



PIERRE DUHEM (1861–1916)

44.1 Grandeurs molaires partielles

44.1.1 Variables de Gibbs

Système polyphasé

Nous étudierons dans la suite un système thermodynamique formé de plusieurs *phases* ; rappelons ici qu'une est un sous-ensemble macroscopiquement homogène.

Le système pourra contenir une ou plusieurs phase(s) solide(s) –des solides de natures différentes n'étant en général pas miscibles–, une ou plusieurs phase(s) liquide(s) –en fonction de la miscibilité des liquides présents– et au plus une phase gazeuse –des gaz de toutes natures étant en général miscibles en toutes proportions–.

Nous noterons dans la suite ϕ le nombre de phases différentes présentes dans le système étudié.

Ce système présentera aussi plusieurs corps de natures chimiques différentes, chacun des corps étant éventuellement présents dans les diverses phases, sans exclure que tel ou tel corps soit absent de telle ou telle phase.

Nous noterons dans la suite N le nombre de corps chimiquement différents présents dans le système étudié.

Variables de Gibbs

La description du système thermodynamique polyphasé étudié passe par la détermination des variables de Gibbs¹ du système, constituées de la donnée de deux variables intensives, la pression p et la température T , et de la quantité de matière (nombre de moles) de chaque corps dans chaque phase.

¹Le physicien et mathématicien américain JOSIAH WILLARD GIBBS (1839-1903) fut professeur de physique mathématique ; son œuvre principale dans le domaine de la Thermodynamique chimique (*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*) a posé les bases théoriques de la chimie théorique. Il a également proposé des travaux fondateurs dans le domaine de la Physique statistique, de la tension superficielle, des déformations élastiques, mais encore en Mathématiques (analyse vectorielle, algèbre).

On notera dans la suite n_i^ψ la quantité de matière du corps X_i dans la phase ψ . Ces quantités de matière forment $N\phi$ variables extensives, dont certaines sont éventuellement nulles.

La donnée des $N\phi + 2$ variables de Gibbs constitue la détermination complète de l'état d'équilibre thermodynamique du système. Nous allons montrer certaines relations vérifiées, à l'équilibre thermodynamique, entre ces variables.

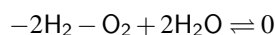
Réactions chimiques

On appelle réaction chimique une transformation changeant certains corps chimiques en d'autres corps chimiques. Dans la suite, le système polyphasé étudié sera éventuellement le siège d'une ou plusieurs réactions chimiques.

Une quelconque d'entre elles sera notée de manière conventionnelle :

$$\sum_i \nu_i X_i \rightleftharpoons 0 \quad (44.1)$$

où les ν_i sont certains coefficients stœchiométriques algébriques, entiers ou rationnels, dont on les choisira conventionnellement *négatifs* pour les *réactifs* et *positifs* pour les *produits* de la réaction². Ainsi, la réaction de synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène sera notée par exemple :



avec donc dans ce cas $\nu_{\text{H}_2} = -2$, $\nu_{\text{O}_2} = -1$ et $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$. On notera qu'un coefficient stœchiométrique est relatif à un corps donné, dans une phase donnée ; c'est par pur souci d'allègement des écritures qu'on a, ici, noté n_i et non pas n_i^ψ la quantité de matière du corps X_i participant à la réaction.

Avancement de De Donder

La conservation de la matière au cours d'une réaction chimique donnée se traduit par l'égalité $\frac{dn_{X_i}}{\nu_i} = \text{cte}$, $\forall i$, où cette constante est une grandeur différentielle, dimensionnée en mol, positive si la réaction a lieu effectivement dans le sens de la consommation des réactifs et de la production des produits.

On la notera :

$$d\xi = \frac{dn_{X_i}}{\nu_i} \quad \forall i \quad (44.2)$$

définissant ainsi, pour la réaction chimique étudiée, l'*avancement de De Donder* de la réaction ξ , à une constante arbitraire près. On pourra choisir, sans que ce soit une obligation, $\xi = 0$ dans l'état initial, par exemple lorsque la réaction n'a pas commencé. Si on fait ce choix, on peut écrire les quantités de matières des différentes espèces sous la forme $n_{X_i} = n_{0,X_i} + \nu_i \xi$, où on notera que les variations de l'avancement sont limitées par la notion de *réactif limitant*, c'est-à-dire qu'on doit vérifier $n_{X_i} \geq 0$, $\forall i$.

Enfin, plusieurs réactions chimiques *indépendantes* peuvent avoir lieu simultanément dans le milieu étudié. Nous noterons en général r le nombre de réactions chimiques linéairement indépendantes³ et nous définirons pour chacune d'elles un avancement ξ_p différent. Si un corps participe à plusieurs réactions chimiques, sa quantité de matière s'écrira :

$$n_{X_i} = n_{0,X_i} + \sum_{p=1}^r \nu_i^p \xi_p$$

²Le choix des réactifs et des produits est éventuellement arbitraire, si on ne sait pas *a priori* dans quel sens la réaction aura lieu. De même, le choix des coefficients stœchiométriques est arbitraire, puisqu'ils sont définis à une constante multiplicative arbitraire près. On prendra toutefois soin de fixer ces conventions au début de l'étude d'un problème, puis de ne pas en changer.

³Bien sûr, en présence d'au moins deux réactions chimiques indépendantes, on peut en concevoir d'autre par combinaison linéaire des précédentes ; nous ne compterons pas dans r le nombre de ces combinaisons linéaires arbitraires.

44.1.2 Grandeurs molaires partielles

Définition

Considérons une grandeur *extensive* quelconque X définie pour le système thermodynamique polyphasé tout entier. X pourra être, dans ce qui suit, le volume V du système, son énergie interne U , son entropie S , son enthalpie H ou, surtout, son enthalpie libre G , puisque c'est l'étude des minima de cette fonction G qui permet, comme on l'a vu, de décrire l'état d'équilibre thermodynamique atteint à la suite d'une transformation monotherme et monobare.

On appelle alors *grandeur molaire partielle* associée à la grandeur extensive X pour l'espèce X_i dans la phase ψ la grandeur définie par :

$$x_i^\psi = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i^\psi} \right)_{T,p,n_j^\alpha (\alpha,j) \neq (\psi,i)} \quad (44.3)$$

On notera qu'une grandeur molaire partielle est *intensive* ; ainsi, le volume molaire partiel v_i^ψ de l'espèce X_i dans la phase ψ s'exprime en mètres cube par mole.

Le potentiel chimique

Compte tenu de l'importance particulière de la fonction enthalpie libre G , la grandeur molaire partielle associée a reçu un nom particulier : on l'appelle le *potentiel chimique* de l'espèce X_i dans la phase ψ , qu'on note μ_i^ψ :

$$\mu_i^\psi = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^\psi} \right)_{T,p,n_j^\alpha (\alpha,j) \neq (\psi,i)} \quad (44.4)$$

Ce potentiel chimique est une grandeur intensive qui se mesure en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou, plus couramment, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le potentiel chimique est donc une grandeur extensive, relative à un corps donné dans une phase donnée. La localité des interactions chimiques (qui ne comprennent que des termes d'action à courte distance) explique que le potentiel chimique est en général une fonction de la seule composition chimique de la phase ψ , en plus des grandeurs intensives p et T .

Fractions molaires

Pour définir de manière intensive la composition chimique de la phase ψ , on introduit les *fractions molaires dans une phase* par les relations⁴ :

$$x_i^\psi = \frac{n_i^\psi}{\sum_{j=1}^N n_j^\psi} \quad (44.5)$$

avec la relation évidente $\sum_{j=1}^N x_j^\psi = 1$. Nous considérerons toujours dans la suite que les fractions molaires sont fonction de T , de p et des N fractions molaires (ou des $N - 1$ fractions molaires indépendantes) de la phase considérée :

$$\mu_i^\psi = \mu_i^\psi \left(T, p, x_j^\psi_{j=1, \dots, N} \right)$$

Notons que dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits, on peut écrire $pV = nRT$ et $p_iV = n_iRT$ donc $x_i = \frac{p_i}{p}$ et la fraction molaire est égale à la pression partielle relative (loi de Dalton). On peut aussi définir le volume V_i qu'occuperaient les n_i moles de l'espèce i si elles étaient amenées à la pression p du mélange à la même température T par $pV_i = n_iRT$, ce qui permet encore d'écrire $x_i = \frac{V_i}{V}$, ce qui justifie le terme parfois employé de *pourcentage en volume* pour les fractions molaires des phases gazeuses⁵.

⁴Bien qu'il soit formellement possible d'étendre cette définition à une réunion de plusieurs phases, voire au système tout entier, nous ne le ferons pas dans la suite : les fractions molaires ne sont définies qu'à l'intérieur d'une phase donnée.

⁵Ainsi, dire que l'air contient 21% de dioxygène en volume revient à affirmer que la fraction molaire de O_2 est égale à 0,21 dans l'air.

Théorème d'Euler

Considérons une fonction f de plusieurs variables y_k ($k = 1, \dots, m$), homogène de degré q relativement à ces variables, c'est-à-dire telle que :

$$f(\lambda y_1, \dots, \lambda y_m) = \lambda^q f(y_1, \dots, y_m)$$

pour tout paramètre réel λ . On peut alors dériver l'identité ci-dessus par rapport à λ , ce qui mène à :

$$\sum_{k=1}^m \frac{\partial f}{\partial y_k} y_k(\lambda y_1, \dots, \lambda y_m) = q \lambda^{q-1} f(\lambda y_1, \dots, \lambda y_m)$$

soit encore, pour $\lambda = 1$ et si $q \neq 0$:

$$f(y_1, \dots, y_m) = \frac{1}{q} \sum_{k=1}^m y_k \frac{\partial f}{\partial y_k}(y_1, \dots, y_m)$$

qui constitue une partie du théorème d'Euler sur les fonctions homogènes⁶.

En particulier, une fonction *extensive* est, par définition, fonction homogène de degré $q = 1$ de toutes les quantités de matière. Considérons une grandeur extensive X , fonction des quantités de matière n_i^Ψ (la température T et la pression p sont traités comme des paramètres); elle vérifie donc $X = \sum_{\Psi=1}^{\phi} \sum_{i=1}^N x_i^\Psi n_i^\Psi$; ainsi, par exemple, le volume du système polyphasé est une somme de volumes molaires partiels, pondérés par les quantités de matière correspondantes :

$$V = \sum_{\Psi=1}^{\phi} \sum_{i=1}^N n_i^\Psi v_i^\Psi$$

ou, plus important, l'enthalpie libre est une somme des potentiels chimiques, multipliés par les quantités de matière associées :

$$G = \sum_{\Psi=1}^{\phi} \sum_{i=1}^N n_i^\Psi \mu_i^\Psi \quad (44.6)$$

Identité thermodynamique

La fonction G a été présentée comme une fonction des $N\phi + 2$ variables de Gibbs T , p et n_i^Ψ ; ses variations seront fonction des $N\phi + 2$ dérivées partielles correspondantes, dont $N\phi$ s'identifient aux potentiels chimiques, tandis que les deux dernières s'écrivent :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i^\Psi, i=1 \dots N, \Psi=1 \dots \phi} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i^\Psi, i=1 \dots N, \Psi=1 \dots \phi}$$

qui sont donc des dérivées à composition constante, identiques à celles qui ont été définies jusqu'ici en Thermodynamique classique; elles s'identifient donc à :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i^\Psi, i=1 \dots N, \Psi=1 \dots \phi} \quad \text{et} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i^\Psi, i=1 \dots N, \Psi=1 \dots \phi}$$

en fonction du volume V et de l'entropie S du système.

On peut donc écrire une variation arbitraire de G au cours d'une transformation quelconque en généralisant l'identité thermodynamique fondamentale sous la forme :

$$dG = V dp - S dT + \sum_{\Psi=1}^{\phi} \sum_{i=1}^N \mu_i^\Psi dn_i^\Psi \quad (44.7)$$

⁶Il existe une réciproque, qui ne nous intéresse pas ici.

44.1.3 Équilibre et évolution d'un système polyphasé

Conditions générales d'évolution et d'équilibre

On a déjà affirmé qu'une évolution vers l'équilibre thermodynamique se fait par diminution de l'enthalpie libre, ce qu'on écrit sous la forme « Évolution $\Rightarrow dG < 0$ », tandis qu'un équilibre sera réalisé lorsque G atteint sa valeur minimale : « Équilibre $\Rightarrow dG = 0$ » tandis que la diminution d'enthalpie libre de l'état initial à l'état final est une conséquence des deux principes de la Thermodynamique, $\Delta G = G_f - G_i < 0$.

Dans le cas particulier important des équilibres atteints à température et pression fixées par l'environnement (transformations monobares et monothermes), on écrira la condition d'équilibre sous la forme :

$$\sum_{\psi=1}^{\phi} \sum_{i=1}^N \mu_i^{\psi} dn_i^{\psi} = 0 \quad (44.8)$$

Cette expression impose bien sûr des relations entre les différents potentiels chimiques.

En l'absence de réaction chimique

En l'absence de toute réaction chimique, et à température et pression fixées, les quantités de matière d'une espèce donnée X_i ne peuvent varier que par changement d'état (passage d'une phase à une autre), c'est-à-dire qu'on doit écrire :

$$\sum_{\psi=1}^{\phi} n_i^{\psi} = \text{cte} \quad \forall i$$

et les variations de G sont liées à $N(\phi - 1)$ variables indépendantes. On peut par exemple écrire :

$$dG = \sum_{i=1}^N dG_i$$

où le terme dG_i lié à l'espèce X_i s'écrit :

$$dG_i = \sum_{\psi=1}^{\phi_1} (\mu_i^{\psi} - \mu_i^{\phi}) dn_i^{\psi}$$

où les différents dn_i^{ψ} sont tous indépendants pour $i = 1, \dots, N$ et $j = 1, \dots, \phi - 1$; on a donc à l'équilibre $dG = 0$ qui impose $\mu_i^{\psi} = \mu_i^{\phi}$. On retiendra ce résultat sous la forme suivante :



CONDITION D'ÉQUILIBRE POUR DES CHANGEMENTS D'ÉTAT

Lors de l'équilibre monotherme monobare en présence de changements d'état possibles, le potentiel chimique de chaque espèce X_i prend la même valeur dans toutes les phases où elle est présente :

$$\mu_i^{\psi} = \mu_i^{\psi'} \quad \forall i \quad \forall (\psi, \psi')$$

Comme on le verra ci-après, cette propriété subsiste en présence de réactions chimiques.

Pour interpréter la condition d'évolution ($dG < 0$) spontanée hors équilibre, considérons le cas d'un changement d'état d'un seul corps présent sous deux phases α et β . On peut écrire :

$$dG = (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}) dn^{\alpha} < 0$$

ce qui montre que la quantité de matière dans la phase α diminue si $\mu^{\alpha} > \mu^{\beta}$, c'est-à-dire que le potentiel chimique mesure la propension de l'espèce étudiée à quitter la phase dans laquelle il se trouve⁷.

⁷On reconnaît ainsi l'analogie avec la température T . Lorsqu'un équilibre entre deux sous-systèmes a lieu par transfert thermique (à travers une paroi diathermane par exemple), l'énergie quitte la zone où la température est la plus élevée. De la même façon, lors d'un échange de volume (piston mobile), le volume augmente du côté où $-p$ est le plus élevé ; l'analogie du potentiel chimique est l'opposé de la pression.

En présence d'une réaction chimique

Considérons d'abord le cas où une réaction chimique a lieu, en l'absence de tout changement d'état. On peut alors écrire la condition d'équilibre monobare monotherme sous la forme :

$$0 = dG = \sum_{i,\psi} \mu_i^\psi v_i^\psi d\xi$$

ce qui permet d'écrire la condition d'équilibre et d'évolution en fonction de l'*affinité chimique* \mathcal{A} de la réaction :



ÉVOLUTION ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE

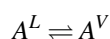
La condition d'évolution chimique monobare monotherme s'écrit $\mathcal{A}d\xi > 0$ où on a défini l'affinité chimique d'une réaction donnée par $\mathcal{A} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \sum_{i,\psi} v_i^\psi \mu_i^\psi$.

De même, la condition d'équilibre s'écrit $\mathcal{A} = - \sum_{i,\psi} v_i^\psi \mu_i^\psi = 0$.

Le signe négatif qui intervient dans la définition de l'affinité chimique trouvera sa justification plus loin, dans l'écriture des lois de déplacement des équilibres.

