

VADE-MECUM DE CHIMIE

Ce document recense un ensemble de connaissances et savoir-faire qui devront être acquis avant chaque colle de chimie. Il faut pouvoir y répondre **sans consulter son cours**.¹

Notations utilisées :

- $\tilde{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$: vecteur qui décrit la composition molaire d'un mélange.
- n_i : quantité de matière (en mol) d'une espèce X_i .
- $\mathcal{G}^*(T, p, n_i)$: grandeur physique \mathcal{G} associée à n_i moles de l'espèce X_i pure.
- $\mathcal{G}(T, p, \tilde{n})$: grandeur physique \mathcal{G} associée à un mélange de composition \tilde{n} .
- $\Delta_r \nu_g = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_{ig}$: stœchiométrie gazeuse, ou somme des coefficients stœchiométriques des espèces gazeuses d'un système ($\bar{\nu}_{ig} = \bar{\nu}_i$ si X_i est gazeux, $\bar{\nu}_{ig} = 0$ sinon).

Introduction

Programme P1

- ▶ Exprimer une différentielle $df(x, y)$ en fonction de dx et dy .
- ▶ Savoir comment distinguer $dF = F_1(x, y) dx + F_2(x, y) dy$ de $\delta G = G_1(x, y) dx + G_2(x, y) dy$.
- ▶ Distinguer la grandeur $\mathcal{G}^*(n_i, T, p)$ d'un système de la même grandeur $\mathcal{G}(\tilde{n}, T, p)$ associée à un mélange.
- ▶ Définir une grandeur molaire $\mathcal{G}_{mi}^*(T, p)$ et une grandeur molaire partielle $\mathcal{G}_{mi}(T, p, \tilde{n})$.
- ▶ Citer l'identité d'Euler liant $\mathcal{G}(T, p, \tilde{n})$ aux grandeurs molaires partielles $\mathcal{G}_{mi}(T, p, \tilde{n})$.
- ▶ Définir un état standard pour un gaz, une phase condensée et un soluté.
- ▶ Exprimer une grandeur standard $\mathcal{G}^0(T)$ dans un mélange en fonction des grandeurs molaires standard $\mathcal{G}_{mi}^0(T)$ de chacun des constituants.
- ▶ Définir une grandeur de réaction $\Delta_r \mathcal{G}$ et de la grandeur standard de réaction $\Delta_r \mathcal{G}^0$.

Effets thermiques d'une transformation

Programme P2

- ▶ Restituer le premier principe de la thermodynamique sous sa forme la plus générale.
- ▶ Démontrer que l'enthalpie d'un mélange idéal s'écrit $H(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T)$.
- ▶ Relier l'enthalpie standard $\Delta_r H^0(T)$ d'une réaction à ses coefficients stœchiométriques et aux enthalpies molaires $H_{mi}^0(T)$ et démontrer cette relation.
- ▶ Démontrer que $\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0$ et en déduire un calcul de $\Delta_r H^0(T)$ à toute température T .
- ▶ Citer l'approximation d'Ellingham.
- ▶ Citer et démontrer la loi de Hess.
- ▶ Définir et identifier un état standard de référence (exceptions comprises).
- ▶ Définir et écrire une réaction de formation.
- ▶ Définir l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0(X_i)$ d'une espèce X_i ; cas où X_i est un état standard de référence (justifier).
- ▶ Savoir calculer une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$ à partir des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0(X_i)$ de chacune des espèces et démontrer cette méthode.
- ▶ Établir et démontrer la relation entre dH , dT et $d\xi$.
- ▶ Définir une chaleur de réaction.
- ▶ Exprimer la chaleur reçue lors d'un changement d'état, en fonction de l'enthalpie standard de changement d'état ou de sa chaleur latente.
- ▶ Donner l'expression de la température finale d'une réaction adiabatique isobare (température de flamme), l'utiliser et la démontrer.
- ▶ Établir que $\Delta_r U^0(T) \simeq \Delta_r H^0(T) - RT \Delta_r \nu_g$.

