



Fiche

Résumé de la chimie de CPGE

Filière PSI

proposé sur [Tout pour CPGérer](#)

Table des matières

1	Cinétique	4
I	Définitions des vitesses	4
II	Cinétique d'une réaction à un réactif	5
III	Cinétique d'une réaction à plusieurs réactifs	6
III.1	Dégénérescence de l'ordre	6
III.2	Autres méthodes plus rares	6
IV	Aspects cinétiques et thermodynamiques	7
2	Cinétique en réacteur ouvert	8
I	Présentation des outils	8
I.1	Les différents débits utilisés	8
I.2	Lorsqu'une réaction se produit	9
II	Bilans de matière	9
II.1	Aspect cinétique	9
II.2	Aspect thermodynamique	9
III	Les deux types de réacteur étudiés	10
III.1	Le réacteur parfaitement agité en régime continu	10
III.2	Le réacteur piston	11
III.3	Outils pour les deux réacteurs	11
3	Chimie des solutions	12
I	Dosages	13
II	Acide-base	14
III	Précipitation	14
4	Thermochimie	16
I	Le premier principe de la thermochimie	16
II	Enthalpie libre : deux visions	17
II.1	Potentiel chimique	17
II.2	Enthalpie libre de réaction	17
II.3	Lien entre les deux visions	18
III	Les équilibres chimiques	18
III.1	Calcul de variance	19
III.2	Équilibre et influence sur l'équilibre	19
III.3	Les ruptures d'équilibres	20
5	Oxydo-réduction	22
I	Demi-équation et équation	22
II	Réaction redox	23
III	Diagrammes $E - pH$	24

6	Thermodynamique et cinétique électrochimique	25
I	Thermodynamique des réaction d'oxydo-réduction	25
I.1	Relation de Nernst	25
I.2	Thermodynamique d'une pile	26
II	Cinétique des réactions d'oxydo-réduction	26
II.1	Tracé des courbes courant-potentiel	26
II.2	Pile électrochimiques et électrolyseurs	28
7	Cristallographie	30
I	Définitions	30
II	Mailles classiques	31
II.1	Cubique faces centrées	31
II.2	Cubique centrée	32
II.3	Sites tétraédriques et octaédriques	32

Mode d'emploi

Dans chaque chapitre vous trouverez des encadrés de différentes couleurs :

- Vert pour les rappels de PCSI
- Bleu pour les définitions / notations
- Gris pour le cours
- Rouge pour les méthodes



De l'espace est volontairement placé afin que vous puissiez rajouter vos remarques.



Corrosion

La corrosion fait l'objet spécialement d'un cours/fiche disponible dans l'onglet Cours.

I Définitions des vitesses

Vitesse de réaction, de formation et de disparition

La vitesse volumique (*le terme « volumique » sera implicite par la suite*) est définie comme ceci :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (1.1)$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique (égal au coefficient stœchiométrique si i est un produit et à l'opposé du coefficient stœchiométrique si i est un réactif), et C_i la concentration en composé i .

Exemple : Pour la réaction $A + 2B = 3C$:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt}$$

Moyen mnémotechnique : La vitesse d'une réaction doit toujours être positive si la réaction se fait dans le sens direct. Ici, A est consommé, donc la dérivée de sa concentration est négative, mais la vitesse est bien positive.

Remarque : La vitesse d'une réaction est égale à la vitesse de formation des produits et à la vitesse de disparition des réactifs. Toutes ces définitions de vitesses ne sont pas indépendantes.

Vitesse de formation	$v_{f,i} = \frac{1}{ \nu_i } \frac{dC_i}{dt}$	Positive si composé se forme
Vitesse de disparition	$v_{d,i} = -\frac{1}{ \nu_i } \frac{dC_i}{dt}$	Positive si composé est consommé

Acte élémentaire (PCSI uniquement)

Un acte élémentaire est une réaction qui se fait en une seule étape à l'échelle moléculaire.



Comment savoir qu'une réaction n'est pas un acte élémentaire ?

Si la molécularité (nombre de molécules impliquées dans la réaction) est strictement supérieure à 2, alors la réaction n'est forcément pas un acte élémentaire.

Justification : La rencontre, dans le bon agencement pour réagir, de trois molécules est hautement improbable.

Vitesse d'un acte élémentaire

Énoncé de la loi de Van't Hoff (PCSI uniquement) :

$$v = k \prod_{i, \text{réactifs}} C_i^{\nu_i} \quad (1.2)$$

Par exemple, pour la réaction $A + 2B \xrightarrow{k} \text{produits}$: $v = k[A][B]^2$.

Nomenclature : Pour une loi de vitesse $v = k \prod_i C_i^{\alpha_i}$, on appellera :

- α_i l'ordre partiel par rapport à i
- $\sum_i \alpha_i$ l'ordre global de la réaction
- k la constante de vitesse (dont l'unité dépend de l'ordre global).

Dans l'exemple précédent, l'ordre partiel par rapport à A est 1, l'ordre partiel par rapport à B est 2, et l'ordre global est 3.

En résumé : Pour un acte élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques.

 Ce n'est pas parce que les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques que c'est forcément un acte élémentaire.

II Cinétique d'une réaction à un réactif

Pour toute cette partie, on s'intéressera uniquement à la réaction $A \xrightarrow{k} \text{produits}$.

La vitesse de la réaction s'écrit alors : $v = -\frac{dC}{dt} = kC^\alpha$.

Ordre partiel par rapport à A	0	1	2
Équation différentielle	$\frac{dC}{dt} = -k$	$\frac{dC}{dt} = -kC$	$\frac{dC}{dt} = -kC^2$
Méthode de résolution	Intégration classique	EDL1	Séparation des variables
Concentration en A en fonction du temps	$C(t) = C_0 - kt$	$C(t) = C_0 \exp(-kt)$	$\frac{1}{C(t)} = kt + \frac{1}{C_0}$
Temps de demi-réaction	$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$
Tracé vérifiant l'ordre	C en fonction de t	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ en fonction de t	$\frac{1}{C}$ en fonction de t

TABLEAU 1.1 – Tableau récapitulatif des résultats. **Tous les résultats seront à redémontrer !**

Détermination d'un ordre sans aide (oral Centrale-informatique)

La méthode de vérification / détermination de l'ordre (appelée méthode intégrale), présenté ci-dessus, présuppose que l'on nous donne un indice sur l'ordre. C'est ce qui est fait aux écrits.

Dans les cas où aucun indice ne nous serait donné, on peut utiliser la méthode suivante (appelée méthode différentielle) :

- Supposons avoir N valeurs de $C(t)$.
- Calculer pour les $N - 1$ premiers points la vitesse de la réaction en calculant $(C[i+1] - C[i]) / (t[i+1] - t[i]) * \text{nu}_i$.
- Vu que $v = kC^\alpha \Leftrightarrow \ln(v) = \ln(k) + \alpha \times \ln(C)$, tracer $\ln(v)$ en fonction de $\ln(C)$ et la pente est l'ordre de la réaction.

III Cinétique d'une réaction à plusieurs réactifs

Dans toute cette partie, nous nous intéresserons à une réaction du type $A + B \xrightarrow{k} \text{produits}$. Les résultats restent applicables pour un nombre supérieur de réactifs.