Généralisation

Considérons un changement d'état possible, faisant passer l'espèce A de la phase liquide L à la phase vapeur V (par exemple). On peut écrire cette transformation sous la forme :



ou, ce qui revient au même :

$$-A^L + A^V \rightleftharpoons 0$$

comme une réaction chimique de coefficients stœchiométriques -1 et $+1$. La condition d'équilibre chimique :

$$\mathcal{A} = +\mu_A^L - \mu_A^V = 0$$

prend alors la même forme que la relation écrite plus haut pour les changements d'état seuls.



CHANGEMENTS D'ÉTAT

Tous les résultats relatifs aux réactions chimiques peuvent être étendus aux transformations physiques (changements d'état), sous réserve de considérer ceux-ci comme autant de réactions chimiques formelles.

En particulier, un système subissant un nombre quelconque de changements d'état *et* de transformations chimiques simultanées peut être traité comme un système subissant plusieurs réactions chimiques simultanées ; on écrira alors :

$$dn_i = \sum_{q=1}^r v_{i,q} d\xi_q$$

en omettant (par commodité) la désignation des diverses phases ; on obtient alors la condition d'équilibre monotherme et monobare sous la forme :

$$dG = 0 = \sum_i \sum_q v_{i,q} d\xi_q$$

où les divers avancements sont indépendants. On généralise alors les résultats ci-dessus :



ÉQUILIBRES CHIMIQUES SIMULTANÉS

La condition de réalisation simultanée de plusieurs équilibres chimiques, monobares et monothermes, s'écrit $\mathcal{A}_q = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_q} \right)_{T,p} = - \sum_i v_{i,q} \mu_i = 0$, c'est-à-dire que les affinités chimiques \mathcal{A}_q doivent s'annuler, pour toutes les réactions chimiques simultanément à l'équilibre ($q = 1, \dots, r$).

44.2 Variables intensives et variance

44.2.1 Variables intensives

Paramètres intensifs d'un équilibre

La détermination d'un équilibre physique ou chimique passe par l'écriture d'égalités du type $\mathcal{A}_p = 0 = -\sum_i \nu_{i,r} \mu_i$ pour toute réaction chimique, et $\mu_i^\Psi = \mu_i^{\Psi'}$ à chaque fois qu'un corps X_i est présent dans deux phases Ψ et Ψ' ; il s'agit d'égalité entre fonctions de paramètres intensifs puisqu'on a vu que :

$$\mu_i^\Psi = \mu_i^\Psi(T, p, x_j^\Psi_{j=1, \dots, N})$$

ce qui montre que les égalités thermodynamiques à l'équilibre ne fournissent de relations qu'entre paramètres intensifs. Les quantités de matière totales devront, ensuite, être retrouvées à partir de relations de conservation de la matière.

Identité de Gibbs-Duhem

Considérons simultanément l'expression $dG = Vdp - SdT + \sum_{i,\Psi} \mu_i^\Psi dn_i^\Psi$ et la forme générale $G = \sum_{i,\Psi} \mu_i^\Psi n_i^\Psi$ a pour différentielle $dG = \sum_{i,\Psi} d\mu_i^\Psi n_i^\Psi + \sum_{i,\Psi} \mu_i^\Psi dn_i^\Psi$. Cette relation permet d'imposer la relation liant les variations de potentiel chimique lors d'une variation de composition du système polyphasé selon :

$$-Vdp + SdT = \sum_{i,\Psi} d\mu_i^\Psi n_i^\Psi$$

qui constitue la relation de Gibbs-Duhem. En particulier, lorsque la composition chimique d'une seule phase varie, à température et pression *fixées*, on retiendra la forme particulière de la relation de Gibbs-Duhem :

$$0 = \sum_i d\mu_i^\Psi n_i^\Psi$$

qu'on peut écrire en fonction de grandeurs intensives seulement en divisant tous les termes par la quantité de matière totale de la phase Ψ , $\sum_{i=1}^N n_i^\Psi$:

$$0 = \sum_{i=1}^N x_i^\Psi d\mu_i^\Psi \quad \forall \Psi \quad (44.9)$$

Cette relation, qui s'impose aux potentiels chimiques dans toute phase, nous permettra de calculer ceux-ci.

44.2.2 Variance

Définition

Les variables intensives jouent un rôle fondamental dans l'étude de l'équilibre thermodynamique d'un système polyphasé. Nous allons nous livrer à un décompte du nombre de variables intensives qui ne sont pas imposées par les conditions de l'équilibre thermodynamique.



VARIANCE

On appelle variance d'un système thermodynamique le nombre maximal v de paramètres intensifs qu'un opérateur peut fixer sans rompre l'équilibre thermodynamique du système.

En fonction des valeurs de la variance, les systèmes seront dits trivariants ($v = 3$), divariants ($v = 2$), monovariants ($v = 1$) ou nilvariants ($v = 0$).

Si un système est, par exemple, trivariant, l'opérateur peut imposer trois des paramètres intensifs T, p, x_i^Ψ ; l'équilibre thermodynamique fixe ceux qui restent.

Si un équilibre est, par exemple, monovariant, chercher à imposer deux variables intensives (par exemple, T et p) impose automatiquement une rupture de l'équilibre; l'équilibre thermodynamique impose la température et la composition des diverses phases si la pression est fixée, et vice-versa.

Si un calcul de variance mène à un résultat négatif, la réalisation de l'équilibre thermodynamique est en général impossible; on dira que les équilibres physiques et chimiques envisagés sont *incompatibles* et l'un au moins d'entre eux doit être rompu.

Règle des phases

La détermination de la variance passe d'abord par le recensement des paramètres intensifs qui décrivent le système ; ceux-ci sont au nombre de $N\phi + 2$, à savoir T , p et les $N\phi$ fractions molaires.

Le nombre de paramètres intensifs libres s'obtient en retranchant de ce nombre le décompte des relations imposées par l'équilibre thermodynamique, mais aussi les ϕ relations obtenues en écrivant, dans chaque phase ψ :

$$1 = \sum_{i=1}^N x_i^\psi$$

ainsi que les r relations obtenues en écrivant, pour chaque équilibre chimique, la relation :

$$\mathcal{A}_p = - \sum_i v_{i,r} \mu_i = 0$$

et enfin les $N(\phi - 1)$ relations obtenues en égalant les potentiels chimiques de chaque corps dans toutes les phases.

On remarquera que, si un corps donné est absent d'une phase donnée, on perd une relation ; toutefois, on a alors une variable intensive en moins puisque la fraction molaire correspondante est nulle. Le décompte ci-dessus n'est pas changé.

On aura donc :

$$v = 2 + N\phi - \phi - N\phi + N - r$$

en général ; de plus, certaines *conditions initiales particulières* (si on impose des proportions particulières entre réactifs par exemple) peuvent imposer un certain nombre de relations supplémentaires, que nous noterons k . Il vient :



RÈGLE DES PHASES DE GIBBS

La variance d'un système thermodynamique est donnée par la relation :⁸

$$v = N - r + 2 - \phi - k$$

Exemples

Considérons d'abord un changement d'état ($\phi = 2$) d'un corps pur ($N = 1$) en l'absence de toute réaction chimique ($r = k = 0$). Un tel système est monovariant ($v = 1$) ce qu'on traduit par le fait d'imposer la pression fixe aussi la température d'équilibre (température de changement d'état).

Nous rappellerons au prochain chapitre les propriétés des changements d'état de corps purs, déjà présentées en partie en première année.

Considérons maintenant un changement d'état ($\phi = 2$) d'un système composé de deux corps purs ($N = 2$) en l'absence de toute réaction chimique ($r = k = 0$). Un tel système est divariant ($v = 2$) ce qu'on traduit par le fait d'imposer la pression et la composition d'une phase fixe aussi la température d'équilibre et la composition de l'autre phase.

Ainsi, par exemple, la température de solidification de l'eau salée ne dépend, à pression fixée, que de la quantité de sel présente dans la phase liquide. De tels équilibres de *mélanges binaires* seront étudiés, d'abord brièvement dans le prochain chapitre, puis de façon plus détaillée au chapitre suivant.

⁸Il arrive que certaines transformations soient, en première approximation, insensibles aux effets de variation de la pression. C'est notamment le cas des équilibres chimiques et physiques ne faisant intervenir que des phases condensées (solides, liquides) ou de réactions chimiques entre gaz si l'avancement ne modifie pas la quantité de matière de la phase gazeuse. Dans ces cas particuliers, on écrira donc la règle des phases de Gibbs sous la forme adaptée $v = N - r + 1 - \phi$.

45

Expressions du potentiel chimique



JOHANNES DIDERIK VAN DER WAALS (1837–1923)

45.1 Expressions du potentiel chimique

45.1.1 Influence de T et p

Identité fondamentale

L'identité fondamentale prend, en Thermodynamique chimique, la forme pratique :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i,\Psi} \mu_i^\Psi dn_i^\Psi \quad (45.1)$$

ce qui permet bien sûr d'écrire :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i^\Psi} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i^\Psi} = V$$

avec de plus :

$$G = \sum_{i,\Psi} n_i^\Psi \mu_i^\Psi$$

Influence de la température

Considérons le cas particulier d'une phase unique, présentant un constituant unique, pour lequel on peut donc écrire :

$$G = n\mu \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = n \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S$$

qui s'écrit encore :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s \quad (45.2)$$

pour un corps pur, seul dans sa phase, où on a appelé s l'entropie molaire de ce corps pur.

Notons que l'entropie molaire s est en général une fonction relativement complexe de T et p ; pour cette raison, les données thermodynamiques doivent permettre une lecture de tables thermodynamiques pour la prise en compte des variations de la température ; en particulier, il n'existe en général pas de température privilégiée pour laquelle l'expression des potentiels chimiques serait simple.

Nous ne définirons donc pas de *température standard* ; l'étude d'un problème thermodynamique à la température T exige la lecture de tables prévues pour cette température, ou bien la prise en compte de tables de correction de température (lois de Kirchhoff, cf. plus loin).

Influence de la pression

Considérons à nouveau le cas particulier d'une phase unique, présentant un constituant unique. On a donc $G = n\mu$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = n \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V$, qui s'écrit encore :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v \quad (45.3)$$

pour un corps pur, seul dans sa phase, où on a appelé v le volume molaire de ce corps pur.

Le volume molaire v est en général une fonction assez simple de T et p ; ainsi, pour un gaz parfait, $v = \frac{RT}{p}$; pour une phase condensée (liquide ou solide), v est pratiquement constant et de toutes façons assez faible.

Pour cette raison, les données thermodynamiques permettent une compensation aisée des effets de la pression.

Nous définirons donc dans la suite une *pression standard*, égale par convention à $p^0 = 1$ bar ; l'étude d'un problème thermodynamique à la température p exige bien sûr une compensation, qui sera incluse dans la définition même de l'*activité*, telle qu'elle sera définie plus bas. Toutes les tables thermodynamiques sont par contre construites par convention pour la pression standard¹.

45.1.2 Définitions

État de référence

On a déjà vu que le potentiel chimique μ_i d'une espèce chimique X_i dans une phase donnée ne dépend que de la température T , de la pression p et de la composition chimique de la phase étudiée :

$$\mu_i = \mu_i(T, p, x_j \quad j = 1, \dots, N)$$

Dans toute la suite, nous définirons un *état de référence* particulier par la donnée d'une valeur particulière de la pression p et d'une valeur particulière de la composition chimique.

Dans cet état de référence, on notera $p = p^0$ et $x_j = x_j^0$, avec une valeur particulière du potentiel chimique :

$$\mu_i^0 = \mu_i(T, p^0, x_j^0)$$

Dans la suite, nous n'utiliserons que les états de référence suivants :

- La pression p^0 dans l'état de référence est égale à la *pression standard* $p^0 = 1$ bar ;
- La composition chimique de l'état de référence est, selon le cas :
 - celle du corps X_i pur, soit $x_i^0 = 1$ et $x_j^0 = 0$ si $j \neq i$;
 - celle du corps X_i à la concentration molaire volumique de référence $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, tandis que tous les autres corps sont absents sauf un seul, le solvant.

¹ Il existe une exception à cette convention : lorsque la correction est importante et complexe (gaz différant beaucoup des gaz parfaits, utilisés à pression élevée), des tables spécifiques peuvent être utilisées dans le domaine de pression nécessaire en pratique.

Activité

Dans tous les cas, nous choisirons par convention d'exprimer le potentiel chimique du corps X_i en fonction du potentiel chimique du même corps dans l'état conventionnellement choisi en référence, sous la forme :

$$\mu_i(T, p, x_j) = \mu_i^0(T, p, x_j^0) + RT \ln a_i \quad (45.4)$$

où on a défini l'*activité* du corps X_i dans sa phase ; cette grandeur sans dimension a_i est *a priori* une fonction de la température T , de la pression p et de la composition chimique de la phase dans laquelle se trouve le corps X_i ; cette fonction dépend aussi de l'état de référence choisi.

45.1.3 Phases gazeuses

Potentiel chimique d'un gaz parfait

Considérons un gaz parfait unique, seul dans sa phase. Le potentiel chimique correspondant s'écrit à partir de l'enthalpie libre molaire G_m de ce gaz sous la forme :

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p)$$

puisque G_m , grandeur molaire donc intensive, ne peut dépendre que de variables intensives. La définition du potentiel chimique mène immédiatement à la relation :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m(T, p)$$

Nous choisirons comme état de référence le gaz parfait pur² sous la pression de 1 bar, ce qui permet d'écrire :

$$\mu_i - \mu_i^0 = G_m(T, p) - G_m(T, p^0) = \int_{p^0}^p \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T dp$$

mais l'identité fondamentale $dG = Vdp - SdT$ devient $dG_m = V_m dp - S_m dT$ pour une mole de gaz parfait, soit ici :

$$\mu_i - \mu_i^0 = \int_{p^0}^p V_m dp = \int_{p^0}^p \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p}{p^0}$$



ACTIVITÉ D'UN GAZ PARFAIT

Pour un gaz parfait seul dans sa phase, l'état de référence est défini (ou extrapolé) comme le gaz pur sous la pression standard, et l'activité du gaz a pour expression $a = \frac{p}{p^0}$.

Mélange idéal de gaz parfaits

Considérons (cf. fig. 45.1) n_1 moles du gaz parfait G_1 , sous la pression p_1 , à la température T ; ce gaz occupe le volume $V = n_1 \frac{RT}{p_1}$. Avant de le mélanger à n_2 moles du gaz parfait G_2 , on va porter celui-ci à la même température T et sous la pression p_2 telle que le gaz occupe lui aussi le volume V ; ainsi on doit avoir $p_2 V = n_2 RT$.

Le mélange se fait en retirant la séparation S , donc sans aucun apport d'énergie mécanique ; si les parois du système sont adiabatiques, l'énergie totale du système est conservée (sauf en cas de réaction chimique entre les gaz, ce que nous excluons ici). En particulier, si le mélange se comporte comme un gaz parfait, il conserve la température T des constituants du mélange puisque $U_f = U_1 + U_2$.

Par contre, chaque molécule du mélange ainsi formé se voit offrir un volume plus important, et on s'attend donc à une perte d'information sur les microétats, donc à une augmentation de l'entropie : le mélange est bien sûr irréversible.

Pour restituer l'entropie de départ, on peut imaginer de déplacer le piston \mathcal{P} de la figure 45.1 dans le sens indiqué par v , tout en maintenant constante la température T , jusqu'à ramener le volume total de $2V$ à V .

²Notons que cet état n'existe pas forcément ; certains gaz ne sont pas stables à toute température sous la pression de 1 bar du fait par exemple de changements d'état. Si c'est le cas, l'état de référence est un état fictif, extrapolé numériquement sous 1 bar.

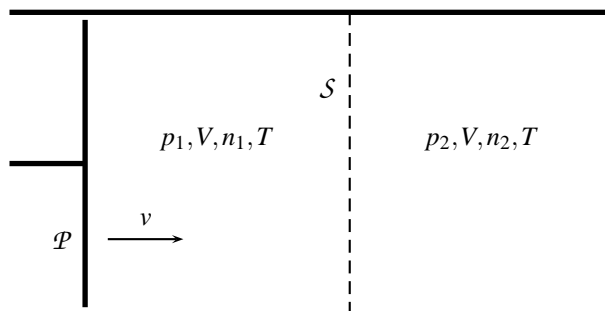


FIG. 45.1 – Mélange idéal de gaz parfaits

Si le mélange s'est comporté comme un gaz parfait, la température et le volume en fin de transformation étant T et V , la pression totale vaut $p = (n_1 + n_2) \frac{RT}{V}$ et les pressions partielles prennent les valeurs :

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \frac{RT}{V} \quad p_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \frac{RT}{V}$$

égales aux pressions initiales des gaz qui ont été mélangés. Si effectivement cette transformation, qui préserve la température et les pressions partielles, a ramené l'entropie S , mais aussi l'énergie interne U et l'entropie H du mélange aux mêmes valeurs que celles qu'on avait *avant le mélange*, on parle de *mélange idéal de gaz parfaits*.



