

# 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**.<sup>1</sup>

## 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  $\Delta_r \nu_g$ .

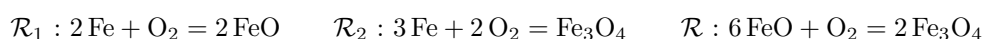
---

## 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  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , 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  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  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  $\Delta m$  de métal produite pendant le temps  $\Delta t$  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  $(I, E)$ .