On suppose qu'il existe α, β tels que :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Le problème de la résolution est que nous avons une équation, mais deux inconnues (les ordres partiels α et β). Ainsi, il va falloir faire des simplifications.

III.1 Dégénérescence de l'ordre

Dégénérescence de l'ordre

La méthode la plus utilisée est de mettre un des réactifs en excès. On peut alors considérer sa concentration comme constante et égale à celle introduite initialement. On pose alors une constante de vitesse apparente k_{app} .

Exemple : Si on met A en excès par rapport à B :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \text{ devient } v = k_{\text{app}}[B]^\beta \text{ avec } k_{\text{app}} = k[A]_0^\alpha$$

Trouver l'autre ordre partiel

Avec la méthode de dégénérescence de l'ordre, on ne trouve souvent qu'un seul ordre partiel, or il faut trouver l'autre. Il existe essentiellement deux techniques :

- Mettre l'autre réactif en excès, même si cela n'est souvent pas possible pour diverses raisons.
- Faire varier le k_{app} .

La deuxième technique consiste à faire varier la concentration initiale du réactif en excès, tout en la laissant en excès par rapport à l'autre réactif.

On a alors : $k_{\text{app}} = k[A]_0^\alpha \Leftrightarrow \ln(k_{\text{app}}) = \ln(k) + \alpha \times \ln([A]_0)$. En traçant $\ln(k_{\text{app}})$ en fonction de $\ln([A]_0)$, on obtient α .

III.2 Autres méthodes plus rares

Mêmes concentrations

Une méthode plus rare est d'avoir une relation entre $[A](t)$ et $[B](t)$. On obtient cette relation par un tableau d'avancement.

Utilisation des vitesses initiales

Il se peut que l'on vous donne un tableau avec des vitesses initiales et les concentrations initiales. La méthode est :

- Trouver deux expériences où toutes les concentrations sont égales, sauf une seule.
- Faire le rapport des deux vitesses initiales, en déduire alors l'ordre partiel.

Exemple :

- Expérience 1 : $[A]_{0,1} = 0.1 \text{ mol/L}$; $[B]_{0,1} = 0.1 \text{ mol/L}$, $v_{0,1} = 1 \text{ SI}$
- Expérience 2 : $[A]_{0,2} = 0.1 \text{ mol/L}$; $[B]_{0,2} = 0.2 \text{ mol/L}$, $v_{0,2} = 2 \text{ SI}$

Alors :

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,1}} = \frac{k[A]_{0,2}^\alpha[B]_{0,2}^\beta}{k[A]_{0,1}^\alpha[B]_{0,1}^\beta} = \left(\frac{[B]_{0,2}}{[B]_{0,1}}\right)^\beta \Leftrightarrow 2 = 2^\beta \Leftrightarrow \beta = 1$$

IV Aspects cinétiques et thermodynamiques

Influence de la température

Loi d'Arrhenius :

$$k = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.3)$$

avec

- $\mathcal{A}$ le facteur pré-exponentiel
- E_a l'énergie d'activation de la réaction
- R la constante des gaz parfaits
- T la température

La vitesse d'une réaction augmente avec la température.

 Ne pas confondre cinétique et thermodynamique (vu en spé)

L'influence de la température sur la thermodynamique de la réaction (donc le rendement) est issu de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (1.4)$$

avec $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction.

Utilisation de la loi d'Arrhenius

Il faut faire des rapports entre deux constantes de vitesses : cela permet d'enlever le facteur pré-exponentiel !

Catalyse

La catalyse permet d'accélérer une réaction en faisant plus d'étapes mais nécessitant une plus faible énergie d'activation.

 La catalyse ne joue pas sur les propriétés thermodynamiques d'une réaction (K° , rendement, ...).

Cinétique en réacteur ouvert

I Présentation des outils

I.1 Les différents débits utilisés

Les différents débit utilisés

- le débit molaire : quantité de matière par unité de temps, noté dans la suite F ;
- le débit massique : masse par unité de temps, noté dans la suite Q_m ;
- le débit volumique : volume par unité de temps, noté dans la suite Q .

Relations entre ces différents débits

- $\rho \times Q = Q_m$, avec ρ la masse volumique du fluide ;
- $M \times F = Q_m$, avec M la masse molaire ;
- $C \times Q = F$, avec C la concentration d'une espèce.

On se placera toujours dans le cas où :

- stationnaire :
Le débit massique total d'entrée est égal au débit massique total de sortie.
- les fluides sont des liquides ($\rho = \text{cst}$) : le débit volumique se conserve.

Bilan de matière sur une opération unitaire

Pour une opération unitaire, si on a A , B et C des débits massiques, et w_A , w_B et w_C des fractions massiques en un certain composé.

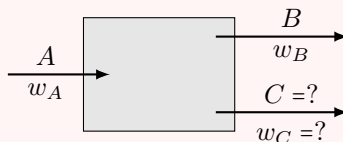


FIGURE 2.1

- Pour déterminer C : conservation du débit massique : $A = B + C$
- Pour déterminer w_C : conservation du débit massique en ce composé : $w_A \times A = w_B \times B + w_C \times C$.

I.2 Lorsqu'une réaction se produit

Écrire un tableau d'avancement

1. Faire un tableau comme habituellement, mais remplacer « état initial » par « entrée » et « équilibre » par « sortie ».
2. Remplir la ligne « entrée » : tous les réactifs ont un débit d'entrée F_i^e , et les produits ont un débit d'entrée nul.
3. Trouver le débit molaire maximal atteignable F_0 :
Cas le plus fréquent : vous avez qu'un seul réactif (noté A), alors $F_0 = F_A^e$
4. Remplir la case « sortie » grâce à la formule : $F_i^s = F_i^e + \nu_i F_0 X_s$, avec X_s le **taux de conversion**.

Exemple sur la réaction : $A \longrightarrow B + \frac{1}{2} C$:

	A	B	$\frac{1}{2} C$
entrée	F_A^e	0	0
sortie	$F_A^e(1 - X_s)$	$F_A^e X_s$	$\frac{1}{2} F_A^e X_s$

II Bilans de matière

II.1 Aspect cinétique

L'idée principale derrière toutes les démonstrations et les équations suivantes est :

$$\text{accumulation} = \text{entrée} - \text{sortie} + \text{réaction}$$

Le programme se limite au cas où il n'y a pas d'accumulation.

II.2 Aspect thermodynamique

Puissance thermique dans le cas d'une réaction

On démontre que :

$$\mathcal{P}_{th} = F_e C_p (T_s - T_e) + F_0 X_s \Delta_r H^\circ = \sum_i F_i^e c_{p,i} (T_s - T_{e,i}) + F_0 X_s \Delta_r H^\circ \quad (2.1)$$

avec

- F_e le débit molaire total en entrée
- F_i^e le débit molaire en entrée de i
- C_p la capacité thermique molaire à pression constante du mélange d'entrée
- $c_{p,i}$ la capacité thermique du réactif i

Moyen mnémotechnique : Il suffit d'adapter le raisonnement que l'on a beaucoup fait en thermochimie :

$$Q = \Delta H_{\text{échauffement}} + \Delta H_{\text{réaction}}$$

mais en divisant par le temps.