MÉLANGE IDÉAL DE GAZ PARFAITS

On appelle mélange idéal de gaz parfaits un mélange de gaz parfaits, donnant un gaz parfait et qui, réalisé à température et pressions partielles constantes, conserve les fonctions d'état U , H , S et (donc) $G = H - TS$.

Potentiel chimique en mélange idéal

Dans un mélange idéal de deux gaz parfaits, on peut écrire, conformément à ce qui précède, $G = G_1 + G_2$, où les enthalpies libres G_1 et G_2 sont déterminées avant mélange, conformément à l'étude précédente, ce qui mène à :

$$G = n_1 \mu_1^0(T) + n_1 RT \ln \frac{n_1 p}{n_1 + n_2} + n_2 \mu_2^0(T) + n_2 RT \ln \frac{n_2 p}{n_1 + n_2}$$

Un calcul sans difficulté³ mène alors à :

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p} = \mu_1^0(T) + RT \ln \frac{n_1 p}{n_1 + n_2} + n_1 RT \left[\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_1 + n_2} \right] - n_2 RT \frac{1}{n_1 + n_2}$$

soit à :

$$\mu_1 = \mu_1^0(T) + RT \ln \frac{n_1 p}{n_1 + n_2}$$



ACTIVITÉS DANS UN MÉLANGE IDÉAL DE GAZ PARFAITS

Pour un mélange idéal de gaz parfaits, l'état de référence pour le i -ème constituant X_i du mélange est défini (ou extrapolé) comme le gaz parfait pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression standard, et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = \frac{p_i}{p^0} = x_i \frac{p}{p^0}$, si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange.

Le potentiel chimique de référence ne dépend donc pas de la pression, mais seulement de la température, avec la relation, où s_i^0 est l'entropie molaire du gaz parfait i , pur :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right)_p = -s_i^0$$

³Mais c'est un calcul qu'il faut mener ! On ne peut en effet simplement identifier les termes proportionnels à n_1 à μ_1 et les termes proportionnels à n_2 à μ_2 , car il n'existe aucune justification à cette 'méthode'... même si elle fournit le résultat attendu.

Potentiel chimique d'un mélange gazeux quelconque

L'étude de mélanges de gaz non parfaits se fait toujours conventionnellement à partir du modèle du mélange idéal, auquel on apporte une rectification, connue sous le nom de *coefficient d'activité* :



MÉLANGE DE GAZ RÉELS

Pour un mélange de gaz réels, l'état de référence pour le i -ème constituant X_i du mélange est défini (ou extrapolé) comme le gaz pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression standard, et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p^0} = \gamma_i x_i \frac{p}{p^0}$, si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange, et γ_i est un coefficient d'activité, fonction de la température T , de la pression p et de la composition de la phase⁴.

Là encore, le potentiel chimique de référence ne dépend donc pas de la pression, mais seulement de la température, avec la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T}\right)_p = -s_i^0$$

où s_i^0 est l'entropie molaire du gaz réel i , pur.

45.1.4 Phases liquides

Solutions idéales

Les mélanges liquides (quand ils sont possibles ; tous les liquides ne sont pas miscibles) s'éloignent en général beaucoup des mélanges idéaux de gaz parfaits. Toutefois, il existe certaines situations exceptionnelles pour lesquelles les propriétés physiques des molécules des deux liquides mélangées sont assez semblables pour qu'on puisse parler de *mélange idéal*.

Un tel mélange idéal sera l'analogue d'un mélange idéal de gaz parfaits *pour ce qui concerne l'influence des concentrations* (c'est-à-dire, des fractions molaires) ; par contre, il ne le sera pas pour ce qui concerne l'influence de la pression qui est, comme on l'a vu, bien plus réduite pour les phases condensées.

Ainsi, nous définirons le mélange idéal réalisé à la pression p par :

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i$$

tout en remarquant que le potentiel chimique de l'état de référence, qui (avec $x_i = 1$) est un corps pur condensé, dépend très peu de la pression.



ACTIVITÉ DANS UN MÉLANGE LIQUIDE

Pour un mélange liquide idéal, l'état de référence pour le i -ème constituant X_i du mélange est défini comme le liquide pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression p , et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = x_i$, si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange. Le potentiel chimique de l'état de référence dépend très peu de la pression⁵ : $\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p}\right)_T = v_i^0 \simeq 0$.

Le potentiel chimique de référence ne dépend donc presque que de la température, avec la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T}\right)_p = -s_i^0$$

où s_i^0 est l'entropie molaire du liquide i , pur.

Le cas des solutions liquides réelles peut être pris en compte, comme dans le cas des gaz, par la définition et la mesure d'un coefficient d'activité ; toutefois, l'étude de celui-ci est explicitement exclu de notre programme. Nous n'en observerons que les conséquences (phénomènes d'azéotropie dans l'étude des mélanges binaires).

⁴Le coefficient d'activité de tous les constituants tend vers 1 lorsque la pression du mélange tend vers zéro : le mélange devient un mélange idéal de gaz parfaits.

⁵Dans toutes les applications pratiques, nous choisirons de négliger cette dépendance sauf si l'énoncé l'impose réellement.

Solutions diluées

Considérons une solution diluée, formée d'un solvant S majoritaire ($x_S \simeq 1$) et d'un soluté X fortement dilué ($x_X \ll 1$). Puisque le solvant est majoritaire, nous admettons (comme un fait expérimental) que l'environnement chimique de chaque molécule du solvant est suffisamment semblable à celui du corps pur pour qu'on puisse le traiter comme une solution idéale :

$$\mu_S(T, P, x_X) = \mu_S^0(T, p) + RT \ln(1 - x_X)$$

On peut alors appliquer à cette solution la relation de Gibbs-Duhem pour une phase unique, à T et p fixés :

$$x_S d\mu_S + x_X d\mu_X = 0$$

qui s'écrit encore :

$$(1 - x_X) RT \frac{dx_X}{1 - x_X} = x_X d\mu_X = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_X}{\partial x_X} \right)_{T, p} = \frac{RT}{x_X}$$

soit encore :

$$\mu_X(T, p, x_X) = \mu_X^*(T, p, x_X^*) + RT \ln \frac{x_X}{x_X^*}$$

où la constante d'intégration μ_X^* doit faire l'objet d'une mesure expérimentale pour la valeur x_X^* choisie. Notons qu'une valeur élevée de x_X^* mène nécessairement à une extrapolation numérique de la relation ci-dessus, qui n'est valable que si x_X reste faible.

Parmi toutes les conventions possibles, nous ne présenterons ici que celle utilisée en Chimie ; notant que la fraction molaire et la concentration molaire volumique du soluté s'écrivent :

$$x_X = \frac{n_X}{n_X + n_S} \simeq \frac{n_X}{n_S} \quad [X] = \frac{n_X}{V}$$

où le volume V de la solution et la quantité de matière n_S du solvant restent en général pratiquement constants, x_X et $[X]$ sont en général proportionnels et on écrira donc :



ACTIVITÉ EN SOLUTION DILUÉE

Pour une solution infiniment diluée⁶ dans un certain solvant S , l'état de référence pour le soluté X_i est défini comme le soluté infiniment dilué, extrapolé à la concentration de référence $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l'état de référence pour le solvant est le solvant liquide pur.

Les potentiels chimiques correspondants ont pour expression :

$$a_S = x_S = 1 - \sum_i x_{X_i} \quad a_{X_i} = \frac{[X_i]}{C^0}$$

si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange, et $[X_i]$ sa concentration molaire volumique. Le potentiel chimique des divers états référence dépend alors très peu de la pression.

Cas de non-miscibilité

Il existe des situations, relativement fréquentes, de non-miscibilité entre liquides.

Dans le cas de non-miscibilité absolue, chaque liquide reste seul dans sa phase ; s'agissant d'un corps pur, il est dans un état confondu avec l'état de référence et son activité est égale à l'unité :

$$\mu_i = \mu_i^0 \quad a_i = 1$$

⁶Notons par exemple que le pH d'une solution est en général défini comme $pH = -\log_{10} a_{H^+}$; ce n'est que dans le cas des solutions diluées qu'on peut le confondre avec $-\log_{10} \frac{[H^+]}{C^0}$, qui est de plus présenté en Chimie par abus de langage sous la forme $-\log_{10}[H^+]$, forme qui suppose implicitement le choix de l'unité de mesure des concentrations, qui est encore le choix de C^0 .

45.1.5 Phases solides

L'étude générale des mélanges entre solides est encore plus complexe que le cas des liquides. Nous ne retiendrons que deux cas limites : la miscibilité parfaite (mélange idéal de deux solides) et la miscibilité nulle.

Solutions solides idéales

Le cas des solutions solides idéales est assez rare ; il correspond à des molécules présentant de très fortes affinités de structure (isomères géométriques, etc.).



ACTIVITÉ DES ÉTATS SOLIDES

Pour un mélange solide idéal, l'état de référence pour le i -ème constituant X_i du mélange est défini comme le solide pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression p , et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = x_i$, si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange. Le potentiel chimique de l'état de référence dépend alors très peu de la pression⁷ : $\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p}\right)_T = v_i^0 \simeq 0$.

Le potentiel chimique de référence ne dépend donc presque que de la température, avec la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T}\right)_p = -s_i^0$$

où s_i^0 est l'entropie molaire du solide i , pur.

Cas de non-miscibilité

Dans la majorité des cas, les solides ne sont pas miscibles entre eux.

Dans ce cas de non-miscibilité absolue, chaque solide reste seul dans sa phase ; s'agissant d'un corps pur, il est dans un état confondu avec l'état de référence et son activité est égale à l'unité :

$$\mu_i = \mu_i^0 \quad a_i = 1$$

L'ensemble des résultats ci-dessus est récapitulé dans le tableau 45.1.

État	Expression de l'activité	État de référence
Gaz parfait, mélange idéal	$a_i = \frac{p_i}{p^0}$	Gaz extrapolé pur sous 1 bar
Gaz en mélange réel	$a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p^0}$	Gaz extrapolé pur sous 1 bar
Solution liquide idéale	$a_i = x_i$	Liquide pur sous 1 bar
Solution liquide diluée	$a_i = \frac{[X_i]}{C^0}$	Soluté dilué extrapolé à 1 mol · L ⁻¹
Solution solide idéale	$a_i = x_i$	Solide pur sous 1 bar

TAB. 45.1 – Activités et états de référence

45.2 Application aux changements d'état

45.2.1 Changements d'état d'un corps pur

Variance et courbe d'équilibre

Considérons un mélange diphasé $\phi = 2$ comportant un seul corps pur ($N = 1$), en l'absence de toute réaction chimique ($r = 1$). Un tel mélange est monovariant :

$$v = N - r + 2 - \phi - k = 1 - 0 + 2 - 2 - 0 = 1$$

⁷Dans toutes les applications pratiques, nous choisirons de négliger cette dépendance sauf si l'énoncé l'impose réellement.

et comme les seules variables thermodynamiques intensives qui le caractérisent sont T et p (puisque $x = 1$ pour le corps pur étudié dans chaque phase où il est seul), il existe nécessairement une relation liant T et p à l'équilibre.

Cette relation implicite peut indifféremment être écrite, dans chaque domaine où on peut l'explicitier, sous la forme :

$$T = T_e(p) \quad p = p_e(T)$$

où $T_e(p)$ est la température d'équilibre⁸ à la pression p , et $p_e(T)$ est la pression d'équilibre⁹ à la température T .

La forme implicite de cette relation est l'égalité, déjà citée, des potentiels chimiques dans les deux phases ; par exemple pour l'équilibre liquide-vapeur, on notera :

$$\mu^L(T, p) = \mu^V(T, p)$$

où on notera que les deux potentiels chimiques écrits sont relatifs à deux phases différentes d'un *corps pur* ; l'utilisation de coefficients d'activité est ici inutile.

Chaleur latente de changement d'état

Le changement d'état, réalisé lorsque dn moles quittent l'état 1 pour passer dans la phase 2, vérifie, s'il est réalisé de manière réversible à T et p fixés :

$$dG = d(n_1\mu^1 + n_2\mu^2) = -dn(\mu_1 - \mu_2) = 0 \Rightarrow dH = TdS$$

Au cours de cette transformation isobare réversible, on a encore $\delta Q = dH$; cette grandeur, extensive, est proportionnelle à dn et on choisira de l'écrire :

$$dH = dn\mathcal{L}_{1\rightarrow 2}(T) \Rightarrow dS = dn\frac{\mathcal{L}_{1\rightarrow 2}(T)}{T}$$

où on a noté $\mathcal{L}_{1\rightarrow 2}$ la *chaleur latente molaire* du changement d'état dans le sens $1 \rightarrow 2$.

Lorsqu'une mole aura changé d'état à T et p fixés, on pourra encore écrire :

$$h^2 - h^1 = \mathcal{L}_{1\rightarrow 2}(T) \quad s^2 - s^1 = \frac{\mathcal{L}_{1\rightarrow 2}(T)}{T}$$

Notons que les changements d'état $S \leftrightarrow L$ et $L \leftrightarrow V$ s'accompagnent toujours d'une perte d'information microscopique par augmentation du désordre moléculaire, ce qui permet d'écrire :

$$\mathcal{L}_{S\rightarrow L} > 0 \quad \mathcal{L}_{L\rightarrow V} > 0 \quad \mathcal{L}_{S\rightarrow V} > 0 \quad (45.5)$$

pour les trois changements d'état usuellement appelés *fusion*, *ébullition* et *sublimation*.

Relation de Clapeyron

La courbe de changement d'état a pour équation implicite :

$$\mu^1(T, p_e(T)) = \mu^2(T, p_e(T))$$

dont la différentielle le long de la courbe de changement d'état s'écrit :

$$\left(\frac{\partial\mu^1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu^1}{\partial p}\right)_T \frac{dp_e}{dT} dT = \left(\frac{\partial\mu^2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu^2}{\partial p}\right)_T \frac{dp_e}{dT} dT$$

soit encore $\frac{dp_e}{dT} = \frac{s^2 - s^1}{v^2 - v^1}$ ou, compte tenu de la définition même de la chaleur latente de changement d'état :

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\mathcal{L}_{1\rightarrow 2}}{v^2 - v^1} \quad (45.6)$$

qui constitue la *relation de Clapeyron*¹⁰.

⁸Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur, on parle de *température d'ébullition*, qu'on note $T_{eb}(p)$.

⁹Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur, on parle de *pression de vapeur saturante*, qu'on note $p_{sat}(T)$ ou $p^*(T)$.

¹⁰La première contribution de l'ingénieur des Mines ÉMILE CLAPEYRON (1799-1864) à la Thermodynamique est la redécouverte des travaux de SADI CARNOT sur le second principe de la Thermodynamique. Émile Clapeyron est l'auteur de nombreux autres travaux de Thermodynamique théorique et appliquée.

45.2.2 Mélanges binaires

Généralités

On appelle *mélange binaire* un ensemble de deux corps purs présents dans au plus deux phases, en l'absence de toute réaction chimique. Un tel système est nécessairement divariant :

$$v = N - r + 2 - \phi - k = 2 - 0 + 2 - 2 - 0 = 2$$

Ainsi, dans le cas d'un mélange binaire *liquide-vapeur*, il existe *a priori* deux relations entre les quatre paramètres intensifs T , p , x_1^L et x_1^V ; la connaissance de deux de ces paramètres fixe les deux autres, ainsi bien sûr que les deux paramètres manquants $x_2^L = 1 - x_1^L$ et $x_2^V = 1 - x_1^V$. Ces deux relations sont bien sûr :

$$\mu_1^L(T, p, x_1^L) = \mu_1^V(T, p, x_1^V) \quad \mu_2^L(T, p, x_2^L = 1 - x_1^L) = \mu_2^V(T, p, x_2^V = 1 - x_1^V)$$

Loi de Raoult

Les égalités entre potentiels chimiques ne peuvent être explicitées qu'en fonction de l'expression elle-même des potentiels chimiques, donc en prenant en compte l'activité des divers corps dans les deux phases.