1. Les semaines mentionnées ici sont celles des cours et non celles des colles.

Applications du deuxième principe

Programme P3

- ▶ Définir la fonction enthalpie libre G .
- ▶ Démontrer qu'à température et pression constantes, l'évolution spontanée d'un système s'accompagne d'une diminution de G ; conséquence pour un équilibre chimique ?
- ▶ Définir un potentiel chimique $\mu_i(T, p, \tilde{n})$.
- ▶ Exprimer $G(T, p, \tilde{n})$ en fonction des potentiels chimiques $\mu_i(T, p, \tilde{n})$.
- ▶ Citer et démontrer l'identité thermodynamique fondamentale.
- ▶ Définir un potentiel chimique standard $\mu_i^0(T)$ et expliquer ce qui distingue $\mu_i^0(T)$ de $\mu_i(T, P_0, \tilde{n})$.
- ▶ Dans un mélange idéal, exprimer $\mu_i(T, p, \tilde{n})$ en fonction de $\mu_i^*(T, p)$ et x_i .
- ▶ Démontrer que d'une manière générale, les particules se transportent spontanément vers la phase où leur potentiel est le plus faible; conséquence pour un équilibre de changement d'état ?
- ▶ Expression générale de $\mu_i(T, p, a_i)$ en fonction de $\mu_i^0(T)$ et de l'activité chimique a_i .
- ▶ Donner l'expression de a_i dans le cas d'un gaz parfait, d'un solvant idéal, d'un corps pur, d'un mélange idéal de liquides et d'un soluté.
- ▶ Établir cette expression dans le cas d'un gaz parfait et dans le cas d'un mélange idéal de liquides.

Enthalpie libre de réaction

Programme P4

- ▶ Définir l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(T, p, \tilde{n})$ et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$.
- ▶ Citer et démontrer les relations de $\Delta_r G(T, p, \tilde{n})$ et $\Delta_r G^0(T)$ en fonction des potentiels chimiques respectifs $\mu_i(T, p, \tilde{n})$ et $\mu_i^0(T)$.
- ▶ Définir le quotient de réaction Q à partir des activités chimiques a_i .
- ▶ Exprimer $\Delta_r G(T, p, \tilde{n})$ en fonction de $\Delta_r G^0(T)$ et Q , puis démontrer cette relation.
- ▶ Citer l'influence du signe de $\Delta_r G$ sur le sens d'une réaction et démontrer cette tendance.
- ▶ Calculer $\Delta_r G^0(T)$ en fonction des enthalpies libres standard de formation des espèces qui interviennent dans la réaction.

Entropie standard de réaction

Programme P5

- ▶ Définir l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0(T)$.
- ▶ Calculer $\Delta_r S^0(T)$ en connaissant les entropies molaires standard $S_{mi}^0(T)$ de chaque espèce.
- ▶ Citer l'approximation d'Ellingham relative à $\Delta_r S^0$.
- ▶ Utiliser l'identité thermodynamique fondamentale pour démontrer que $\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$.
- ▶ Calculer $\Delta_r G^0(T)$ à toute température T , les valeurs de $\Delta_r S_{298}^0$ et de $\Delta_r H_{298}^0$, à 298 K, étant connues.
- ▶ Démontrer la loi précédente.
- ▶ Rapprocher le signe de $\Delta_r S^0$ à la variation de cohésion du système et au signe de $\Delta_r \nu_g$.
- ▶ Démontrer ce dernier rapprochement entre $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r \nu_g$.

Constante d'équilibre

Programme P6

- ▶ Exprimer $K^0(T)$ en fonction de $\Delta_r G^0(T)$ et réciproquement.
- ▶ Citer et démontrer la relation entre $\Delta_r G(T, p, \tilde{n})$, Q et $K^0(T)$.
- ▶ Citer et démontrer la loi d'action de masse.
- ▶ Citer et démontrer la relation de Van't Hoff, dans l'approximation d'Ellingham.
- ▶ Dans l'approximation d'Ellingham, retrouver l'expression de $K^0(T)$, à toute température T , en fonction de $\Delta_r H^0$ et de $K^0(T_0)$.
- ▶ Soient les équations :



de constantes respectives K_1^0 , K_2^0 , K^0 . Retrouver l'expression de K^0 en fonction des deux autres constantes (2 méthodes).

- ▶ Définir une rupture d'équilibre et développer un exemple.