III Les deux types de réacteur étudiés

III.1 Le réacteur parfaitement agité en régime continu

Équation fondamentale d'un RPAC

Cette relation est à savoir démontrer (avec un bilan de matière) :

$$Q^e c_A^e = Q^s c_A^s + rV \quad (2.2)$$

avec :

- Q^e et Q^s les débits volumiques d'entrée et de sortie (souvent égaux)
- c_A^e et c_A^s les concentrations d'entrée et de sortie d'un constituant A.
- r la vitesse de la réaction
- V le volume du réacteur



Dans l'expression de la vitesse, les concentrations sont égales à celle de sortie !

Réacteur RPAC adiabatique

1. Réacteur adiabatique : $\mathcal{P}_{th} = 0$; donc l'équation (2.1) devient :

$$T_s = T_e + J \times X_s \quad (2.3)$$

avec $J = -\frac{F_0 \Delta_r H^\circ}{F_e C_p}$. Si la réaction est exothermique, on augmente de température.

2. Bilan de matière dans un RPAC sur le réactif A, l'équation (2.2) devient :

$$Q c_A^s = Q c_A^e - k c_A^s V \Rightarrow Q c_A^e X_s = k c_A^e (1 - X_s) V \Rightarrow X_s = k(1 - X_s) \tau$$

Or, par Arrhenius, la constante de vitesse dépend de la température T : $k(T) = \mathcal{A} \exp(-E_a/RT)$

Ce qui donne :

$$X_s = \frac{\tau k(T_s)}{1 + \tau k(T_s)} \quad (2.4)$$

avec τ le temps de passage.

3. Le point de fonctionnement est défini par le couple (température, taux de conversion) telle que les deux équations (2.3) et (2.4) sont vérifiées.

Pour cela, on fait une résolution graphique : on trace sur un même graphe $X_s(T)$ les deux courbes. Le point de fonctionnement est alors le point à l'**intersection de ces deux courbes**.

Remarque : L'équation (2.3) donne une droite, et l'équation (2.4) a une forme semblable à une arctangente.

III.2 Le réacteur piston

Équation fondamentale d'un RP

A savoir démontrer : Pour un composé i :

$$r = -\frac{Q}{S} \frac{dc_i}{dz} \quad (2.5)$$

avec :

- S la surface du réacteur piston (perpendiculairement au trajet de la matière)
- r la vitesse de la réaction

Il faudra souvent résoudre une EDL1, car r est proportionnel à c_i .

III.3 Outils pour les deux réacteurs

Temps de passage

On définit un temps de passage τ dans un réacteur :

$$\tau = \frac{V}{Q^e} \quad (2.6)$$

avec Q^e le débit volumique total en entrée.

Questions classiques

Deux exercices classiques :

- Calcul du volume d'un réacteur pour atteindre un certain taux de conversion.
- Expression du taux de conversion pour un réacteur.

Méthode :

1. Écrire le bilan de matière.
2. Développer r par les lois de la cinétique
3. Utiliser un tableau d'avancement rapide : *exemple* : $c_A^s = c_A^e (1 - X_s)$.
4. Mélanger un peu tout afin d'obtenir ce que l'on veut.

Comparaison des deux réacteurs

Le réacteur piston est plus efficace que le RPAC.

Explication : Dans un RPAC, lorsque le réactif arrive, une grande partie va directement dans la sortie, donc il faut dimensionner grandement le réacteur, afin que le réactif ait le temps de réagir. De plus, lorsque le réactif arrive, il est immédiatement dilué dans le réacteur, donc il faut plus de temps afin d'obtenir le même taux de conversion.

Ces problèmes ne sont justement pas rencontrés dans le réacteur piston.

Méthode générale

Une méthode générale pour aborder une question de chimie des solutions est :

1. Écrire l'équation de la réaction
2. Expliciter la constante d'équilibre en fonction des données du problème
3. Faire un tableau d'avancement.

Ensuite, si vous souhaitez par exemple trouver l'avancement, deux hypothèses peuvent être faites pour simplifier le calcul.

- Si la constante d'équilibre est grande ($K^\circ > 10^4$), alors on utilise la **méthode de la réaction totale** : On suppose que la réaction est totale.
Alternative : Si vous cherchez la quantité résiduelle en réactif limitant, il faut supposer que la réaction est quasi-totale, et poser $\varepsilon = n_0 - \xi \ll n_0$. Il faut alors réécrire K° en faisant un DL à l'ordre le plus petit.
- Si la constante d'équilibre est petite ($K^\circ < 10^{-4}$), on utilise la **méthode de la réaction peu avancée** : On suppose que $\xi \ll n_0$ et on réalise un DL à l'ordre le plus petit.

Réaction or not réaction ?

Si on vous demande si une réaction se fait ou pas avec les conditions données, comparer Q_r et K° .

- Si $Q_r < K^\circ$ alors la réaction se fait dans le sens direct (des réactifs vers les produits).
- Si $Q_r > K^\circ$ alors la réaction se fait dans le sens indirect (des produits vers les réactifs). Sauf que comme souvent on a pas les produits dans notre solution, il n'y a alors pas de réaction.
- Rappel : on a équilibre lorsque $Q_r = K^\circ$.

En deuxième année, on justifie cette implication par la formule

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad (3.1)$$

I Dosages

Proportions stœchiométriques

Lorsque deux composés A et B sont introduits en proportions stœchiométriques, on a :

$$\frac{n_A}{|\nu_A|} = \frac{n_B}{|\nu_B|} \quad (3.2)$$

avec n la quantité de matière et ν le coefficient stœchiométrique algébrique.

Souvent cette formule s'applique à l'équivalence, mais elle sert dans un cas plus général.

- Soit la réaction $5A + 2B \longrightarrow 3C$: on a A dans notre bécher, et on titre par B : à l'équivalence, on a bien :

$$\frac{n_{A,\text{ini}}}{5} = \frac{n_{B,\text{introduit}}}{2}$$

- Sur la même réaction, on suppose la réaction totale et que A est le réactif limitant, alors on a :

$$\frac{n_{A,\text{ini}}}{5} = \frac{n_{C,\text{final}}}{3}$$

Liste de petites astuces

- Si on a une dilution : C et V changent, mais pas n : afin d'éviter de se perdre, il convient alors de raisonner avec des quantités de matières
- Si on prélève un volume d'une solution : n et V changent, mais pas C : on raisonnera alors avec la concentration.
- En général, il est préférable de raisonner en quantité de matière.

Dosage indirect

Définition : Parfois, il n'est pas possible de doser directement une espèce, on dose une autre espèce qui a un lien avec la quantité initiale.

Soit la réaction $A + B \longrightarrow C$, on cherche à doser A. On ajoute forcément B en excès.

Il y a deux possibilités : soit on dose l'excès de B, soit on dose C.