Dans le cas de la *phase gazeuse*, nous ferons systématiquement dans toute la suite du cours l'hypothèse d'un *mélange idéal de gaz parfaits*; cette approximation trouve sa justification dans le fait que les *écarts à l'idéalité* sont en général tellement plus importants dans les phases condensées que la prise en compte des petits écarts à l'idéalité des phases gazeuses ne se justifie pas dans une première approche.

On écrira donc systématiquement :

$$\mu_1^V(T, p, x_1^V) = \mu_1^{0V}(T, p^0) + RT \ln \frac{p_1}{p^0} \quad p_1 = x_1^V p$$

et la relation analogue pour μ_2^V . Considérons d'abord le cas où la phase liquide forme elle-même un *mélange liquide idéal*. Dans ce cas, on peut aussi écrire :

$$\mu_1^L(T, p, x_1^L) = \mu_1^{0L}(T, p^0) + RT \ln x_1^L$$

d'où on déduit immédiatement :

$$p_1 = x_1^L p^0 \exp \frac{\mu_1^{0L}(T, p^0) - \mu_1^{0V}(T, p^0)}{RT}$$

Dans cette expression, le terme exponentiel ne dépend que de T , et pas de x_1^V ; on peut le déterminer pour $x_1^V = 1$ et $x_1^L = 1$, ce qui correspond à l'ébullition du corps pur. On reconnaît alors immédiatement la définition de la pression de vapeur saturante du corps 1 :

$$p_1^*(T) = p^0 \exp \frac{\mu_1^{0L}(T, p^0) - \mu_1^{0V}(T, p^0)}{RT}$$



LOI DE RAOULT

Dans le cas d'un mélange binaire idéal (mélange dont la composante liquide est un mélange liquide idéal), chacun des deux constituants suit la loi de Raoult¹¹ : $p_i = x_i^L p_i^*(T)$, c'est-à-dire que les pressions partielles des deux gaz sont proportionnelles à la fraction molaire de la même espèce dans la phase liquide¹².

¹¹Le physicien français FRANÇOIS MARIE RAOULT (1830-1901), professeur à l'université de Grenoble, proposa les lois qui portent son nom comme une contribution expérimentale à l'étude de l'abaissement du point de congélation (cryométrie), de l'élévation du point d'ébullition (ébulliométrie) et de la diminution de la pression de vapeur d'un solvant (tonométrie). Ces travaux expérimentaux ont trouvé leur justification théorique par les travaux de JACOBUS H. VAN'T HOFF; ils ont permis à Raoult de proposer une méthode générale de détermination des masses moléculaires, qui présente un grand intérêt dans le domaine de l'analyse chimique.

¹²En particulier, on ne confondra pas la loi de Raoult avec la loi de Dalton qui affirme $p_i = x_i^V p$, et qui reste vraie simultanément.

Loi de Raoult de l'ébulliométrie

Considérons le cas particulier d'un solvant \mathcal{S} qui, à l'état liquide, contient un soluté unique X , dont nous admettrons qu'il est absent de la phase gazeuse.

Si le solvant est largement majoritaire, nous avons déjà affirmé qu'il était possible de lui appliquer les propriétés des solutions idéales ; par contre, on ne le fera bien sûr pas pour le soluté qui n'est présent que dans une des phases¹³. En particulier, la température d'ébullition T du solvant pur sous $p^0 = 1$ bar vérifie $\mu_{\mathcal{S}}^{0L}(T) = \mu_{\mathcal{L}}^{0V}(T)$.

puisque $p = p^0 = p_{\mathcal{S}}^*(T)$ et $x_{\mathcal{S}}^L = x_{\mathcal{S}}^V = 1$; de même, la température T' d'ébullition du solvant en présence du soluté vérifie $\mu_{\mathcal{S}}^{0L}(T') + RT' \ln(1 - x_X) = \mu_{\mathcal{S}}^{0V}(T')$.

La comparaison de ces deux approximations passe par un développement limité si x_X et $T' - T$ sont des infiniment petits du même ordre ; on a alors $RT' \ln(1 - x_X) \simeq -RT' x_X \simeq -RT x_X$ et de même, $\mu_{\mathcal{S}}^{0V}(T') \simeq \mu_{\mathcal{S}}^{0V}(T) - s_{\mathcal{S}}^{0V}(T' - T)$ et $\mu_{\mathcal{S}}^{0L}(T') \simeq \mu_{\mathcal{S}}^{0L}(T) - s_{\mathcal{L}}^{0L}(T' - T)$. On en déduit la *loi de Raoult de l'ébulliométrie* :

$$T' - T \simeq x_X \frac{RT^2}{\mathcal{L}_{L \rightarrow V}^{\mathcal{S}}} > 0$$

La mesure de $T' - T$ permet d'accéder à une mesure de x_X , donc, si la concentration massique du soluté est fixée expérimentalement, à une mesure de la masse molaire du soluté.

Cette méthode ne peut être appliquée si on ne trouve pas un solvant approprié au soluté étudié, et dont l'ébullition soit aisée à réaliser. On peut alors lui préférer les méthodes *cryométriques* (mesure de l'abaissement du point de congélation du solvant en présence d'un soluté), *tonométriques* (mesure de l'abaissement de la pression de vapeur saturante du solvant en présence d'un soluté) ou *osmométriques* mesure de la différence de pression d'un solvant de part et d'autre d'une membrane semi-perméable imposant des concentrations différentes du soluté.

¹³ On se trouve ici dans un cas de réduction du nombre de paramètres intensifs (puisque le soluté X est absent de la phase vapeur) et du nombre d'équations (puisque la relation $\mu_X^L = \mu_X^V$ ne peut plus être écrite) sans changement de la variance du système.

46

Diagrammes binaires



JACOBUS HENRICUS VAN 'T HOFF (1852–1911)

46.1 Diagrammes binaires

46.1.1 Mélanges binaires

Le système étudié

Ici et dans toute la suite de chapitre, nous considérons un *mélange binaire* formé de $N = 2$ corps présents dans au plus $\phi = 2$ phases, sans réaction chimique.

Nous étudierons essentiellement les binaires liquide-vapeur, bien que des méthodes analogues s'appliquent à l'étude des mélanges solide-liquide.

Nous considérerons dans toute la suite que les phases vapeur éventuellement présentes forment des mélanges idéaux de gaz parfaits ; par contre, l'hypothèse d'un mélange idéal liquide (ou solide) n'est vérifiée que de façon exceptionnelle.

Variance

Un tel mélange binaire liquide-vapeur peut être décrit par les paramètres intensifs T , p , x_1^L et x_1^V , dont on peut déduire $x_2^L = 1 - x_1^L$ et $x_2^V = 1 - x_1^V$. De plus, un tel système étant divariant, il existe deux relations entre ces quatre paramètres intensifs ; ces relations s'écrivent :

$$\mu_1^L(T, p, x_1^L) = \mu_1^V(T, p, x_1^V) \quad \mu_2^L(T, p, 1 - x_1^L) = \mu_2^V(T, p, 1 - x_1^V)$$

46.1.2 Diagrammes binaires

Existence des diagrammes

Le caractère divariant d'un mélange binaire permet de représenter, si on fixe un des paramètres intensifs, n'importe lequel des trois autres en fonction des deux derniers.

Les tracés définissent des *courbes d'équilibre*, c'est-à-dire les relations liant les divers paramètres intensifs lorsque l'équilibre entre les deux phases est réalisé.

Toutefois, un point du diagramme binaire situé en dehors de ces courbes n'est pas forcément dépourvu de signification ; on cherchera donc à interpréter les différentes zones du tracé comprises de part et d'autre des courbes d'équilibre.

Diagrammes isothermes

On appelle diagramme binaire isotherme le tracé, à température T fixée, de la pression d'équilibre en fonction d'une fraction molaire ; il est donc formé de *deux courbes* :

- le tracé de p en fonction de x_1^L , qui porte le nom de *courbe d'ébullition*, puisque l'abscisse x_1^L est égale à la composition initiale du mélange seulement lorsque l'ébullition commence, tout le système étant encore liquide ;
- le tracé de p en fonction de x_1^V , qui porte le nom de *courbe de rosée*, puisque l'abscisse x_1^V est égale à la composition initiale du mélange seulement lorsque la condensation commence, tout le système étant encore à l'état de vapeur.

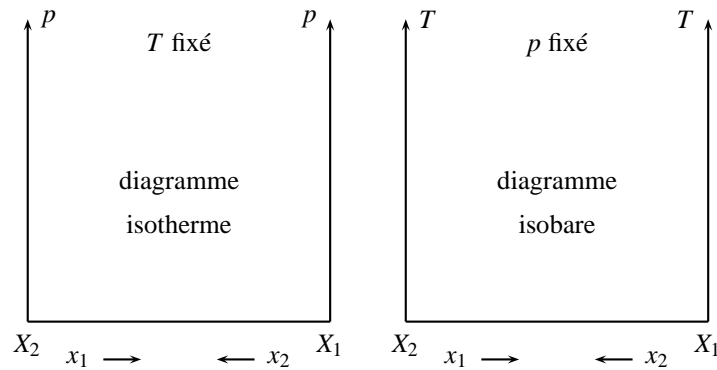


FIG. 46.1 – Forme des diagrammes binaires

Ces deux courbes correspondant à la même ordonnée et à deux variables de même dimension en abscisse ; on les trace sur un même système d'axes. Sur ce système, on fait aussi figurer les abscisses x_2^L et x_2^V , conformément au schéma de la figure 46.1.

46.2 Diagrammes binaires liquide-vapeur

46.2.1 Diagramme binaire isotherme idéal liquide-vapeur

Définition et tracé

On parle de diagramme idéal lorsque le mélange forme une solution idéale dans la phase liquide¹. Dans ce cas, l'écriture de l'égalité des potentiels chimiques mène, comme on l'a montré au chapitre précédent, à la *loi de Raoult* :

$$p_1 = x_1^V p = x_1^L p_1^*(T) \quad p_2 = x_2^V p = x_2^L p_2^*(T)$$

Les relations ci-dessus permettent d'écrire l'équation de la *courbe d'ébullition* en éliminant les fractions molaires de la phase vapeur :

$$x_1^V + x_2^V = 1 \Rightarrow p = x_1^L p_1^*(T) + (1 - x_1^L) p_2^*(T)$$

La courbe d'ébullition est donc ici une *droite*, passant par les points $(x_1^L = 0, p = p_2^*(T))$ et $(x_1^L = 1, p = p_1^*(T))$, correspondant à l'ébullition des corps purs X_1 et X_2 .

¹ Bien sûr, le mélange gazeux doit aussi former un mélange idéal de gaz parfaits, comme on l'a déjà affirmé.

On obtient de même la *courbe de rosée* en éliminant les fractions molaires de la phase liquide :

$$x_1^L + x_2^L = 1 \Rightarrow \frac{1}{p} = \frac{x_1^V}{p_1^*(T)} + \frac{1-x_1^V}{p_2^*(T)}$$

C'est une hyperbole équilatère, dont on peut remarquer qu'elle passe par les mêmes points extrêmes que la courbe d'ébullition, correspondant encore à l'ébullition des corps purs X_1 et X_2 . Une telle courbe est *toujours monotone*. Enfin, la position de ses asymptotes montre que la courbe de rosée est située *en dessous* de la courbe d'ébullition.

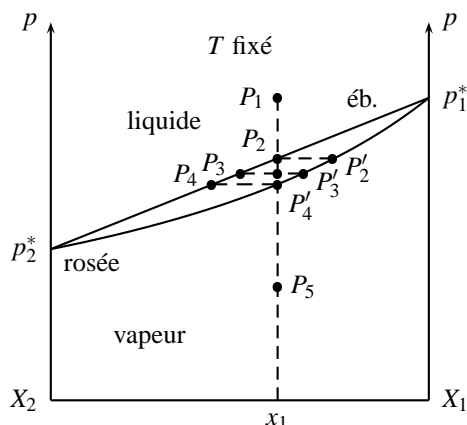


FIG. 46.2 – Diagramme binaire isotherme idéal

L'allure d'un diagramme isotherme idéal est représenté sur la figure 46.2, dans le cas où le corps X_1 est *plus volatil* que X_2 à la température T puisque $p_2^*(T) > p_1^*(T)$.

Interprétation

Sur le diagramme de la figure 46.2, considérons un mélange entièrement liquide, réalisé à haute pression (supérieure à la pression d'équilibre liquide-vapeur) et dont la composition est donnée par l'abscisse x_1 . Ce mélange est représenté par le point P_1 .

Pour réaliser l'ébullition isotherme de ce mélange, on va en abaisser progressivement la pression. Au point P_2 , l'équilibre liquide-vapeur peut être réalisé² pour une composition de la phase liquide encore égale à x_1 au point P_2 : ce point définit la *pression de début d'ébullition*.

À la même pression, la *composition de la première bulle de vapeur* est donnée par le point P'_2 ; cette première bulle est naturellement plus riche que le mélange initial dans le composé X_1 le plus volatil.

Lorsque le changement d'état se poursuit, la pression continue à diminuer³ jusqu'à atteindre, par exemple, la valeur donnée par les points P_3 et P'_3 . À ce moment, les compositions des phases liquide et vapeur sont nettement différentes. On constate en particulier que la phase liquide s'appauvrit en composé le plus volatil au fur et à mesure qu'elle disparaît, tandis que la phase vapeur a une composition qui se rapproche de plus en plus de la composition du mélange initial au fur et à mesure que la quantité de vapeur augmente.

Enfin, le point P'_4 marque la fin du changement d'état, la totalité du système étant passé à l'état de vapeur, avec bien sûr une composition de la vapeur égale à celle du mélange de départ. Le point P_4 représente la composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît.

La poursuite de la baisse de pression se fait pour un système entièrement à l'état de vapeur, jusqu'au point P_5 par exemple. Naturellement, la condensation par augmentation de pression isotherme s'interprète de la même manière, en suivant les mêmes points dans l'ordre inverse.

Le principe de la lecture et de l'interprétation des diagrammes binaires isothermes, tel qu'il a été présenté ci-dessus, est donc entièrement conservé dans le cas d'un mélange non idéal ; la forme et l'équation des courbes de rosée et d'ébullition change, mais pas leur utilisation pour décrire un changement d'état isotherme du mélange.

²On peut même affirmer que cet équilibre est réalisé si aucune contrainte cinétique ne l'en empêche ; nous n'étudierons pas ici de phénomènes de retard à l'équilibre.

³Ce phénomène est bien sûr différent de ce qu'on observe pour un changement d'état d'un corps pur, qui est entièrement réalisé à pression et température constantes.

46.2.2 Diagrammes binaires isothermes non idéaux

Cas de non-miscibilité

Le cas présenté ci-dessus correspond à un mélange complètement idéal, lorsque les deux composants X_1 et X_2 ont une structure moléculaire suffisamment voisine. Nous allons maintenant décrire le cas exactement opposé, lorsque les deux composés ont des structures moléculaires totalement différentes, empêchant la formation d'un mélange dans la phase liquide.

lorsque la vapeur est présente en même temps que les deux phases, la pression est fixée par la donnée de la température à une certaine valeur que nous noterons p^* . Elle est bien sûr différente de p_1^* et p_2^* ; nous allons montrer qu'elle est plus élevée que la plus grande de ces deux valeurs.

Par contre, la présence simultanée de la phase vapeur et d'une seule des deux phases liquides donne en général un système divariant; on peut donc espérer à nouveau tracer une courbe d'équilibre.

Considérons par exemple un système à l'équilibre formé de X_1 et X_2 dans la phase vapeur, et de X_1 seulement dans la phase liquide. Ce système est caractérisé par :

$$\mu_1^{0L}(T) = \mu_1^V = \mu_1^{0V}(T) + RT \ln \frac{x_1^V p}{p_0}$$

Notons alors que :

$$\ln \frac{x_1^V p}{p_0} = \frac{\mu_1^{0L}(T) - \mu_1^{0V}(T)}{RT} = \ln \frac{p_1^*(T)}{p_0}$$

est une constante; la courbe donnant p en fonction de x_1^V (branche de la courbe de rosée) est encore une portion d'hyperbole. Comme $x_1^V < 1$, $p > p_1^*$ sur cette courbe.

