_i}$$

$$= -\frac{1}{T^2} \mu_i + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\frac{1}{T^2} \mu_i - \frac{1}{T} S_{m,i}$$

OR $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P} = G_{m,i}$

d'où $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{P, n_i} = -\frac{G_{m,i} + TS_{m,i}}{T^2} = -\frac{H_{m,i}}{T^2}$

→ $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{P, n_i} = -\frac{H_{m,i}}{T^2}$

Rq :

→ pour un gaz parfait :

$$V_{m,i} = \frac{RT}{P}$$

→ pour une phase liquide ou solide :

$$V_{m,i} = \frac{\pi}{P}$$

→ pas d'influence de la pression.

la pression influence faiblement sur les phases condensées (liq, solide)

Expression du potentiel : $\mu = \mu^\circ + RT \ln(a_i)$

$a_i = \rightarrow 1$: corps pur - phase condensée. → $\frac{C_i}{C^\circ}$: soluté

→ $\frac{P_i}{P^\circ}$: gaz parfait

→ $\delta_i \frac{P_i}{P^\circ}$: gaz réels.

à corps pur:

$$\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} = V_{m,i}$$

$$\int_{\mu_i^*(T, P^0)}^{\mu_i^*(T, P)} d\mu_i^* = \int_{P^0}^P V_{m,i}^* dP$$

à gaz réel pur:

$$\mu_{i,GR}^*(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$$

à mélange: (pour un corps pur $x_i = 1$).

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \rightarrow \text{fraction molaire}$$

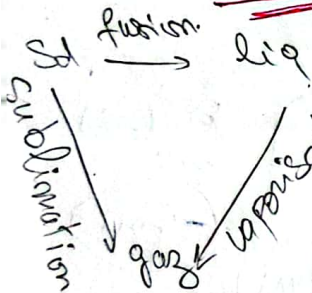
à solution:

$$\mu_{\text{solution}}(T, P) = \mu_{\text{solution}}^0(T, P) + RT \ln\left(\frac{C_{\text{solution}}}{C^0}\right)$$

Relation de Clapeyron:

$$\Delta G = 0 : \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\text{à l'équilibre: } \mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P) \rightarrow d\mu_\alpha(T, P) = d\mu_\beta(T, P)$$



$$\begin{aligned} &\Rightarrow -S_{m,A,\alpha} dT + V_{m,A,\alpha} dP = -S_{m,A,\beta} dT + V_{m,A,\beta} dP \\ &\Rightarrow (S_{m,A,\beta} - S_{m,A,\alpha}) dT = (V_{m,A,\beta} - V_{m,A,\alpha}) dP \\ &\Rightarrow \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_A dT = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_A dP \end{aligned}$$

Dépendance de la température

$$\Delta_{\text{sub}} H^0(A) = \Delta_{\text{fus}} H^0(A) + \Delta_{\text{vap}} H^0(A) \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_A}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_A} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_A}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_A \cdot T}$$

eq de courbe de fusion:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A}{T \Delta_{\text{fus}} V_A}$$

$$\frac{\Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H} (P_{\text{eq}} - P_{\text{atf}}) = \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_{\text{atf}}}\right)$$

$$\frac{T_{\text{eq}}}{T_{\text{atf}}} = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{fus}} V_A}{\Delta_{\text{fus}} H_A} (P_{\text{eq}} - P_{\text{atf}})\right) \approx 1 + \frac{\Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H} (P_{\text{eq}} - P_{\text{atf}})$$

$$\Rightarrow P_{\text{eq}} = P_{\text{atf}} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{\Delta_{\text{fus}} V} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{atf}} \cdot \Delta_{\text{fus}} V} T_{\text{eq}}$$

$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} = \text{final} - \text{initial}$

à gaz parfait: $PV = RT \Rightarrow V_{m,i} = \frac{RT}{P}$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} = V_{m,i} \rightarrow d\mu_i^* = RT \frac{dP}{P}$$

$$\int_{\mu_i^0(T, P^0)}^{\mu_i^*(T, P)} d\mu_i^* = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P}$$