- Si on dose l'excès de B :
 1. Calculer la quantité dosée de B grâce à l'équivalence de la réaction de dosage : on obtient $n_{B,\text{excès}}$
 2. Calculer la quantité initiale introduite de B : on obtient $n_{B,\text{ini}}$
 3. Calculer la quantité de B qui a réagi avec A grâce à la conservation de la matière : $n_{B,\text{réagi}} = n_{B,\text{ini}} - n_{B,\text{excès}}$
 4. Calculer la quantité de A dosée grâce à l'équivalence de la première réaction : on obtient n_A
 5. En déduire la grandeur recherchée.
- Si l'on dose C :
 1. Calculer la quantité dosée de C grâce à l'équivalence de la réaction de dosage : on obtient n_C
 2. Calculer la quantité de A dosée grâce à l'équivalence de la première réaction : on obtient n_A
 3. En déduire la grandeur recherchée.

II Acide-base

Formules

Expression du pH :

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (3.3)$$

Expression du K_a : constante d'équilibre de la réaction $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^\circ} \quad (3.4)$$

Formule de Henderson : se calcule à partir de l'expression du K_a

$$\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) \quad (3.5)$$

Saut de pH et dosage simultané

- Pour qu'un saut de pH soit visible en pH-métrie, il faut que la différence de pK_a entre le titrant et le titré soit supérieure à 4.
- Deux espèces sont dosées simultanément si elles ont une différence de pK_a inférieure à 4. Sinon, on aura bien deux sauts de pH .

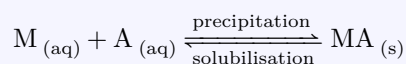


Si on a 3 acidités à $pK_a = 1$, $pK_a = 3$ et $pK_a = 6$, alors 1 et 3 se sont en même temps, de même que 3 et 6, donc 1 et 6 se font aussi en même temps, même si leur écart est plus grand que 4.

Remarque : Un acide fort est sous forme de H^+ dans l'eau, donc on considérera qu'il a un pK_a de 0.

III Précipitation

Vocabulaire

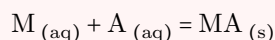


La constante K_s est la constante d'équilibre pour la réaction de solubilisation !

Remarque : La solubilisation d'un solide est aussi appelée dissolution du solide.

pH de début/fin de précipitation

Considérons l'équation



avec M le cation métallique en solution, A une espèce possédant des propriétés acide-base (c'est souvent HO^- , mais pas forcément) et MA le solide formé.

On cherche tout d'abord le pH de début de précipitation d'une solution avec une concentration en M de C_0 .

1. Pour le début de la précipitation, on a formé un infime petit grain de solide, donc on peut dire que $[M] = C_0$.
2. En utilisant le K_s , on a accès à la concentration en A.
3. Relier la concentration en A à la concentration en H_3O^+ par les formules de K_a et/ou K_e .
4. Appliquer $pH = -\log([H_3O^+])$ pour obtenir le pH.

Pour le pH de fin de précipitation, il n'y a pas de définition exacte, mais souvent ce sera la pH pour lequel 99 % de M est transformé en solide MA. On utilise la même méthode que précédemment, mais avec $[M] = C_0/100$.

Calcul de solubilité

Méthode générale pour calculer la solubilité peu importe le milieu (eau pure, milieu complexant, etc ...) :

1. Écrire la réaction de dissolution du solide.
2. Calculer sa constante d'équilibre.
3. Faire un tableau d'avancement et poser s l'avancement volumique de la réaction.
4. Remplacer les concentrations dans la constante d'équilibre de la réaction.
5. Extraire s et le calculer.

Rappel des influences :

- Plus le K_s est grand, plus le sel est soluble dans l'eau.
- Si on a déjà des ions A dans la solution, alors la solubilité de MA diminue : c'est l'**effet d'ion commun**.
- Si on est en milieu complexant, c'est-à-dire que M peut former un complexe ML, alors la solubilité est augmentée : **la solubilité augmente en milieu complexant**.

I Le premier principe de la thermochimie

Etat standard de référence

Définition : C'est, sous P° et T K, la phase thermodynamiquement stable de cet élément.

Question : Justifier que $\Delta_f H^\circ(\dots) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponse :  ... est l'état standard de référence de l'élément ..., donc son enthalpie standard de formation est nulle.

Calculer une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

Plupart des cas : Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad (4.1)$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i et $\Delta_f H_i^\circ$ est l'enthalpie standard de formation de i .

Cas rare : Si on a pas toutes les enthalpies standard de formation, mais on a des données de dissociation de liaison et autres, on peut alors utiliser un cycle thermodynamique pour effectuer le calcul.

On écrit un chemin fictif, avec lequel on a les données à chaque fois, afin de passer des réactifs aux produits. Finalement, ce que l'on cherche sera égal à la somme des enthalpies associées à toutes ces réactions.

Signe de l'enthalpie standard de réaction

Via un premier principe en isobare (sans échauffement) : $Q_p = \Delta H = \Delta_r H^\circ \times \xi$.

Signe de $\Delta_r H^\circ$	Influence sur l'extérieur	Type de réaction
Positif (> 0)	$Q_p > 0$: la réaction consomme l'énergie fournie par l'extérieur (T diminue)	endothermique
Négatif (< 0)	$Q_p < 0$: la réaction cède de l'énergie fournie à l'extérieur (T augmente)	exothermique

Approximation d'Ellingham

Approximation d'Ellingham : On considère que toutes les enthalpies standard de réaction (et de formation) sont indépendantes de la température. *Ceci vaut aussi pour les entropies standard de réaction.*

Calcul d'une température de flamme

1. Écrire la réaction et faire un tableau d'avancement. *La réaction sera quasiment systématiquement totale (car combustion).*
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.
3. On décompose $\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}}$. C'est comme si on faisait d'abord la réaction puis que l'on réchauffait les produits formés.
4. $\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_r H^\circ \times \xi$ ($\xi = n_{\text{limitant}}$ si réaction totale).
5. $\Delta H_{\text{échauffement}} = \sum_i n_i c_{p,i}^\circ \Delta T$ (dans son cas le plus simple)
Attention aux changements d'état et aux composés qui n'interviennent pas dans la réaction mais qu'il faut quand même réchauffer (le plus souvent le diazote).
6.  Par le premier principe en isobare et vu que la transformation est adiabatique (combustion rapide dans l'air) : $\Delta H = Q_p = 0$.
 En déduire T_f .

II Enthalpie libre : deux visions

L'enthalpie libre G est définie selon la relation suivante :

$$G = H - TS \quad (4.2)$$

II.1 Potentiel chimique

Une première vision possible est que G dépende de T , P et des quantités de matière n_i .

Formulaire 1

Définition du potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (4.3)$$

Expression du potentiel chimique (formule générale) :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad (4.4)$$

II.2 Enthalpie libre de réaction

Une autre vision est que G dépende de T , P et de l'avancement ξ .

Formulaire 2

Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (4.5)$$

avec : (loi de Hess)

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ \quad (4.6)$$

Calcul de la constante d'équilibre K° :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \quad (4.7)$$

Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ (calcul) :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad (4.8)$$

Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ (sens) :

$$\Delta_r G d\xi = -T \delta S_{\text{créé}} \leq 0 \quad (4.9)$$

Interprétation du signe de l'entropie standard de réaction

- Si $\Delta_r S^\circ > 0$ alors le désordre augmente, donc sûrement le nombre de moles de gaz.
- Si $\Delta_r S^\circ < 0$ alors le désordre diminue, donc sûrement le nombre de moles de gaz.