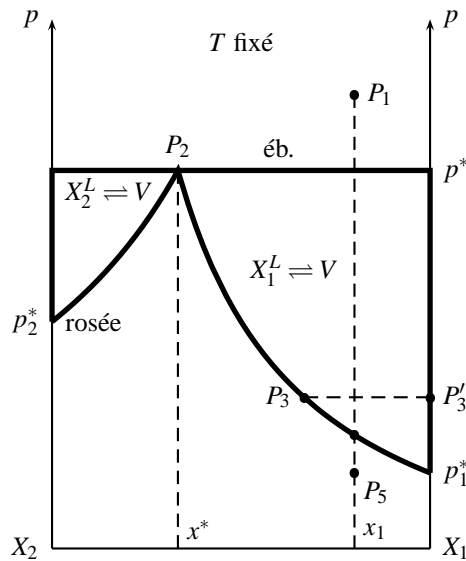


FIG. 46.3 – Diagramme binaire isotherme, cas de non-miscibilité

Le tracé de deux branches de la courbe de rosée, tel qu'il est présenté sur le diagramme de la figure 46.3, montre une intersection pour le seul point pour lequel les trois phases peuvent coexister; c'est le point de pression p^* déjà cité.

Interprétation d'un diagramme sans miscibilité

L'interprétation des courbes ainsi tracées peut être reprise comme ci-dessus. L'ébullition d'un mélange liquide de composition x_1 commence à la pression p^* ; la pression restera égale à cette valeur aussi longtemps qu'il le faudra, pendant que la composition de la phase liquide change par ébullition d'une quantité croissante de vapeur à la composition x^* .

Comme $x_1 > x^*$, le mélange liquide contenait X_1 en excès par rapport à cette composition particulière; le liquide finit ainsi par contenir X_1 seul, et la pression peut alors diminuer.

Par exemple, lorsque le mélange atteint la pression des points P_3 et P'_3 , la composition de la phase vapeur est donnée par le point P_3 , tandis que le liquide est un corps pur (P'_3).

Lorsque l'ébullition est terminée, la vapeur reprend bien sûr au point P_5 la composition du mélange initial.

On retrouve donc l'interprétation générale proposée ci-dessus pour les diagrammes idéaux, à condition de remplacer la courbe d'ébullition par la réunion de trois segments de droite.

Le point de coordonnées (x^*, p^*) est, dans le cas particulier de la non-miscibilité, un *point azéotrope* tel qu'il est défini dans le cas général ci-après.

Diagrammes binaires isothermes réels

La plupart des mélanges binaires se situent entre les deux extrêmes ci-dessus ; ils peuvent s'approcher des diagrammes idéaux en étant constitués de deux *courbes en fuseau* lorsque le mélange comprend deux espèces chimiquement assez proches, ou au contraire présenter des extrema communs dans le cas d'espèces chimiquement assez différentes.

Nous allons d'abord montrer que, si une la courbe d'ébullition présente un extremum, la courbe de rosée en présente aussi un, au même point ; c'est le *Théorème de Gibbs-Konovalov*.

Il suffit pour cela de remarquer que, sur un diagramme isotherme, $dT = 0$; un extremum est aussi caractérisé par $dp = 0$ ⁴. On peut donc écrire pour toute variation de la composition de la phase liquide le long de la courbe d'équilibre :

$$d\mu_1^L = d\mu_1^V = RT \frac{dx_1^V}{x_1^V} \quad d\mu_2^L = d\mu_2^V = -RT \frac{dx_1^V}{1-x_1^V}$$

tandis que l'identité de Gibbs-Duhem s'écrit :

$$x_1^L d\mu_1^L + x_2^L d\mu_2^L + x_1^V d\mu_1^V + x_2^V d\mu_2^V = 0$$

où, par construction, $x_1^V d\mu_1^V + x_2^V d\mu_2^V$ est nul ; on en déduit :

$$x_1^L d\mu_1^L + x_2^L d\mu_2^L = 0 \Rightarrow \frac{x_1^L}{x_1^V} = \frac{1-x_1^L}{1-x_1^V}$$

ce qui montre immédiatement que $x_1^L = x_1^V$: les deux courbes se coupent au point extremum. Comme enfin les deux courbes ne peuvent pas se croiser⁵, elles ne peuvent que présenter un extremum commun.

En présence d'un *maximum commun* des deux courbes sur un diagramme d'ébullition isotherme, on parlera de *point azéotrope positif* ; dans le cas d'un *minimum commun* des deux courbes sur un diagramme d'ébullition isotherme, on parlera de *point azéotrope négatif*.

46.2.3 Diagramme binaire isobare liquide-vapeur

Tracé des diagrammes

Il existe des changements d'état réalisés de manière isotherme par variation de pression ; toutefois, le cas le plus fréquent est celui des changements d'état isobares par chauffage (ébullition) ou refroidissement (condensation).

Au contraire des diagrammes isothermes, il n'est pas possible en général de donner, même dans le cas idéal, une équation des courbes d'ébullition et de rosée. Nous indiquerons donc seulement ci-après les propriétés les plus générales de ces diagrammes.

- Dans le cas de structures moléculaires voisines, un diagramme binaire isobare est formé de deux courbes en fuseau, toutes deux monotones, de même sens de variation, qui se coupent sur les axes au niveau des points décrivant l'ébullition des deux corps purs.
- Dans le cas de structures moléculaires très différentes, un diagramme binaire isobare est formé de deux courbes qui présentent un extremum commun, en un point dit azéotrope.
- Le composé le plus volatil ayant une pression de vapeur élevée ou une température d'ébullition basse, le sens de variation des courbes d'ébullition et de rosée est l'inverse de celui qu'on observe pour le diagramme isotherme des mêmes espèces.
- Le domaine de la phase liquide est situé à basse température, sous le fuseau de courbes ; au contraire, le domaine de la phase vapeur est situé à haute température, au dessus du fuseau de courbes.

⁴Compte tenu du caractère symétrique de ces propriétés, le théorème de Gibbs-Konovalov s'appliquera de la même façon aux diagrammes isobares que nous étudierons plus loin.

⁵Les deux courbes d'ébullition et de rosée ne peuvent pas se croiser. En effet, un tel croisement est incompatible avec la conservation de la matière ; si on imagine par exemple que sur le diagramme de la figure 46.2, les rôles des courbes d'ébullition et de rosée sont inversés, le point P'_4 y représente le début d'ébullition, et le point P_2 la fin d'ébullition... qui a lieu avant le début de celle-ci.

Interprétation

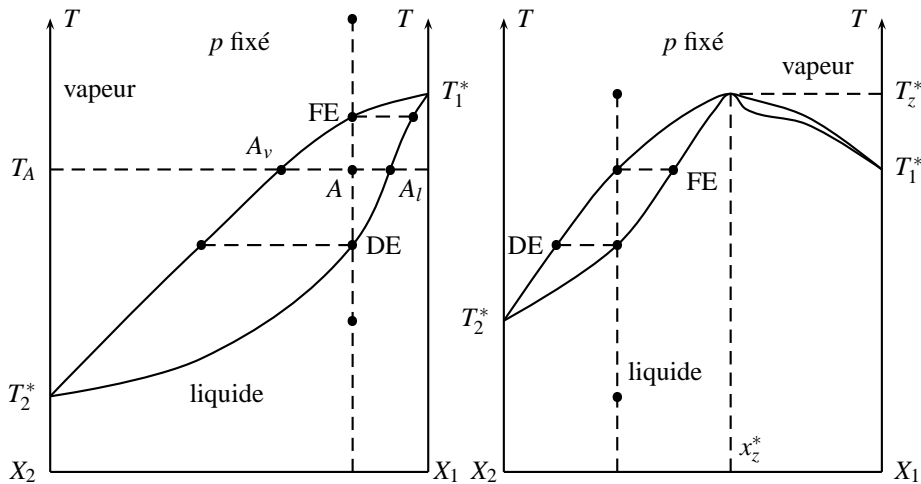


FIG. 46.4 – Diagrammes isobares liquide-vapeur

Le diagramme binaire de la figure 46.4 présente deux diagrammes isobares liquide-vapeur, l'un avec azéotrope⁶ et l'autre sans. Ces deux courbes font apparaître les pressions de début d'ébullition (DE) et de fin d'ébullition (FE). Pour chacun de ces paliers, on constate en général la différence de composition des phases liquide (sur la courbe d'ébullition, la plus basse) et vapeur (sur la courbe de rosée, disposée au-dessus de la précédente).

L'interprétation des diagrammes binaires isobares suit alors exactement le même principe que celle des diagrammes binaires isothermes.

Notons toutefois que, dans le cas d'un diagramme avec azéotrope, l'ébullition du mélange de composition x_z^* se fait à pression constante T_z^* , comme si le mélange était un corps pur ; les compositions des phases liquide et vapeur sont identiques et restent constantes au cours de l'ébullition.

46.2.4 Théorème des moments chimiques

Nécessité du théorème des moments

La lecture d'un diagramme binaire fournit par lecture directe les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur en fonction de la température et de la pression ; par contre, on n'en déduit pas directement la proportion respective de ces deux phases.

Lors de la réalisation d'une ébullition par exemple, c'est l'étude de ces proportions respectives qui indique si on est plus ou moins avancé dans l'opération d'ébullition.

Considérons *par exemple* le diagramme binaire isobare sans azéotrope⁷ de la figure 46.4. A la température T_A , le point A a pour abscisse la fraction molaire de l'espèce X_1 dans le mélange « initial » (le liquide qu'on fait bouillir, ou la vapeur qu'on cherche à condenser), tandis que les points A_l et A_v sont respectivement situés sur la courbe d'ébullition et sur la courbe de rosée.

Plus les points A et A_l sont proches, plus on est proche de la zone d'existence exclusive de la phase liquide ; au contraire, plus les points A et A_v sont proches, plus on est proche de la zone d'existence exclusive de la phase vapeur. Les proportions respectives de ces deux phases peuvent donc être déterminées en considérant la distance respective de ces divers points.

Expression du théorème des moments

Les abscisses des trois points déterminés ci-dessus peuvent s'écrire :

⁶Dans le cas de la figure, il s'agit d'un azéotrope négatif, qui correspondrait à un maximum dans le cas du diagramme isotherme, et d'un minimum dans le cas du diagramme isobare tracé ici.

⁷L'ensemble des résultats établis ici se généralisent sans difficulté à tous les types de diagrammes binaires, isobares ou isothermes, avec ou sans azéotrope.

$$x_{A_l} = x_1^L = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} \quad x_{A_v} = x_1^V = \frac{n_1^V}{n_1^V + n_2^V}$$

qu'on écrira encore :

$$x_{A_l} = \frac{n_1^L}{n^L} \quad x_{A_v} = \frac{n_1^V}{n^V} \quad x_A = \frac{n_1^L + n_1^V}{n_1^L + n_2^L + n_1^V + n_2^V} = \frac{n_1}{n^L + n^V}$$

Considérons alors les distances :

$$\overline{A_v A} = x_A - x_{A_v} = \frac{n_1 n^V - n_1^V (n^L + n^V)}{n^V (n^L + n^V)} = \frac{n_1^L n^V - n_1^V n^L}{n^V (n^L + n^V)}$$

ainsi que :

$$\overline{A A_l} = x_{A_l} - x_A = \frac{n_1^L (n^L + n^V) - n_1 n^L}{n^L (n^L + n^V)} = \frac{n_1^L n^V - n_1^V n^L}{n^L (n^L + n^V)}$$

On remarque bien sûr que les deux numérateurs sont égaux, ce qui permet de déterminer le rapport des quantités de matière des deux phases, qui constitue le théorème des moments chimiques⁸ :

$$\frac{\overline{A_v A}}{\overline{A A_l}} = \frac{n^L}{n^V} \quad (46.1)$$

46.3 Distillation

46.3.1 Distillation simple

Opération de distillation

L'opération de distillation simple consiste à réaliser l'ébullition d'un mélange liquide et à récupérer la vapeur formée au fur et à mesure de sa formation. Cette vapeur, une fois condensée, forme le *distillat*, tandis que le liquide restant forme le *résidu* de la distillation.

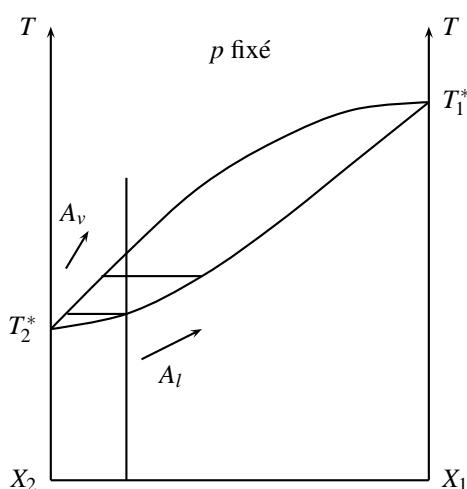


FIG. 46.5 – Distillation simple

⁸Ce nom évoque le lien géométrique avec le théorème du moment cinétique utilisé en Mécanique pour décrire un équilibre, en fonction des bras de levier. Pour constater l'analogie, on peut écrire le théorème des moments sous la forme : $n^V \overline{A_v A} = n^L \overline{A A_l}$.

Considérons la distillation isobare d'un mélange binaire sans azéotrope, dont le diagramme binaire est représenté sur la figure 46.5. Au fur et à mesure de la distillation, le distillat a une composition donnée par la courbe de rosée ; la composition correspondante évolue selon le point désigné par A_V sur ce schéma. Le distillat étant évacué de ce système binaire au fur et à mesure de sa formation, la composition du résidu évolue également, tout en restant sur la courbe d'ébullition ; la composition correspondante est indiquée par l'abscisse du point A_L du schéma.

Résultat de la distillation simple

Dans le cas de la distillation d'un mélange sans azéotrope, comme celui de la figure 46.5, on constate immédiatement que le distillat est en général plus riche dans le composé le plus volatil que le mélange de départ. La distillation simple peut n'avoir pour but que cet enrichissement partiel.

Dans le même temps, la composition du résidu s'enrichit en composé le moins volatil. Si la distillation est menée à son terme, elle peut aboutir à un résidu pur, constitué uniquement du composé le moins volatil (ici, X_1).

Notons toutefois que cette purification de X_1 présente deux limitations :

- On ne peut obtenir comme composé pur que le seul composé le moins volatil du mélange ;
- Le distillat évacué a emporté une partie notable du composé X_1 , partie qui est d'autant plus importante que la distillation progresse ; le rendement de la distillation en espèce X_1 est donc toujours faible.

De plus, la présence d'un azéotrope négatif éventuel limite l'opération ; s'il est présent, la composition limite du résidu est celle de l'azéotrope.

46.3.2 Distillation fractionnée

Principe de la distillation fractionnée

L'opération de distillation fractionnée consiste à réaliser l'opération de distillation dans une colonne réfrigérée permettant de recondenser plusieurs fois de suite le distillat au fur et à mesure de sa formation. On utilise pour cela une colonne à plateaux superposés, chaque plateau étant à température un peu moins élevée que ceux au-dessus desquels il est situé.

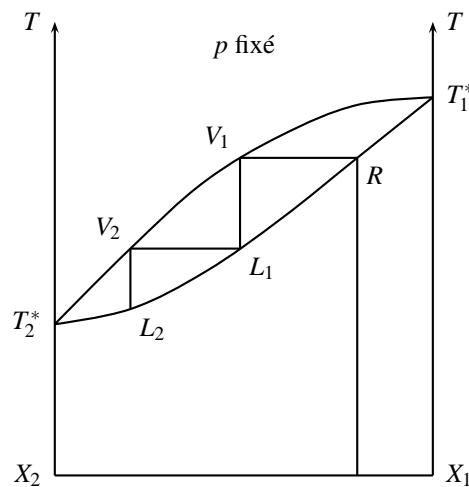


FIG. 46.6 – Distillation fractionnée

Considérons la distillation fractionnée isobare d'un mélange binaire sans azéotrope, dont le diagramme binaire est représenté sur la figure 46.6.

Au début de la distillation, la composition du mélange est donnée par le point R , qui est aussi la composition (provisoire) du résidu.

La vapeur qui se forme immédiatement au dessus de cette phase en équilibre, et en équilibre avec celle-ci, à une composition donnée par le point V_1 , enrichie dans le composé le plus volatil par rapport à R .

Sur le premier plateau refroidi à la température $T_{L_1} < T_R$, la vapeur en question se condense avec conservation de la composition, formant des gouttes de liquide à la composition donnée par le point L_1 .

Si ce liquide est en équilibre avec de la vapeur, celle-ci, de composition donnée par V_2 monte au dessus de ce plateau pour atteindre le plateau de refroidissement suivant, où la condensation forme de nouvelles gouttes de liquide de composition L_2 .