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

à solide ou liquide: phase condensée.

$$\begin{aligned} \mu_i^*(T, P) &= \mu_i^0(T, P^0) + \int_{P^0}^P V_{m,i}^* dP \\ &= \mu_i^0(T, P^0) + V_{m,i}^* (P - P^0) \end{aligned}$$

T en Kelvin

$$27^\circ = 273 K$$

$$\text{ex: } 13^\circ = 13 + 273$$

$$\begin{aligned} \mu_m &= -S_m T + H_m \\ \rightarrow \mu_m &= -S_m dT + V_m dP \end{aligned}$$

$$\Delta V = V_\beta - V_\alpha$$

eq de courbe de sublimation:

approximation:

à gaz parfait ①. $V_i \ll V_g$

$$V_{g,i} = \frac{RT}{P} \rightarrow \Delta_{\text{sub}} V_i \approx V_{g,i}$$

à $\Delta_{\text{sub}} H$ indépendant de T ②

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T \Delta_{\text{sub}} V_i} \approx \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T V_i} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{R T^2} \cdot P$$

$$\int_{P_{\text{atf}}}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{R} \int_{T_{\text{atf}}}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_{\text{atf}}}\right) = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{atf}}} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{V_i}{V_g} \ll 1 \Rightarrow V_i \ll V_g$$

eq de Clausius de vaporisation:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T_{vap} \Delta_{vap} V} = \frac{\Delta_{vap} H}{T \Delta_{vap} V} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2} P$$

$$\int_{P_{ref}}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \int_{T_{ref}}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\ln P = A - \frac{B}{T}$$

$$A: \ln(P_{ref}) + \frac{\Delta_{vap} H}{R T_{ref}}$$

$$B: \frac{\Delta_{vap} H}{R}$$

(Pente) $\frac{dP}{dT}$

T_{eb} : température d'ébullition:
 de vaporisation standard
 → valeur de vaporisation.

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

$$T_{eb} \Rightarrow \ln(P) = A - \frac{B}{T_{eb}}$$

T_{eq} $\rightarrow$ Température de fusion
 Température de sublimation
 Température d'ébullition.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H^0}{T(V_{m,g} - V_{m,liq})}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H^0}{T(V_{m,liq} - V_{m,sol})}$$

T_{ref} : un couple quelconque
 P_{ref} $\rightarrow$ E murel mesur

approximation:

$$V_{liq} \ll V_{g}$$

$$\text{gaz parfait } V_{ig} = \frac{RT}{P}$$

$\Delta_{vap} H$ indépendant de T.

$\Delta L(0)$

$\ln(x)$

n'existe pas

alors transforme

$\ln \ln(1-x)$

$\sim -x$

$$\log_{10}(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)} = \frac{\ln(x)}{2.31}$$

Pente de la courbe: $\alpha = f(T)$.

$$P = \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha\beta} H^{\circ}(A)}{T [V_{m,\beta,A} - V_{m,\alpha,A}]}$$

Volume molaire:

A liquide: $V_{m,liq,A} = \frac{M(A)}{\rho_{A,liq}}$

A solide: $V_{m,sol,A} = \frac{M(A)}{\rho_{A,sol}}$

Signe de pente: $P_{A,sol}$

$V_{m,liq,A} - V_{m,sol,A} < 0$: dte de pente négative.

état standard de

référence: ayant le plus petit entropie molaire.

à l'équilibre

$$\mu_A^{*liq} = \mu_A^{*sol}$$

$$\Rightarrow H_{m,A}^{*liq} - T \times S_{m,A}^{*liq} = H_{m,A}^{*sol} - T \times S_{m,A}^{*sol}$$

$$\Rightarrow \mu_A^{oliq} + RT \ln(x_A) = \mu_A^{sol}$$