Réaction dans le sens direct ou indirect

Via l'équation (4.9), on déduit :

Signe de $\Delta_r G$	Sens de la réaction
Négatif (< 0)	sens direct : réactifs $\longrightarrow$ produits
Positif (> 0)	sens indirect : réactifs $\longleftarrow$ produits
Nul ($= 0$)	équilibre

II.3 Lien entre les deux visions**Formulaire 3 (un peu moins utile)**

Lien entre enthalpie libre de réaction et potentiel chimique :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (4.10)$$

dans les conditions standards :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (4.11)$$

III Les équilibres chimiques

Pour aborder un sujet de thermodynamique, il faut faire un tableau d'avancement ! De plus, il faut rajouter une colonne « total gaz » à droite de votre tableau d'avancement.

III.1 Calcul de variance

Intensive ou extensive

Variable extensive : Leur valeur est proportionnelle à la taille du système défini par sa masse, son volume, sa quantité de matière, ... (ex : U , H , V , ...)

Variable intensive : Leur valeur est indépendante de la taille du système. (ex : P , T , ...)

Variance

Définition : La variance est le nombre nécessaire et suffisant de **variables intensives indépendantes** dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour atteindre l'équilibre.

Calcul de la variance :

- X est le nombre de variables intensives qui décrivent le système à l'équilibre : P , T et x_i la fraction molaire de chaque constituant physico-chimique B_i ;
- Y est le nombre de relations indépendantes entre les X variables intensives ;
- on définit alors la variance V comme $V = X - Y$

Quelles sont les relations dans Y ? (du plus fréquent au plus rare)

- Équilibre dans le système (réaction ou constituant à l'équilibre entre deux phases) : $K^\circ = \dots$ (en fonction des x_i)
- Nombre de phases : $\sum_i x_i = 1$ dans une phase.



C'est rarement précisé, mais chaque solide possède sa propre phase s'ils sont non miscibles.

Simplification : Calcul qui marche assez souvent :

- X est le nombre de constituant + 2 (P et T) ;
- Y est le nombre d'équilibres du système + le nombre de phases

III.2 Équilibre et influence sur l'équilibre

Trouver le rendement d'une réaction

Définition du rendement : Quantité produite avec l'avancement sur la quantité maximale possible (comme si la réaction était totale). Souvent du type ξ/n .

Ensuite, il faut remplacer l'avancement ξ par le rendement ρ

Finalement, il faut remplacer ces quantités de matières dans l'expression de la constante d'équilibre, en utilisant la plupart du temps la loi de Dalton qui nous dit que $P_i = x_i P_{tot} = \frac{n_i}{n_{tot,gaz}} P_{tot}$ (d'où l'utilité de la colonne « total gaz »), et isoler le rendement ρ .

Influence de la température

Question : Commenter les choix industriels de température. OU. La réaction est-elle favorisée à basse ou à haute pression ?

Énoncé de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (4.12)$$

 Ne pas oublier le carré. Il se retrouve par homogénéité.

Rédaction influence de la température

$\Delta_r H^\circ < 0$ alors, par la loi de Van't Hoff $\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$. Ainsi, une augmentation de température diminuera K° . Ainsi, la réaction est favorisée à basse température (resp. haute température pour une réaction endothermique).

Si la réaction est exothermique, c'est favorisée à basse température, et que l'on travaille à haute température, c'est pour des raisons cinétiques (cf loi d'Arrhenius).

Influence de la pression ou de l'ajout d'un gaz inerte

Question : Quelle est l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur cet équilibre ?

Rédaction influence de la pression

On part d'une situation d'équilibre donc $K^\circ = Q_r$.

On a $Q_r = \dots$ (avec P au dénominateur ou au numérateur).

Ainsi, si P augmente à T fixée alors : $K^\circ(T) = \text{cte}$ et Q_r augmente ou diminue. Alors $Q_r < \text{ou} > K^\circ(T)$, donc, vu que $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$, on a $\Delta_r G < \text{ou} > 0$ donc la réaction se fait dans le sens (in)direct (car $\Delta_r G \times d\xi \leq 0$).

Tip : Il est possible de vérifier votre raisonnement via la loi de Le Châtelier : Si P augmente, alors on va dans le sens d'une diminution du nombre de gaz.

 Ne pas utiliser directement cette loi, il faudra toujours la démontrer avec la rédaction ci-dessus !

Remarque : En utilisant la loi de Van't Hoff, et la rédaction suivante, on obtient la réponse à la question *Quelle est l'influence d'une augmentation de température, à pression constante, sur cet équilibre ?*. Q_r est inchangé, mais K° change.

III.3 Les ruptures d'équilibres

Il y a rupture d'équilibre si on ne peut pas atteindre l'équilibre par manque de réactif. Pour cela, il faut forcément un équilibre hétérogène !

Les exemples les plus communs :



Rupture d'équilibre

Question : Déterminer la composition finale du système si $n = \dots$ ou si $n = \dots$. Indiquer si l'état final est un état d'équilibre ou non.

Méthode :

1. Faire un tableau d'avancement.
2. Calculer, à partir du tableau d'avancement, l'avancement maximal ξ_{max} possible pour cette réaction.
3. Calculer l'avancement ξ_{eq} qui permet d'atteindre l'équilibre.
4. Deux cas :
 - si $\xi_{eq} > \xi_{max}$, on a rupture d'équilibre. Ainsi, on peut calculer les quantités de matières finales en remplaçant l'avancement ξ par ξ_{max} . On peut alors calculer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ qui sera non nulle (hors d'équilibre).
 - si $\xi_{eq} < \xi_{max}$, on atteint l'équilibre. Tout découle immédiatement en remplaçant ξ par ξ_{eq} .

I Demi-équation et équation

Établir une demi-équation redox : méthode Ohé

1. Ajuster les éléments autres que O et H
2. Ajuster le nombre d'atome d'**O**xygène en ajoutant de l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
3. Ajuster le nombre d'atomes d'**H**ydrogène avec des protons $\text{H}^+_{(aq)}$
4. Ajuster les charges avec des **E**lectrons.

L'espèce du côté des électrons est l'oxydant, l'autre est le réducteur.

En milieu basique :

1. Écrire la demi-équation en milieu acide (méthode précédente)
2. Ajouter de part et d'autre le même nombre de HO^- qu'il y a de H^+ . Il faut utiliser que $\text{H}^+ + \text{HO}^-$ forme de l'eau.

Déterminer un nombre d'oxydation

Méthode générale :

1. Dessiner le schéma de Lewis de la molécule.
2. Casser toutes les liaisons où l'atome le plus électronégatif garde les deux électrons de la liaison. Si les deux mêmes atomes sont liés, alors chacun garde un électron.
3. Le nombre d'oxydation est alors la charge de l'atome.

Astuce : Utiliser la formule :

$$\sum_{\text{atomes}} \nu_i \times \text{n.o}(i) = q \quad (5.1)$$

où ν_i est le nombre de cet atome dans la molécule, $\text{n.o}(i)$ est le nombre d'oxydation de cet atome, et q est la charge totale de la molécule.

On utilise aussi quelques généralités :

- L'atome d'hydrogène est *très souvent* $+I$.
- L'atome d'oxygène est *très souvent* $-II$.