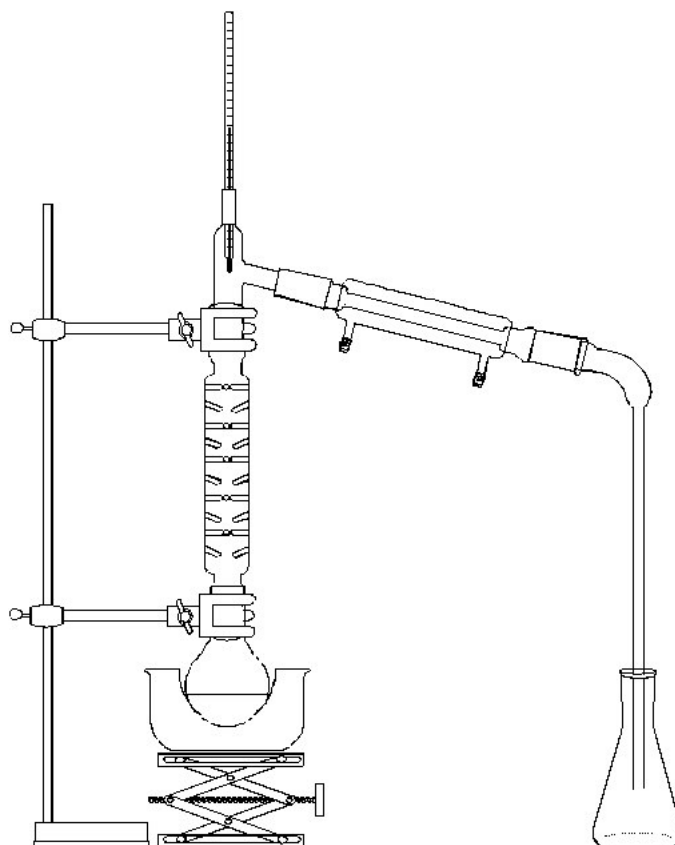


FIG. 46.7 – Colonne à distillation fractionnée

Ainsi s'établit dans la colonne de distillation (cf. fig. 46.7) un gradient de température dirigé vers le bas, tandis que la composition de la vapeur varie de façon pratiquement continue, le gaz formé en haut de la colonne étant pratiquement formé du composé X_2 le plus volatil, pur (si le nombre de plateaux est suffisant).

Notons que, dans le cas d'une distillation fractionnée réalisée en système ouvert, la composition du résidu évolue de façon continue jusqu'à atteindre celle du corps X_1 pur; les points R , L_p et V_p du diagramme de la fig. 46.6 se déplacent donc au fur et à mesure de l'opération, vers la droite dans le cas de figure tracé.

Résultat de la distillation fractionnée

On a vu qu'on peut récupérer en sommet de colonne le composé le plus volatil, pur. Au fur et à mesure que ce composé est récupéré, le résidu et l'ensemble du contenu de la colonne s'appauvrissent progressivement en composé X_2 le plus volatil, et la composition du résidu s'approche progressivement de celle du composé X_1 pur. Si on arrête à ce moment la distillation fractionnée, on a donc pu séparer X_2 pur (dans le distillat) et X_1 pur (dans le résidu).

Toutefois, ces prédictions sont infirmées en présence d'azéotrope, l'évolution de composition des phases liquide restante et vapeur formée étant limitées au fuseau de courbes exploité.

Ainsi, en présence d'un azéotrope négatif, il est impossible de 'monter' le point représentatif du résidu au delà du point correspondant; la distillation est limitée. Par exemple, le mélange d'eau et d'acide nitrique présente un azéotrope négatif qui comprend environ 70% d'acide nitrique (en masse). La distillation d'un mélange industriel, moins riche que cet azéotrope, ne peut pas purifier l'acide nitrique au delà de cette proportion⁹. L'obtention d'acide nitrique pur (acide fumant) est réalisée industriellement par d'autres voies (synthèse directe en autoclave).

De la même façon, en présence d'un azéotrope positif, il est impossible de 'descendre' le point représentatif du distillat en deçà du point correspondant; la distillation est limitée. Par exemple, le mélange d'eau et d'éthanol présente un azéotrope positif qui comprend environ 98% d'éthanol (en volume). La distillation d'un mélange industriel, moins riche que cet

⁹Mais on peut isoler l'eau pure dans le distillat, ce qui ne présente bien sûr guère d'intérêt.

azéotrope, ne peut pas purifier l'éthanol au delà de cette proportion¹⁰. L'obtention d'éthanol pur est réalisée industriellement par distillation de mélanges ternaires eau, benzène, éthanol.

Colonne de raffinage

Il est possible de récupérer, dans une colonne à distillation fractionnée à plateaux multiples, des mélanges de composition variée selon le niveau de la colonne. C'est le principe adopté dans la distillation du pétrole brut ; de la base au sommet des tours de distillation, la composition chimique des produits extraits varie depuis les huiles lourdes jusqu'au méthane, en passant par le gazole, le kérosène, l'essence, le butane et le propane.

¹⁰Mais on peut ici encore isoler l'eau pure dans le résidu, ce qui ne présente pas non plus d'intérêt.

47

La réaction chimique



GUSTAV ROBERT KIRCHHOFF (1824–1887)

47.1 Lois de base

47.1.1 Affinité chimique

Définition et propriétés

Rappelons ici que, pour une réaction chimique écrite sous la forme conventionnelle $\sum_i \nu_i X_i \rightleftharpoons 0$ avec les variations de quantité de matière reliées entre elles et à l'avancement $d\xi$ par la donnée des coefficients stœchiométriques algébriques, $dn_{X_i} = dn_i = \nu_i d\xi$, l'affinité chimique a été définie comme $\mathcal{A} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \sum_i \nu_i \mu_i$. Ainsi, la variation isobare isotherme de l'enthalpie libre est-elle donnée par les relations $dG = -\mathcal{A}d\xi$, ce qui permet de prévoir le sens d'évolution spontanée ($dG < 0$) d'une réaction :



SENS D'ÉVOLUTION D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

Une réaction chimique évolue, lorsque l'affinité chimique \mathcal{A} n'est pas nulle, dans le sens direct \rightarrow ¹ lorsque $\mathcal{A} > 0$, et dans le sens inverse \leftarrow ² lorsque $\mathcal{A} < 0$.

Les considérations ci-dessus expliquent le choix conventionnel de signe dans la définition de l'affinité chimique. La réaction s'arrête³ lorsque l'évolution n'est plus possible, c'est-à-dire lorsque G a atteint son minimum.

¹ On parle aussi d'évolution dans le sens 1, celui de l'écriture conventionnelle de la réaction.

² On parle aussi d'évolution dans le sens 2, celui qui est inverse de l'écriture conventionnelle de la réaction.

³ Au moins, on peut affirmer que la réaction s'arrête à coup sûr, aucune évolution n'étant plus thermodynamiquement possible. N'oublions pas que la réaction peut s'arrêter bien avant pour deux raisons différentes : la *disparition* d'un réactif limitant, et la *cinétique* qui, si elle est trop lente, peut être équivalente en pratique à un arrêt de la réaction



CONDITION THERMODYNAMIQUE D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Une réaction est à l'équilibre thermodynamique lorsque les quantités de matière présentes imposent la relation $\mathcal{A} = 0$.

L'ensemble de ces relations justifie l'importance du calcul de l'affinité chimique \mathcal{A} , en fonction des activités des espèces présentes⁴, afin de prévoir l'évolution de l'avancement⁵.

Affinité standard

L'affinité chimique s'écrit, compte tenu de l'écriture conventionnelle des potentiels chimiques :

$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i = - \sum_i \nu_i (\mu_i^0(T) + RT \ln a_i)$$

qu'on peut encore écrire $\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) - RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$, soit encore :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q$$

où on a ainsi défini l'*affinité chimique standard* de la réaction, fonction seulement de la température⁶, par :

$$\mathcal{A}^0(T) = - \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) \quad (47.1)$$

tandis que le *produit des activités* est défini comme :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (47.2)$$

et cette grandeur dépend en général de la température, de la pression et de la composition chimique du système à l'instant de l'étude.

Notation de Lewis

L'affinité chimique standard fait apparaître, compte tenu des signes des coefficients stœchiométriques algébriques, la grandeur :

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0(T) = \sum_{\nu_i > 0} \nu_i \mu_i^0(T) - \sum_{\nu_i < 0} |\nu_i| \mu_i^0(T)$$

où la première somme est relative aux produits de la réaction, et la seconde aux réactifs ; puisque $G = \sum_i n_i \mu_i$, ces deux sommes s'identifient formellement à des valeurs d'enthalpie libre dans deux états particuliers.



RÉACTION DE RÉFÉRENCE

On appelle *réaction de référence* associée à une réaction réelle $\sum_i \nu_i X_i \rightleftharpoons 0$ à la température T la **transformation isotherme dont l'état initial est formé des réactifs, en quantités stœchiométriques, dans leur état standard (corps purs, pression p^0), et dont l'état final est formé des produits, en quantités stœchiométriques, dans leur état standard (corps purs, pression p^0)**⁷. L'affinité standard $\mathcal{A}^0(T)$ de la réaction étudiée est alors reliée à la variation d'enthalpie libre standard de la réaction de référence $\Delta_r G^0(T)$ par la relation :

$$\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T)$$

⁴Ceci inclut éventuellement des espèces qui ne figurent pas au bilan de la réaction –et dont les quantités de matière ne varient donc pas– mais dont la présence modifie l'activité des réactifs ou des produits, par exemple par un simple effet de dilution.

⁵Affinité, activités, avancement... termes à ne pas confondre !

⁶Cette grandeur dépend bien sûr aussi du choix des coefficients stœchiométriques, donc de l'arbitraire relatif qui permet de multiplier tous ces coefficients par une même constante sans changer la réaction étudiée. On prendra soin de fixer cet arbitraire avant de débiter l'étude quantitative d'une réaction.

⁷Pour cette raison, la réaction de référence est décrite comme une réaction fictive, totale, isobare à p^0 , isotherme, menée à partir de réactifs physiquement séparés, et suivie d'une séparation physique des produits.

Pour cette raison, on a longtemps utilisé la *notation de Lewis*, aujourd'hui obsolète, selon :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G \Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q$$

soit encore $\Delta_r G = -\mathcal{A}$. Cette notation présente des risques de confusion entre la grandeur $\Delta_r G$ (dont le signe dépend du sens d'avancement effectif de la réaction à un instant donné, et qui s'annule à l'équilibre) et ΔG qui est une variation finie toujours négative si l'état final est un état d'équilibre. Nous l'éviterons donc dans la mesure du possible pour $\Delta_r G$, mais pas pour $\Delta_r G^0(T)$ qui ne présente pas de risque de confusion.

47.1.2 Loi de Guldberg et Waage

Énoncé de la loi

L'équilibre thermodynamique est caractérisé par la relation $\mathcal{A} = 0$ qui prend ici le nom de loi de Guldberg et Waage⁸ sous la forme :

$$\mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q_{eq} = 0 \quad (47.3)$$

$$\prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = \exp\left(\frac{\mathcal{A}^0(T)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$$

Les diverses activités ne dépendent que de p et T , et des quantités de matière, elles-mêmes liées à l'avancement de la réaction ξ ; chaque équilibre chimique fixe donc une équation liée à son avancement.

En fonction de la valeur de la variance, cette équation est ou non suffisante pour une résolution complète du problème thermodynamique.

Constante thermodynamique d'équilibre

La valeur particulière prise par le paramètre Q à l'équilibre, telle qu'elle a été déterminée ci-dessus, ne dépend que de la température ; on la nomme *constante thermodynamique d'équilibre* $K(T)$, ce qui permet d'écrire la condition d'équilibre sous la forme :

$$Q_{eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = K(T) \text{ avec } \Delta_r G^0(T) + RT \ln K(T) = 0 \quad (47.4)$$

tandis qu'on étudiera l'évolution hors d'équilibre au moyen de l'affinité chimique :

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K(T)}{Q} \text{ avec } Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (47.5)$$

dont le signe permet de prédire le sens d'évolution à partir d'un état dans lequel les activités a_i sont connues.

47.2 Tables thermodynamiques

47.2.1 Grandeurs de référence

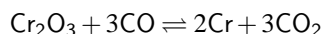
Réactions de formation

On a vu que l'étude d'une réaction chimique réelle à la température T passe par l'étude de la réaction chimique de référence qui lui est associée ; celle-ci mène des réactifs purs dans leur état standard aux produits purs dans leur état standard.

⁸Historiquement appelée loi d'action des masses, elle a été énoncée en 1867 par le mathématicien et chimiste norvégien CATO GULDBERG (1836-1902) associé au chimiste norvégien PETER WAAGE (1833-1900).

Les états initial et final de la réaction de référence étant relatifs aux réactifs et produits isolés (et non à leur mélange en vue d'une réaction particulière), on peut leur associer des grandeurs thermodynamiques intrinsèques : des tables thermodynamiques précisent les méthodes permettant de calculer les grandeurs $\mu_i^0(T)$ à toute température.

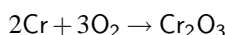
Ces grandeurs sont basées sur la notion de *réaction de formation* que nous définirons de la façon suivante. Considérant une réaction chimique quelconque, on remarquera que la liste des *corps simples* nécessaires à la formation des réactifs et des produits est la même. Prenant pour exemple la réduction de l'oxyde de chrome par le monoxyde de carbone :



pour laquelle la production des réactifs comme des produits exige 3mol de carbone, 6mol d'oxygène et 2mol de chrome.

On appelle *réaction de formation* d'une espèce chimique la réaction de référence qui forme cette espèce à partir des corps simple pris dans leur état stable sous p^0 à la température T d'étude.

Ainsi, la réaction de formation de Cr_2O_3 est-elle la réaction de référence associée au bilan :



où le chrome est pris dans son état métallique et le dioxygène à l'état gazeux.

La variation d'une grandeur thermodynamique X au cours de la réaction de formation de l'espèce A sera notée indifféremment $\Delta_f X_A^0(T)$ ou bien X_{fA}^{0T} .

Loi de Hess

De façon évidente, le bilan des réactions de formation des produits diminué du bilan des réactions de formation des réactifs forme la réaction de référence elle-même. On en déduit les lois de Hess⁹ :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T)$$

pour l'enthalpie libre, et surtout :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T) \quad (47.6)$$

pour l'enthalpie¹⁰.

Entropie standard

Les enthalpies standard définies ci-dessus le sont relativement à une valeur de référence arbitraire, puisque la définition posée revient à considérer que $H = 0$ pour un corps simple dans son état standard. Un tel arbitraire se traduit par une origine arbitraire de l'origine des valeurs énergétiques, pour H comme pour G , ce qui est conforme à l'usage en Physique.

Toutefois, adopter un usage analogue pour l'entropie (c'est-à-dire, choisir une origine arbitraire pour une situation telle que $S = 0$) mène à une double difficulté d'interprétation :

- La fonction enthalpie libre $G = H - TS$ est alors définie à une fonction affine arbitraire de T près ; un tel arbitraire n'est en fait pas gênant sur le plan théorique, mais il le reste sur le plan pratique.
- un choix arbitraire de la situation telle que $S = 0$ n'est pas compatible avec l'interprétation statistique de l'entropie et le principe de Nernst (ou troisième principe de la Thermodynamique) qui affirme que l'entropie de toutes les phases condensées tend vers zéro lorsque $T \rightarrow 0\text{K}$.

Nous choisirons donc de définir l'entropie standard $S^0(T)$ comme celle d'un corps pur, dans son état standard, pris à la température T , déterminée de sorte que l'entropie du même corps, extrapolé à la température $T = 0\text{K}$, s'annule :

$$S^0(T) = \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT$$

⁹Le chimiste russe d'origine suisse GERMAIN HENRI HESS (1802-1850) contribua à la création de la thermochimie en énonçant la loi qui porte son nom : *la chaleur gagnée ou perdue lors d'une réaction dépend de l'état initial du système et de son état final, mais pas des états intermédiaires*. Cette loi concerne donc $\Delta_r H^0$; sa généralisation à $\Delta_r S^0$ est ultérieure.

¹⁰Bien qu'il soit possible de formuler une loi analogue pour l'entropie, nous verrons au paragraphe suivant qu'on ne procède pas de cette manière.

Ainsi, les valeurs numériques des entropies standard respectent l'interprétation usuelle de la grandeur S : l'entropie standard d'un corps en phase gazeuse est en général nettement supérieure (de l'ordre de quelques centaines de $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) à celle des corps en phase condensée (quelques dizaines de $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Toutefois, le changement d'origine ne modifie pas l'expression de la loi de Hess :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_i^0(T) \quad (47.7)$$

47.2.2 Lois de Kirchhoff

Première loi de Kirchhoff

La loi de Hess établie plus haut pour l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$ permet en général de déterminer celle-ci à partir de la lecture des tables thermodynamiques établies à la température T , pour les enthalpies de formation $\Delta_f H_i^0(T)$ des différents réactifs ou produits de la réaction à cette température.