Déplacement d'un équilibre

Programme P7

- ▶ Citer et démontrer (2 méthodes) la loi de Van't Hoff.
- ▶ Citer et démontrer la loi de Le Châtelier.
- ▶ Citer qualitativement l'influence de l'ajout d'une espèce X_j sur le déplacement d'un équilibre.
- ▶ Retrouver cette influence en exprimant $\Delta_r G$ en fonction de $\left. \frac{\partial Q}{\partial n_j} \right|_{T,p,n_{i \neq j}}$.

Courbes intensité-potentiel

Programme P8

- ▶ Localiser les oxydations et réductions sur une courbe intensité-potentiel (I, E) .
- ▶ Définir une anode et une cathode, puis les réductions ou oxydations qui s'y produisent.
- ▶ Représenter le schéma du montage à 3 électrodes permettant l'obtention expérimentale d'une courbe (I, E) .
- ▶ Retrouver la relation entre le courant i qui circule aux électrodes et la vitesse v d'une demi-équation qui s'y déroule.
- ▶ Définir des surtensions anodiques et cathodiques.
- ▶ Distinguer un système lent d'un système rapide.
- ▶ Interpréter l'existence ou l'absence d'un palier de diffusion.
- ▶ Citer les paramètres influençant un palier de diffusion et la nature de cette influence (translation horizontale ou verticale de la courbe (I, E)).
- ▶ Pour un milieu réactionnel donné (par exemple une solution aqueuse équimolaire d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , de potentiel standard $E^0 = 0,77 \text{ V}$), représenter qualitativement la courbe (I, E) .
- ▶ Identifier les espèces électro-inertes (et le "mur du solvant").

Corrosion (1)

Programme P9

- ▶ Définir la corrosion humide.
- ▶ Représenter schématiquement les pôles anodiques et cathodiques de corrosion d'un métal dans l'eau.
- ▶ Savoir construire et interpréter une courbe potentiel-pH, puis y localiser les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation.

Corrosion (2)

Programme P10

- ▶ Définir le potentiel de corrosion (ou potentiel mixte) et le localiser sur un diagramme (I, E) .
- ▶ Justifier à l'aide d'une courbe (I, E) , pourquoi la corrosion d'une électrode de zinc est considérablement accélérée (en milieu acide) lorsqu'elle est reliée à une électrode platine.
- ▶ Illustrer la corrosion différentielle à la jonction de deux métaux différents, en présence d'eau.
- ▶ Illustrer, sur l'exemple de la goutte d'Ewans, la corrosion en milieu oxygéné inhomogène.
- ▶ Citer, illustrer et interpréter les modes de protection contre la corrosion (4 modes).

Potentiels et piles

Programme P11

- ▶ Rappeler la relation entre l'enthalpie libre $\Delta_r G$ d'une réaction redox se déroulant dans une pile et sa force électromotrice e .
- ▶ Démontrer cette relation.
- ▶ Exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ d'une demi-réaction d'un couple redox en fonction du potentiel standard E^0 du couple.
- ▶ Démontrer cette relation.
- ▶ Démontrer la formule de Nernst.
- ▶ Soient les couples redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Fe^{2+}/Fe , Fe^{3+}/Fe de potentiels standard respectifs E_1^0 , E_2^0 , E_3^0 . Exprimer E_3^0 en fonction de E_1^0 et E_2^0 (deux méthodes : la méthode barycentrique et l'application de la loi de Hess).
- ▶ Définir la capacité Q d'une pile.
- ▶ Convertir le coulomb en A.h.
- ▶ Calculer, en A.h, la capacité d'une pile Daniell (rappel : 1 Faraday $\simeq 95\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) :



- ▶ Interpréter, dans un diagramme (I, E) , le fonctionnement d'une pile.
- ▶ Justifier, à l'aide d'un diagramme (I, E) , la chute de tension consécutive au courant i débité.

Électrolyse

Programme P12

- ▶ Montrer qu'une électrolyse provoque une réaction d'enthalpie libre $\Delta_r G > 0$.
- ▶ Montrer qu'une électrolyse se déroule en fournissant du travail au système.
- ▶ Définir, de deux façons, un rendement faradique.
- ▶ Exprimer un rendement faradique en fonction de la masse Δm de métal produite pendant le temps Δt et du courant i requis.
- ▶ Montrer la compatibilité des deux définitions du rendement faradique.
- ▶ Interpréter une électrolyse à partir des courbes (I, E) .
- ▶ Illustrer le fonctionnement d'un accumulateur à l'aide d'une courbe (I, E) .