Ainsi, dans MnO_4^- : $\text{n.o}(\text{Mn}) + 4 \cdot \text{n.o}(\text{O}) = -I \Leftrightarrow \text{n.o}(\text{Mn}) = +VII$.

Écrire une réaction entre un oxydant et un réducteur

1. Écrire les deux demi-équations.
2. Faire une combinaison linéaire de ces deux réactions afin d'éliminer les électrons.
3. Éventuellement passer en milieu basique.



L'erreur souvent faite est d'essayer d'écrire directement la réaction, mais c'est souvent très compliqué à ajuster.

II Réaction redox**Relation de Nernst**

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\prod_{i \neq e^-} a_i^{\nu_i} \right) \quad (5.2)$$

en écrivant dans le sens de l'oxydation (Red donne Ox)

Simplification :

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT \ln(10)}{n\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]}{[\text{Red}]} \right) \quad (5.3)$$

On pose $\varepsilon = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} = 0.059 \text{ V} \simeq 0.06 \text{ V}$ à 25°C.



Il faut appliquer cette relation uniquement sur la demi-équation en milieu acide (car on vous donne E° à pH = 0).

Déterminer la constante d'équilibre d'une réaction redox

Approche qualitative : La règle du gamma nous permet de conclure rapidement sur si une réaction redox est favorisée ou non.

Approche quantitative :

1. Écrire les deux demi-équations redox.
2. Écrire la réaction redox par combinaison des deux demi-équations et écrire K° de cette réaction.
3. Écrire les deux relations de Nernst sur chacun des couples.
4.  « Par égalité des potentiels, $E_1 = E_2$. »
5. Rassembler les log du même côté, et les E° de l'autre. Faire apparaître et isoler K° .

En deuxième année, une méthode un peu plus rapide sera vue (combinaison des $\Delta_r G^\circ$).

III Diagrammes $E - \text{pH}$

Attribution des domaines

 La rédaction est la suivante :

Espèce	...	...
Nombre d'oxydation	...	...
Attribution	...	...

- On justifiera (en-dessous du tableau) les nombres d'oxydation non triviaux en faisant le calcul.
- On justifiera les réactions A/B (surtout celles non-triviales) en écrivant les réactions.

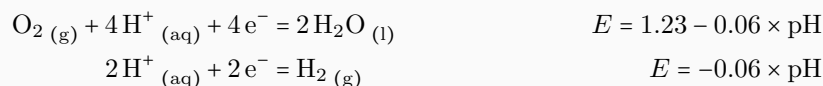
Dans un diagramme $E - \text{pH}$:

- Le nombre d'oxydation augmente avec le potentiel.
- Acides aux pH faibles et bases aux pH élevés.

Réaction or not réaction

Il y a réaction entre deux espèces si leurs domaines dans le diagramme $E - \text{pH}$ sont disjoints.

Stabilité dans l'eau : Les deux couples de l'eau sont :



Tout ce qui est en dehors d'entre ces deux droites n'est pas stable dans l'eau.

Dismutation et médiamutation

- Dismutation : Réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle une espèce redox réagit avec elle-même pour conduire à ses deux espèces conjuguées.
- Médiamutation : Réaction inverse de la dismutation.

L'exemple le plus fréquent est celui du diiode : pour un pH au-delà du point A, le diiode se dismute en ions iodure I^- et iodates IO_3^- .

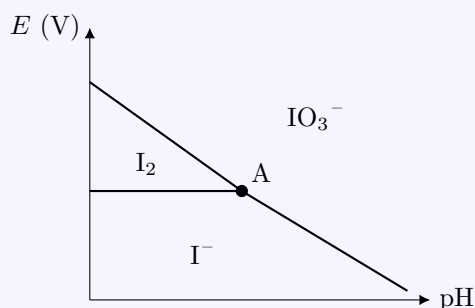


FIGURE 5.1 – Diagramme $E - \text{pH}$ de l'iode

Thermodynamique et cinétique électrochimique

I Thermodynamique des réaction d'oxydo-réduction

I.1 Relation de Nernst

Relation de Nernst

Dans le cas d'une réaction $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$, on écrit :

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT \ln(10)}{n\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad (6.1)$$

A adapter s'il y a des ions H^+ qui interviennent.

On pose souvent : $\varepsilon = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \simeq 0.06 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$.

Enthalpie libre électrochimique

Pour une demi-équation $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$:

$$\Delta_r G^\circ = n\mathcal{F}E^\circ(\text{Ox/Red}) \quad (6.2)$$

 Souvent les demi-équations sont écrites dans le sens $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$, il faut alors écrire $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ(\text{Ox/Red})$

Utilité de cette formule

On peut calculer n'importe quelle donnée, comme un potentiel standard inconnu ou une constante de réaction. Par exemple, si on a :

$$\text{réaction 1} = \text{réaction 2} - \text{réaction 3}$$

alors on aura

$$\Delta_r G^\circ_{\text{réaction 1}} = \Delta_r G^\circ_{\text{réaction 2}} - \Delta_r G^\circ_{\text{réaction 3}}$$

Cela fonctionne avec n'importe quelle combinaison linéaire de réactions.

Rappel : pour une réaction sans électrons on a $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$.

I.2 Thermodynamique d'une pile

Tension à vide et enthalpie libre

On montre que :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e \quad (6.3)$$

avec e la mesure de la tension de la pile ($e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$).

Dans les conditions standards, on a :

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ \quad (6.4)$$

avec e° la tension à vide de la pile.

II Cinétique des réactions d'oxydo-réduction

II.1 Tracé des courbes courant-potentiel

Convention

L'intensité anodique, liée à une réaction d'oxydation, sera prise comme positive et l'intensité cathodique, liée à une réaction de réduction, sera prise comme négative.

Montage à trois électrodes

Le montage à trois électrodes contient :

- Une électrode de référence, dont le potentiel est connu,
- Une électrode de travail dont on mesure la différence de potentiel avec l'électrode de référence,
- Une contre-électrode ou électrode auxiliaire qui permet de fermer le circuit pour que le courant puisse circuler, sans traverser l'électrode de référence.

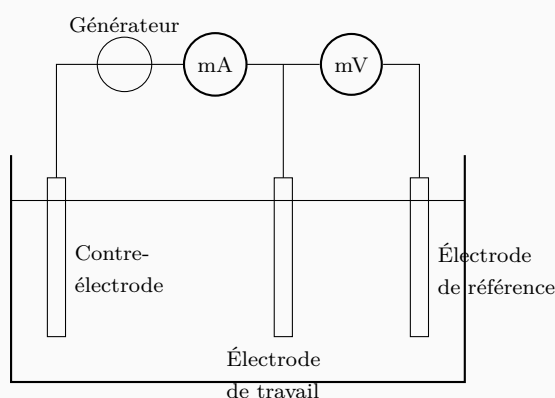


FIGURE 6.1 – Montage à trois électrodes pour le tracé de courbes $i - E$

Un montage à deux électrodes comme en potentiométrie n'est pas possible, car il ne faut pas faire passer de courant dans l'électrode de référence, sinon son potentiel change, donc le « zéro » change tout le temps, ce qui n'est pas souhaitable.