Toutefois, il arrive fréquemment que les tables thermodynamiques ne fournissent pas les informations nécessaires à la température souhaitée T_2 mais seulement à une autre température T_1 . La première loi de Kirchhoff¹¹ permet de réaliser le changement de température souhaité à partir de tables de correction.

Cette loi est basée sur la définition de la capacité thermique isobare molaire :

$$c_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

qui s'étend bien sûr aux corps simples, restant dans leur état standard, sous la pression de 1bar ; la capacité thermique molaire ainsi définie porte le nom de capacité thermique isobare molaire standard :

$$c_p^0(T) = \left(\frac{\partial \Delta_f H^0(T)}{\partial T} \right)_{p=p^0} = \frac{d}{dT} \Delta_f H^0(T)$$

On en déduit bien sûr le principe d'établissement de la règle de correction en température :

$$\Delta_f H_i^0(T_2) = \Delta_f H_i^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_{p,i}^0(T) dT$$

Cette correction exige bien sûr de connaître des tables précisant les valeurs de $C_{p,i}^0(T)$ pour tous les corps simples pour diverses températures. Ces valeurs, déterminées par des mesures calorimétriques, sont en général présentées sous forme de fonctions d'interpolation, par exemple sous la forme :

$$c_{p,i}^0(T) = a_i + b_i T + c_i T^2$$

pour chaque corps simple étudié.

La loi de Hess mène alors directement à :

$$\frac{d}{dT} \Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i c_{p,i}^0(T)$$

ou on pose encore parfois :

$$\Delta_r c_p(T) = \sum_i \nu_i c_{p,i}^0(T)$$

ce qui permet d'écrire la première loi de Kirchhoff :

$$\frac{d}{dT} \Delta_r H^0(T) = \Delta_r c_p^0(T) \quad (47.8)$$

avec donc :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r c_p^0(T) dT$$

¹¹Le physicien allemand GUSTAV ROBERT KIRCHHOFF (1824-1887) est l'auteur de nombreux travaux fondamentaux dans divers domaines de la Physique et de la Chimie. L'analyse spectrale et l'étude du rayonnement ont fait de la spectrographie un moyen d'analyse chimique systématique. Les lois des réseaux électriques qui portent son nom sont à l'origine de l'étude systématique de l'électricité. On lui doit encore des travaux dans les domaines de l'élasticité, de l'hydrodynamique, de l'optique, et de la Thermodynamique : ce sont ces derniers qui sont évoqués ici.

Seconde loi de Kirchhoff

La seconde loi de Kirchhoff, relatives aux variations des grandeurs $S_i^0(T)$, se déduit de la même façon que ci-dessus de l'expression $dH = TdS + Vdp$, d'où on tire immédiatement $\frac{c_p(T)}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ ou, pour les corps simples dans leur état standard, $\frac{c_{p,i}^0(T)}{T} = \frac{d}{dT}S_i^0(T)$, ce qui mène à la seconde loi de Kirchhoff :

$$\frac{d}{dT}\Delta_r S^0(T) = \frac{\Delta_r c_p^0(T)}{T} \quad (47.9)$$

avec donc :

$$\Delta_r S^0(T_2) = \Delta_r S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r c_p^0(T)}{T} dT$$

Le problème des changements d'état

Les lois de Kirchhoff (47.8) et (47.9) ci-dessus supposent implicitement qu'il n'existe pas de changement d'état des divers réactifs et produits entre les températures T_1 et T_2 .

Ainsi par exemple, il n'est pas possible d'utiliser les données thermodynamiques relatives au corps X_i à la température T_2 (à l'état liquide) si on dispose seulement de valeurs de $\Delta_f H_i^0(T_1)$ et de $S_i^0(T_1)$ relatives au même corps à la température T_1 (à l'état solide), c'est-à-dire dans le cas où la température de fusion T^* (sous $p = p^0$) s'intercale entre les valeurs T_1 et T_2 .

On peut toutefois contourner cette impossibilité de deux manières différentes :

- si on tient compte des modifications apportées à l'enthalpie molaire et à l'entropie molaire d'un corps simple lors du changement d'état (passage de l'état a à l'état b de manière réversible, isotherme et isobare), $\Delta H_{a \rightarrow b} = \mathcal{L}_{a \rightarrow b}(T^*)$ et $\Delta S_{a \rightarrow b} = \frac{\mathcal{L}_{a \rightarrow b}(T^*)}{T^*}$, ce qui permet d'écrire $\Delta_f H_i^0(T_2) = \Delta_f H_i^0(T_1) + \int_{T_1}^{T^*} c_{p,i}^{0,a}(T) dT + \mathcal{L}_{a \rightarrow b}(T^*) + \int_{T^*}^{T_2} c_{p,i}^{0,b}(T) dT$, et de même $S_i^0(T_2) = S_i^0(T_1) + \int_{T_1}^{T^*} \frac{c_{p,i}^{0,a}(T)}{T} dT + \frac{\mathcal{L}_{a \rightarrow b}(T^*)}{T^*} + \int_{T^*}^{T_2} \frac{c_{p,i}^{0,b}(T)}{T} dT$;
- ou encore, si on dispose de tables thermodynamiques extrapolées, proposant des valeurs numériques relatives à un état instable : le liquide au-dessous de sa température de fusion par exemple¹².

47.2.3 Approximation d'Ellingham

Définition

Les valeurs des capacités thermiques isobares molaires $c_p^0(T)$ dépendent de manière significative du corps étudié ; toutefois, les ordres de grandeur de ces capacités thermiques restent toujours de l'ordre de grandeur¹³ de quelques dizaines de $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans l'expression donnant $\Delta_r c_p^0(T) = \sum_i c_{p,i}^0(T)$, les termes relatifs aux produits apparaissent avec le signe +, ceux relatifs aux réactifs avec le signe – ; leur quasi-annulation deux à deux est donc fréquente et la valeur de $\Delta_r c_p^0$ reste souvent faible.

On utilise alors souvent une approximation consistant à négliger ces variations :



APPROXIMATION D'ELLINGHAM

On applique à une réaction chimique l'approximation d'Ellingham¹⁴ si on suppose :

$$\Delta_r c_p^0(T) \simeq 0 \quad \forall T$$

¹²Cette extrapolation est bien sûr basée sur l'exploitation numérique des valeurs des chaleurs latentes de changement d'état, conformément à la seconde méthode présentée ci-dessus.

¹³On peut proposer une évaluation de cet ordre de grandeur dans le cas par exemple d'un gaz parfait ; on sait alors que $c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ soit, pour un gaz diatomique ($\gamma = 1.40$), une valeur de $c_p = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

¹⁴Le chimiste anglais HAROLD JOHANN ELLINGHAM (1897-1975) est l'auteur de divers travaux dans le domaine de l'électrochimie appliquée. Nous retrouverons son nom à l'occasion de l'étude des diagrammes nécessaires à l'étude de l'oxydation en phase sèche, diagrammes basés sur la comparaison des fonctions $\Delta_r G^0(T)$ pour diverses réactions d'oxydation. Le tracé de ces diagrammes est bien sûr simplifié s'ils sont formés de segments de droites.

Propriétés

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, les grandeurs $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ sont des constantes $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ indépendantes de la température.

On en déduit immédiatement que :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

est une fonction affine de la température.

47.2.4 Récapitulatif : lecture des tables thermodynamiques

L'établissement des caractéristiques thermodynamiques d'une réaction chimique se font, compte tenu de l'ensemble de ce qui précède, dans un ordre qui est généralement invariable :

- Choix de l'écriture conventionnelle de la réaction, $\sum_i \nu_i X_i \rightleftharpoons 0$. En particulier, on doit choisir le sens de réaction (réactifs/produits) et choix conventionnel des coefficients stœchiométriques (entiers, fractionnaires...);
- Lecture à partir des tables thermodynamiques disponibles à la température T_1 , des valeurs des $\Delta_f H_i^0(T_1)$ et $S_i^0(T_1)$ pour tous les corps (réactifs et produits) présents au bilan de la réaction ;
- Établissement, par les lois de Hess, des grandeurs de réaction $\Delta_r H^0(T_1) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T_1)$ et $\Delta_r S^0(T_1) = \sum_i \nu_i S_i^0(T_1)$ à la température T_1 ;
- Si nécessaire, utilisation des lois de Kirchhoff pour passer de la température T_1 de définition des tables à la température T_2 d'étude de la réaction. Cette utilisation se fait en deux temps :
 - Lecture à partir des tables thermodynamiques des fonctions $c_{p,i}^0(T)$ des réactifs et produits et combinaison linéaire fournissant $\Delta_r c_p^0(T) = \sum_i \nu_i c_{p,i}^0(T)$;
 - Calcul des nouvelles valeur de $\Delta_r H^0(T_2)$ et $\Delta_r S^0(T_2)$ par intégration, $\Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r c_p^0(T) dT$ et

$$\Delta_r S^0(T_2) - \Delta_r S^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r c_p^0(T)}{T} dT.$$

Cette étape n'est pas nécessaire si la température d'étude est identique à celle des tables ou bien si (par exemple fautes de données concernant les $c_{p,i}^0(T)$, ou parce que l'énoncé le précise) on applique l'approximation d'Ellingham.

- Calcul de la valeur de $\Delta_r G^0(T_2) = -\mathcal{A}_0(T_2)$, et donc de $K(T_2)$ par application de $\Delta_r G^0(T_2) + RT_2 \ln K(T_2) = 0$;
- Application des lois thermodynamiques de l'évolution ou de l'équilibre¹⁵ :
 - Dans certains cas, on détermine le signe de $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T_2) - RT_2 \ln Q = RT_2 \ln \frac{K(T_2)}{Q}$ pour préciser le sens d'évolution de la réaction (i.e., le signe de \mathcal{A}) si on part d'un état caractérisé par une valeur précise de Q ;
 - Dans d'autres cas, on établit une équation (sous la forme $\mathcal{A} = 0$ ou $Q = K(T_2)$) pour l'inconnue ξ qui permet de déterminer l'état d'équilibre final.
- Enfin, on peut déterminer la valeur de ΔG en comparant l'état initial (donné par l'énoncé) et l'état final (déterminé ci-dessus) pour vérifier que, conformément aux deux principes de la Thermodynamique, l'enthalpie libre diminue au cours d'une transformation spontanée monobare monotherme ($\Delta G < 0$).

47.3 Équilibres chimiques et déplacement d'équilibres

47.3.1 Étude des équilibres chimiques

Équilibre, perturbation, relaxation

L'étude, pour des conditions initiales fixées et à température T et pression p données, d'un équilibre chimique $\sum_i \nu_i X_i \rightleftharpoons 0$ passe par la résolution de l'équation décrivant l'équilibre chimique, $\mathcal{A}^0(T) = RT \ln K(T) = RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$, qui fournit une

¹⁵Pour cette étape et la suivante, on ne peut pas se contenter de prendre en compte les espèces présentes au bilan de la réaction ; les espèces inertes (solvants, gaz diluants, etc.) influent en effet sur les valeurs des concentrations, pressions partielles ou fractions molaires, donc sur les activités a_i des réactifs et produits X_i et, par la-même, sur la valeur du terme Q .

équation¹⁶ pour l'inconnue ξ (avancement de la réaction), puisque les diverses activités a_i ne dépendent que des quantités de matière $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$ et de la pression p .

Lorsque cet équilibre est réalisé, l'affinité chimique de la réaction est nulle $\mathcal{A} = 0$; au cas où le système peut être le siège de plusieurs réactions chimiques, toutes celles qui réalisent simultanément l'équilibre vérifient de même $\mathcal{A}_q = 0 \quad \forall q$.

Nous étudierons dans la suite l'effet d'une perturbation apportée à l'équilibre chimique ainsi réalisé. Cette perturbation se traduit par une faible modification d'un des facteurs d'équilibre : température T , pression p ou quantité(s) de matière n_i .

Nous nous placerons dans la suite dans le cas où cette perturbation est suffisamment faible pour qu'on puisse la considérer comme infinitésimale ; nous écrivons donc, après perturbation $d\mathcal{A}$ la nouvelle valeur de l'affinité chimique. Le signe de $d\mathcal{A}$ permet de prévoir l'évolution ultérieure du système :

- si $d\mathcal{A} > 0$, le système suit une relaxation (retour à l'équilibre) par évolution dans le sens 1 ou \rightarrow : la quantité de produits augmente (sauf si un des réactifs est en quantité limitante) ;
- si $d\mathcal{A} < 0$, le système suit une relaxation (retour à l'équilibre) par évolution dans le sens 2 ou \leftarrow : la quantité de réactifs augmente (sauf si un des produits est en quantité limitante) ;
- enfin, si $d\mathcal{A} = 0$, le système est resté à l'équilibre (au moins au premier ordre) ; cet équilibre est indifférent à la modification qu'on lui a imposé.

Cette étude (équilibre, perturbation, relaxation) porte le nom d'étude du *déplacement de l'équilibre chimique* ; l'étude d'un tel déplacement est basée sur le calcul de $d\mathcal{A}$, que nous allons présenter.

Évaluation de l'affinité

L'affinité chimie \mathcal{A} doit être évaluée à partir de l'expression générale $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$ où l'activité a_i de l'espèce

X_i peut s'exprimer, selon le cas, par une des expressions ci-après :

- pour un corps seule dans sa phase, $a_i = 1$;
- pour un corps en solution idéale (liquide ou solide), $a_i = x_i = n_i/n_T$, si n_T désigne la quantité de matière totale de la phase étudiée ;
- pour un soluté en solution diluée, $a_i = [X_i]/C^0$; l'affinité du solvant \mathcal{S} est alors égale à $a_{\mathcal{S}} = x_{\mathcal{S}} \simeq 1$;
- pour un gaz, $x_i = p_i/p^0$ où on peut exprimer la pression partielle p_i sous l'une des formes $p_i = x_i p = n_i p/n_T$ ou $p_i = n_i RT/V$.

47.3.2 Loi de Van't Hoff

Perturbation par variation de température

Lors d'une perturbation par variation de la température, *toutes choses égales par ailleurs*, on peut écrire :

$$\frac{d}{dT} \frac{\mathcal{A}}{T} = \frac{1}{T^2} \left(T \frac{d\mathcal{A}}{dT} - \mathcal{A} \right)$$

et, pour une perturbation à partir d'un état d'équilibre tel que $\mathcal{A} = 0$, on aura donc $d \left(\frac{\mathcal{A}}{T} \right) = \frac{1}{T} d\mathcal{A}$ et le signe de $d\mathcal{A}$ est

donc aussi celui de $d \left(\frac{\mathcal{A}}{T} \right) = d \left(\frac{\mathcal{A}^0}{T} \right) = -d \left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right)$.

Relation de Gibbs Helmholtz

Notons que $dG = -SdT + Vdp$ permet d'écrire, à pression fixée :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T^2} (-ST - G)$$

qu'on écrira sous la forme :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (47.10)$$

¹⁶Notons que cette équation n'a pas toujours de solution ; il est possible que l'équilibre soit rompu par exemple par disparition d'un réactif limitant. Le cas échéant, une étude préalable de la variance du système permet de prévoir l'apparition éventuelle d'autres difficultés : réactions incompatibles, etc.

qui porte le nom de relation de Gibbs-Helmholtz; cette relation, écrite pour les réactifs et les produits de la réaction, mène immédiatement à la forme thermochimique :

$$\frac{d}{dT}\Delta_r G^0(T) = -\frac{1}{T^2}\Delta_r H^0(T) \quad (47.11)$$

Loi de Van't Hoff

Après perturbation par variation de la température, l'affinité chimique prend le signe de :

$$-d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right) = \frac{1}{T^2}\Delta_r H^0(T)dT$$

On en conclut la loi de Van't Hoff¹⁷; lors d'une augmentation de température ($dT > 0$), le sens de déplacement de l'équilibre est le sens direct \rightarrow si $\Delta_r H^0 > 0$, donc si la réaction est *endothermique*, et dans le sens inverse \leftarrow si $\Delta_r H^0 < 0$, donc si la réaction est *exothermique*.



LOI DE MODÉRATION DE VAN'T HOFF

Lors de la perturbation d'une réaction chimique par modification de la température, chacun des équilibres chimiques se déplace dans le sens qui modère la perturbation imposée : si la température augmente, l'équilibre évolue dans le sens endothermique ; si la température diminue, l'équilibre évolue dans le sens exothermique.