Système rapide ou lent

Un système (couple oxydant-réducteur / électrode) est

- rapide si pour $E \neq E_{eq}$, $i \neq 0$.
- lent sinon. Il existe un surpotentiel à ajouter afin que l'intensité devienne non nul.

avec E_{eq} le potentiel d'équilibre (= de Nernst).

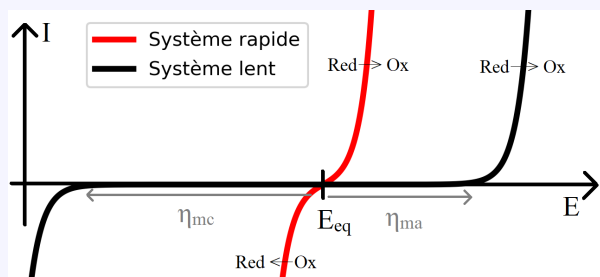


FIGURE 6.2 – Courbes intensité-potential d'un couple rapide et d'un couple lent

Ici η_{ma} et η_{mc} sont respectivement les surpotentiels minimaux anodiques et cathodiques, mais souvent par souci de simplicité elles ne seront marquée que η_a et η_c .

Remarque : les surpotentiels anodiques sont toujours positifs et les surpotentiels cathodiques sont toujours négatifs.

Comment tracer une courbe $i - E$?

1. Identifier toutes les espèces électroactives, sans oublier le solvant et le métal constituant l'électrode ;
2. Faire l'inventaire de toutes les réactions anodiques puis cathodiques :

Pour chaque couple :

- Rechercher les informations thermodynamiques (E° , concentrations) puis les informations cinétiques (η_a ou η_c).
- Appliquer la loi de Nernst pour chaque couple.

Remarque : Si vous n'avez pas d'informations sur les concentrations, prenez simplement les potentiels standards.

- Le moment où la courbe commencera à décoller est $E_{Nernst} + \eta_a$ ou η_c

3. Tracer les vagues correspondantes :

- Si solvant ou matériau de l'électrode : exponentielle
- Si soluté : présence d'un palier de diffusion, en faisant attention à leur hauteur ;

4. Faire la somme de toutes les courbes.

II.2 Pile électrochimiques et électrolyseurs

II.2.a Approche théorique

Courbes $i - E$ d'une pile et d'un électrolyseur

Pour une pile :

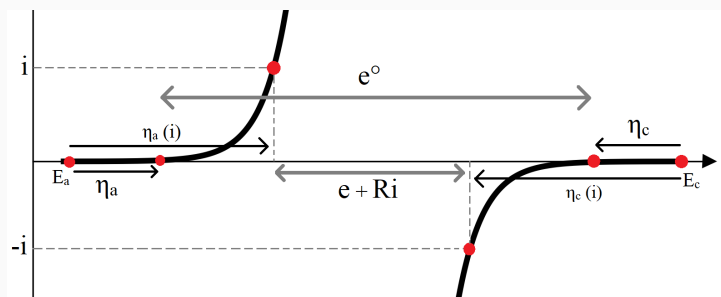


FIGURE 6.3 – Courbe intensité-potential pour une pile

Pour un électrolyseur :

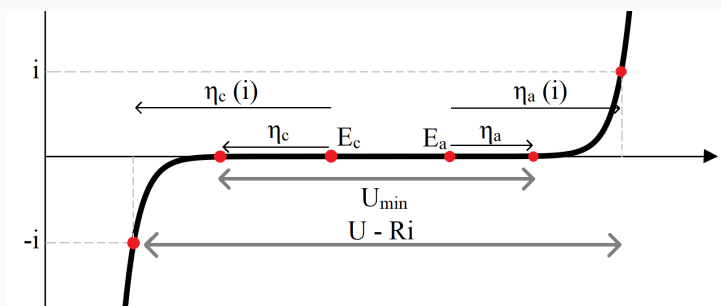


FIGURE 6.4 – Courbe intensité-potential pour un électrolyseur

Avec E_a le potentiel de Nernst de l'anode, E_c celui de la cathode, η_a le surpotentiel minimal anodique, η_c le surpotentiel minimal cathodique, $\eta_a(i)$ le surpotentiel anodique nécessaire pour avoir un courant i qui circule (de même pour $\eta_c(i)$).

Comparaison des deux procédés

	Pile	Électrolyseur
Type de réaction	Spontanée : suit la règle du gamma	Non spontanée
Énergie	La pile fournit de l'énergie à l'extérieur	C'est nous qui apportons l'énergie pour faire la réaction
Tension à vide	$e^\circ = E_c - E_a + \eta_c - \eta_a$	$U_{\min} = E_a - E_c + \eta_a - \eta_c$
Tension en fonctionnement	$e = E_c - E_a + \eta_c(i) - \eta_a(i) - Ri$	$U = E_a - E_c + \eta_a(i) - \eta_c(i) + Ri$
Retenir facilement ces formules	Tout tendra à diminuer la tension finalement récupérée	Tout vous poussera à apporter encore plus d'énergie (de tension)

TABLEAU 6.1 – Comparaison pile et électrolyseur

II.2.b Rendement faradique et masse de combustible

Rendement faradique

$$\rho_F = \frac{\text{intensité servant à l'obtention du produit}}{\text{intensité totale}} = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{totale}}} \quad (6.5)$$

Visualisation sur les courbes $i - E$:

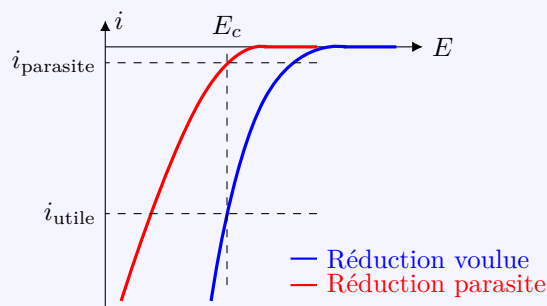


FIGURE 6.5 – Courbe intensité-potentiel illustrant le rendement faradique

Ici, on a $\rho_F = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{utile}} + i_{\text{parasite}}}$

Calculer une masse de réactif consommé ou de produit déposé

On utilise deux expressions de la charge totale

$$i \times \Delta t = Q = n_e \mathcal{F} = n_{ech} n_{\text{réactif}} \mathcal{F} = \frac{n_{ech} m \mathcal{F}}{M_{\text{réactif}}}$$

avec :

- i est l'intensité utile (donc souvent l'intensité totale, sauf si le rendement faradique est inférieur à 100 %)
- Δt est le temps
- n_e est la quantité de matière d'électrons qui ont réagi
- n_{ech} est le nombre d'électrons échangés dans l'équation $\text{Ox} + n_{ech} e^- = \text{Red}$
- $M_{\text{réactif}}$ est la masse molaire du réactif.

Il faut comprendre l'idée de cette méthode, afin de pouvoir l'adapter à chaque exercice.

I Définitions

Population et coordinence

Population : La population d'une maille est le nombre d'entités (atomes, molécules ou ions) par maille. On la note $\mathcal{P}$.

On la calcule en additionnant toutes les contributions des entités. On calcule la contribution d'une entité par 1/nombre de mailles auxquelles appartient l'entité.

Emplacement	Sommet du cube	Centre d'une face	Centre du cube	Milieu d'une arête
Contribution	1/8	1/2	1	1/4

TABLEAU 7.1 – Population en fonction de l'emplacement dans une maille cubique

Coordinence : La coordinence d'un atome est le nombre de ses plus proches voisins. (Sous-entendu, « voisins peu importe leur nature » lorsque l'édifice est polyatomique.)

Compacité

La compacité $\mathcal{C}$ d'un solide cristallisé est la fraction de volume occupée par la matière en considérant les entités comme des sphères dures :

$$\mathcal{C} = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}} \quad (7.1)$$

Dans le cas d'une maille cubique, cela revient à :

$$\mathcal{C} = \frac{\mathcal{P} \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} \quad (7.2)$$

Si $\mathcal{C} \simeq 0.74$, alors l'empilement est dit compact : c'est le cas des mailles cubique faces centrées et hexagonal compact.

Masse volumique

On calcule la masse volumique d'une maille pour obtenir la masse volumique du cristal.

$$\rho = \frac{\sum_i \mathcal{P}_i M_i}{\mathcal{N}_A V} \quad (7.3)$$

avec :

- i les différentes entités du cristal
- $\mathcal{P}_i$ leur population
- M_i leur masse molaire
- $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro
- V le volume de la maille.



Attention aux unités !



La démonstration n'est pas à refaire, vous pouvez citer directement la formule.

II Mailles classiques

II.1 Cubique faces centrées

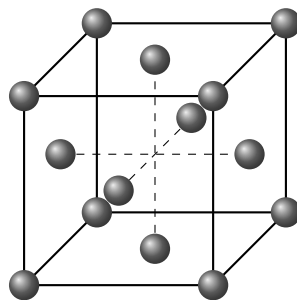


FIGURE 7.1 – Structure cubique faces centrées

- *Description* : Les entités sont positionnées sur les sommets et au centre de chaque face du cube.
- *Population* : 8 entités aux sommets comptant pour $1/8$ et 6 entités aux centres des faces comptant pour $1/2$: $\mathcal{P} = 4$.
- *Coordinance* : Elle est de 12.

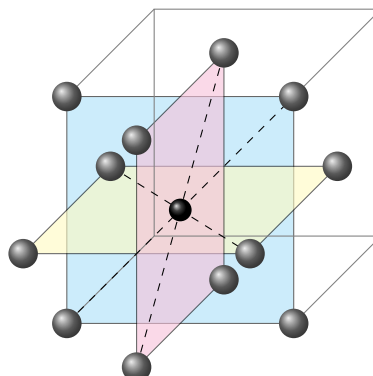


FIGURE 7.2 – Visualisation de la coordinance de l'atome au centre de la face du devant : les trois fois 4 voisins sont tous à la même distance.

- Condition de contact sur la diagonale d'une face : $a\sqrt{2} = 4R$
- Compacité : $\mathcal{C} = 0.74$: c'est une maille compacte.

II.2 Cubique centrée

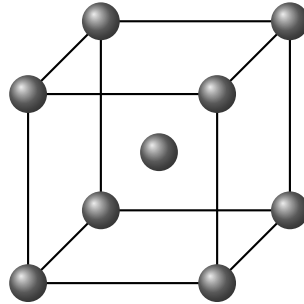


FIGURE 7.3 – Structure cubique centrée

- *Description* : Les entités sont positionnées sur les sommets et au centre du cube.
- *Population* : 8 entités aux sommets comptant pour $1/8$ et 1 entité au centre du cube comptant pour 1 : $\mathcal{P} = 2$.
- *Coordinance* : Elle est de 8. On prend l'atome central pour compter.
- Condition de contact sur la diagonale du cube : $a\sqrt{3} = 4R$
- Compacité : $\mathcal{C} = 0.68$: c'est une maille non compacte.

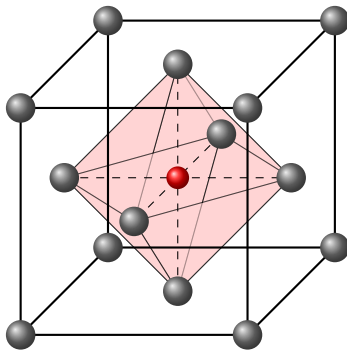
II.3 Sites tétraédriques et octaédriques

Sites octaédriques et tétraédriques des mailles classiques

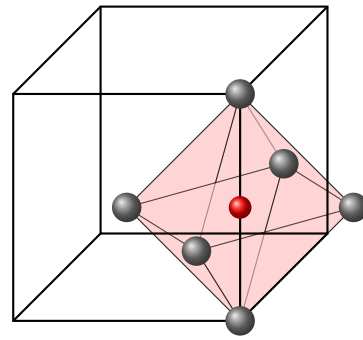
Type de site	octaédrique	tétraédrique
CFC : emplacement	centre du cube et milieu des arêtes	centre des cubes d'arêtes $a/2$ coupant le cube en 8
CFC : population	$\mathcal{P}_O = 1 + 12 \times 1/4 = 4$	$\mathcal{P}_T = 8 \times 1 = 8$
CFC : rayon des sites	Contact sur une arête : $a = 2R + 2R_O$	Contact sur le quart de diagonale du cube : $\frac{a\sqrt{3}}{4} = R + R_T$
CC : emplacement	centre des faces et milieu des arêtes	situés aux $1/4$ et $3/4$ des médiatrices des arêtes
CC : population	$\mathcal{P}_O = 6 \times 1/2 + 12 \times 1/4 = 6$	$\mathcal{P}_T = 6 \times 4 \times 1/2 = 12$

TABLEAU 7.2 – Emplacement des sites octaédriques et tétraédriques dans deux mailles classiques ⁽¹⁾

(1). Les sites interstitiels de la maille cubique centrée (CC) sont hors-programme mais tombent un peu quand même.



(a) Octaèdre de coordination du site octaédrique au centre du cube



(b) Octaèdre de coordination d'un site octaédrique au milieu d'une arête

FIGURE 7.4 – Sites octaédriques (en rouge) cubique faces centrées

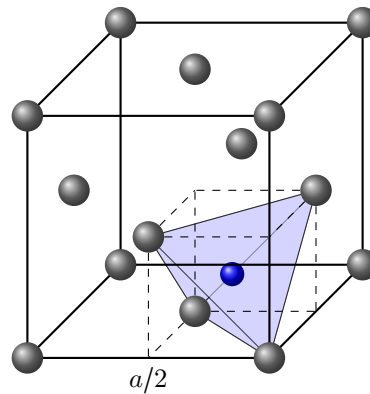


FIGURE 7.5 – Sites tétraédriques (en bleu) cubique faces centrées

Insertion ou substitution ?

Alliage d'insertion : Possible si l'atome entrant a un rayon plus petit que l'un des sites vacants (octaédrique ou tétraédrique).

Remarque : Si une maille est compacte, elle a très peu de chances de faire un alliage d'insertion.

Alliage de substitution : Possible si l'atome entrant a un rayon similaire à l'atome déjà présent.



Bien justifier les deux possibilités. Ne pas faire qu'un seul cas et conclure.