Les équilibres athermiques (avec $\Delta_r H^0(T) = 0$) ne sont pas déplacés par une modification de la température¹⁸.

On remarque bien qu'il s'agit d'une loi de modération puisqu'une évolution dans le sens exothermique, par exemple, tend à augmenter la température du milieu réactionnel.

Forme intégrale

La loi de Van't Hoff peut aussi être réécrite en remarquant que :

$$-\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} = R \ln K(T) \Rightarrow \frac{d}{dT} \ln K(T) = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

ce qui permet de donner à la loi de Van't Hoff une forme intégrale :

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} dT$$

En particulier, dans le cas où on peut appliquer l'approximation d'Ellingham, on aura :

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

47.3.3 Loi de Le Châtelier

Perturbation par variation de pression

L'affinité chimique d'une réaction peut être décomposée en un terme $\mathcal{A}_1(p)$ qui dépend de la pression, et un autre terme qui n'en dépend pas :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_1(p) + \mathcal{A}_2 \quad \mathcal{A}_1(p) = -RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)^{\Delta_r \nu_g}$$

¹⁷Le chimiste néerlandais JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF (1852-1911) est l'auteur de divers travaux. Outre la Thermodynamique, ils ont porté sur les domaines de la stéréochimie (notion de carbone tétraédrique), de la cinétique chimique et de l'osmose. Il reçoit le prix Nobel en 1901.

¹⁸Une réaction chimique ne peut être athermique que de façon approchée, ou alors pour une seule valeur de la température T .

où on a choisi de noter $\Delta_r \nu_g = \sum_i^{\text{gaz}} \nu_i$, qui désigne la somme algébrique des coefficients stœchiométriques des espèces gazeuses figurant au bilan de la réaction. On peut aussi considérer que ce coefficient $\Delta_r \nu_g$ désigne la quantité de matière d'espèces gazeuses lorsque la réaction de référence a lieu ; ce terme est positif si cette réaction de référence produit plus d'espèces gazeuses qu'elle n'en consomme, et négatif dans le cas contraire.

Loi de Le Châtelier

Lors d'une perturbation par variation de la température, *toutes choses égales par ailleurs*, on peut donc écrire :

$$d\mathcal{A} = -RT \Delta_r \nu_g \frac{dp}{p}$$



RÉACTIONS INDIFFÉRENTES À LA PRESSION

Lorsqu'une réaction chimique vérifie $\Delta_r \nu_g = 0$, elle est indifférente à la pression.

En particulier, la pression n'est plus un facteur d'équilibre et la variance¹⁹ d'un système qui n'est le siège que de réactions indifférentes à la pression vaut $v = N - r + 1 - \phi - k$.

Dans tous les cas où la pression est un facteur d'équilibre, une augmentation de pression ($dp > 0$) se traduit par un déplacement de l'équilibre dans le sens direct (\rightarrow ou sens 1) si $\Delta_r \nu_g < 0$, donc si ce déplacement diminue la quantité de matière présente sous forme gazeuse. Au contraire, une diminution de pression ($dp < 0$) se traduit par un déplacement de l'équilibre dans le sens direct (\rightarrow ou sens 1) si $\Delta_r \nu_g > 0$, donc si ce déplacement augmente la quantité de matière présente sous forme gazeuse ; il s'agit donc d'une loi de modération²⁰ :



PRINCIPE DE LE CHÂTELIER

Lorsqu'une réaction chimique vérifie n'est pas indifférente à la pression, toute variation de celle-ci s'accompagne d'un déplacement de l'équilibre dans le sens qui tend à modérer cette augmentation de pression : production d'espèces gazeuses si la pression a diminué, consommation de ces espèces si la pression a augmenté.

47.3.4 Ajout et retrait d'espèces sans influence sur l'équilibre

Certaines espèces chimiques peuvent être ajoutées ou retirées sans influencer l'équilibre²¹ ; ce sont toutes celles dont l'activité est égale à l'unité, indépendamment de leur quantité.



PHASES CONDENSÉES

Les phases condensées seules dans leur phase peuvent être ajoutées ou retirées du milieu réactionnel sans influencer l'équilibre.

Il faut bien sûr vérifier, lors du retrait de l'espèce considérée, qu'elle reste présente dans le milieu réactionnel.

47.3.5 Ajout d'un composant inerte

Considérons maintenant le cas de l'ajout²² au milieu réactionnel d'un composant inerte (c'est-à-dire, n'apparaissant pas au bilan de la réaction) mais ayant une influence sur les activités (constituant présent en mélange dans une phase, liquide ou vapeur, présentant des réactifs ou produits).

La quantité de matière totale dans cette phase change, ce qui provoque une *dilution* de la phase ψ en question. Nous allons distinguer les ajouts isochores et isobares dans les phases gazeuses d'une part, et les ajouts en phase liquide diluée d'autre part.

¹⁹Rappelons que dans tous les autres cas on a $v = N - r + 2 - \phi - k$.

²⁰Cette loi a été énoncée indépendamment par Gibbs et par le chimiste français HENRY LE CHÂTELIER (1850-1936).

²¹Puisqu'il s'agit de phases condensées, nous négligerons dans ce qui suit leur volume, donc l'influence de leur ajout ou de leur retrait sur le volume disponible pour les phases gazeuses.

²²Pour des raisons de simplicité de langage, mais aussi de commodité opérationnelle, nous ne traiterons que le cas de l'ajout. Les conclusions relatives au retrait hors du milieu réactionnel sont naturellement inversées.

Dilution en phase liquide diluée

Les activités des solutés en solution diluée s'expriment selon :

$$a_i = \frac{[X_i]}{C^0} = \frac{n_i}{C^0V}$$

Elles ne sont donc pas modifiées par l'ajout d'un composant inerte s'il reste lui-même en faible concentration ; par contre, l'ajout de solvant augmente le volume et s'accompagne d'un effet de dilution. On écrira donc :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln \prod_i \left(\frac{n_i}{C^0V} \right)^{\nu_i} \Rightarrow d\mathcal{A} = RT \sum_i \nu_i \frac{dV}{V}$$

où la somme porte seulement sur les solutés ; la dilution s'accompagne d'un déplacement dans le sens \rightarrow (sens 1) si $\sum_i \nu_i > 0$, donc si ce déplacement augmente globalement la quantité d'espèces en solution, limitant l'effet de dilution :



LOI DE DILUTION

La dilution d'une solution diluée s'accompagne d'un déplacement de la réaction dans le sens qui limite cette dilution globale, en produisant plus de solutés qu'elle n'en consomme.

Par exemple, une réaction acido-basique $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ vérifie $\sum_i \nu_i = 1 > 0$ et la dilution s'accompagne d'une augmentation de la dissociation de l'acide AH ; on parle ici de loi de dilution d'Ostwald.

Ajout isochore en phase gazeuse

Un ajout isochore ne modifie pas les activités des espèces en mélange idéal gazeux puisque $a_i = \frac{p_i}{p^0} = \frac{n_i RT}{p^0 V}$ ne dépend pas de la quantité de matière totale.



LOI DE DILUTION ISOCHORE

L'ajout isochore isotherme d'espèces gazeuses inertes ne déplace pas l'équilibre.

Ajout isobare en phase gazeuse

Un ajout isobare modifie le volume donc toutes les activités des espèces présentes, puisque :

$$a_i = \frac{p_i}{p^0} = \frac{n_i p}{p^0 n_T}$$

et la variation correspondante de \mathcal{A} est donnée par $d\mathcal{A} = RT \Delta_r \nu_g \frac{dn_T}{n_T}$ soit, puisqu'ici $dn_T > 0$, une évolution dans le sens $\rightarrow 1$ si $\Delta_r \nu_g > 0$; la dilution du mélange réactionnel s'accompagne d'un déplacement de la réaction dans le sens qui limite cette dilution, donc qui produit plus d'espèces gazeuses. On retrouve une loi de modération²³ :



LOI DE DILUTION ISOBARE

L'ajout isobare isotherme de espèces gazeuses inertes se traduit par un déplacement de l'équilibre dans le sens qui s'oppose à la dilution.

47.3.6 Ajouts d'espèces actives

L'ajout d'espèces actives (réactifs ou produits) peut, là aussi, avoir divers effets selon la nature du milieu réactionnel et les conditions de l'ajout (ajout isobare ou isochore en phase gazeuse).

²³On peut la considérer comme une généralisation de la loi de dilution d'Ostwald, énoncée à propos des solutions aqueuses diluées par le chimiste allemand WILHELM OSTWALD (1853-1932), prix Nobel de Chimie en 1909.

Ajout de soluté en phase liquide diluée

L'ajout d'un soluté en solution diluée ne modifie que l'activité de ce seul soluté, donc :

$$d\mathcal{A} = -RTv_i \frac{dn_i}{n_i}$$

qui est positif pour un réactif et négatif pour un produit ; la réaction évolue selon une loi de modération :



DÉPLACEMENT ET SOLUTION DILUÉE

En solution diluée, l'espèce ajoutée est consommée par le déplacement de la réaction.

Ajout isochore en phase gazeuse

L'ajout isochore d'un réactif ou d'un produit en phase gazeuse ne modifie, là aussi, que l'activité de ce seul composé puisque $a_i = \frac{n_i RT}{p^0 V}$. On peut donc écrire $d\mathcal{A} = -RTv_i \frac{dn_i}{n_i}$ qui, là encore, est positif pour un réactif et négatif pour un produit ; la réaction évolue donc dans un sens donné par une loi de modération :



DÉPLACEMENTS EN PHASE GAZEUSE

En phase gazeuse, l'espèce ajoutée à volume constant est consommée par le déplacement de la réaction.

Ajout isobare en phase gazeuse

Dans ce dernier cas, l'ajout d'un constituant gazeux modifie les activités de *toutes* les espèces présentes dans le mélange gazeux puisqu'on peut écrire :

$$a_i = \frac{n_i p_i}{n_T p_0}$$

et l'ajout d'une quantité de matière dn_j du constituant j modifie n_j et n_T avec $dn_j = dn_T = dn$; on écrira donc :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \Rightarrow d\mathcal{A} = -RT \left(\frac{v_j}{n_j} - \frac{\Delta_r v_g}{n_T} \right) dn_j$$

Considérons par exemple la réaction de synthèse de l'ammoniac menée en phase gazeuse, $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ pour laquelle $\Delta_r v_g = -2$; l'ajout d'ammoniac ($v = 2$) en quantité $dn > 0$ s'accompagne d'une loi de modération puisque :

$$d\mathcal{A} = -2RTdn \left(\frac{1}{n_{NH_3}} + \frac{1}{n_T} \right) < 0$$

tandis que l'ajout de dihydrogène ($v = -3$) en quantité $dn > 0$ vérifie encore cette loi de modération :

$$d\mathcal{A} = -RTdn \left(-\frac{3}{n_{H_2}} + \frac{2}{n_T} \right) > 0$$

puisque $n_T \geq n_{H_2} > \frac{2}{3}n_{H_2}$. Par contre, l'ajout de diazote ($v = -1$) en quantité $dn > 0$ ne vérifie pas nécessairement cette loi de modération :

$$d\mathcal{A} = -RTdn \left(-\frac{1}{n_{N_2}} + \frac{2}{n_T} \right)$$

En particulier, $d\mathcal{A} < 0$ si $n_T > 2n_{N_2}$: si le diazote représente moins de la moitié du mélange total, l'ajout de ce composant a un effet de dilution qui l'emporte sur l'effet direct d'augmentation de l'activité de l'espèce et on observe un surplus de production de diazote.



DÉPLACEMENTS EN PHASE GAZEUSE

Lors d'un ajout isobare de constituant actif, il n'y a pas forcément de loi de modération du fait de la compétition entre l'effet direct sur l'activité du constituant ajouté, et l'effet de dilution de l'ensemble du mélange gazeux.



WALTHER HERMANN NERNST (1864–1941)

48.1 Réactions d'oxydo-réduction

48.1.1 Oxydants et réducteurs

Définitions

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange électronique, correspondant à un bilan de demi-équations rédox écrites selon le schéma général $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, où Ox et Red désignent éventuellement plusieurs espèces chimiques, respectivement oxydante et réductrice ; Ox/Red forme un *couple rédox*. Les demi-équations rédox¹ peuvent représenter la réalité du transfert électronique en présence d'une électrode (source ou destination des électrons échangés).

Par contre, en l'absence d'électrode, on ne pourra observer que des bilans de demi-équations rédox selon le schéma global $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$, où on a implicitement supposé que toutes les demi-équations rédox sont écrites pour le même nombre n de moles d'électrons échangées.

Groupes oxydants et réducteurs

On pourra par exemple, on pourra rencontrer la demi-équation $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ ou, si on préfère, $Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$. Dans ce cas, nous choisirons de noter dans la suite *activité du groupe oxydant* l'expression $a_{Ox} = a_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot a_{H^+}^{14}$ et *activité du groupe réducteur* l'expression $a_{Red} = a_{Cr^{3+}}^2$ puisque, en solution aqueuse, l'activité du solvant est égale à l'unité : $a_{H_2O} = 1$. De la même façon, on notera les potentiels chimiques de ces groupes sous la forme condensée $\mu_{Ox} = \mu_{Cr_2O_7^{2-}} + 14\mu_{H^+}$ et $\mu_{Red} = 2\mu_{Cr^{3+}}$.

¹On remarque que le sens conventionnel d'écriture est celui de la *réduction* ; les grandeurs thermodynamiques relatives aux demi-équations rédox en solution aqueuse seront toujours définies dans ce sens.

On remarquera le choix conventionnel d'écriture de ces demi-équations, équilibrées avec H_2O et H^+ (aussi écrit H_3O^+), en non pas avec OH^- ; il s'agit d'une convention générale :



ÉQUILIBRE DES DEMI-ÉQUATIONS

Toutes les demi-équations rédox en solution aqueuse seront équilibrées (pour les éléments oxygène puis hydrogène) par l'écriture des espèces H_2O puis H^+ .

Nombres d'oxydation

La classification des espèces oxydante et réductrice peut être faite au moyen de la notion de nombre rédox ; il s'agit d'une grandeur d'autant plus élevée que la forme retenue pour un élément donné est plus oxydante. On le définit comme suit :



NOMBRE D'OXYDATION

On appelle nombre d'oxydation d'un élément X dans un édifice ionique ou moléculaire la charge électrique (formelle) que porterait chaque atome X si on attribuait tous les électrons de chaque liaison à l'élément le plus électronégatif².

Ainsi, dans le composé HCl , on attribue les deux électrons de la liaison covalente au chlore, ce qui mène aux valeurs de nombre d'oxydation $NO_{\text{H}} = +\text{I}$ et $NO_{\text{Cl}} = -\text{I}$.

De façon générale, l'oxygène est, de tous les éléments courants, le plus électronégatif ; il est divalent (structure électronique $1s^2, 2s^2, 2p^4$ avec deux doublets non liants) et son nombre d'oxydation sera donc *toujours* égal à $-\text{II}$ sauf pour les composés liant un atome d'oxygène avec un atome de fluor ou un autre atome d'oxygène : O_2 ($NO = 0$), H_2O_2 ($NO = -\text{I}$).

De même, l'hydrogène est un des éléments les plus électropositifs ; il est monovalent (structure électronique $1s^1$) et son nombre d'oxydation sera donc *toujours* égal à $+\text{I}$ sauf pour les composés liant un atome d'hydrogène avec un autre ou avec un alcalin : H_2 ($NO = 0$), LiH ($NO = -\text{I}$).

On peut donc souvent trouver le nombre d'oxydation d'un élément X dans un édifice ne comportant que X, H et O en attribuant les valeurs adéquates à l'électronégativité de l'hydrogène et de l'oxygène, puis en affirmant que la somme des électronégativités des éléments est égale à la charge totale de l'édifice. Ainsi, dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, le nombre d'oxydation z du chrome vérifie $2z - 14 = -2$ donc $z = +\text{VI}$.

Enfin, de manière évidente, le nombre n d'électrons échangés dans une demi-équation rédox est égal à la différence des nombres d'oxydation de l'élément, entre sa forme oxydée et sa forme réduite, multiplié par la stœchiométrie de l'élément.

48.1.2 Électrodes

Constitution d'une électrode

Un électrode (ou demi-pile) est formée de l'association d'un milieu conducteur de l'électricité et d'une solution aqueuse susceptible d'échanger avec ce milieu des électrons. Un tel échange a lieu lorsque la demi-équation $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$ avance. Si cette demi-équation avance dans le sens de la *réduction* ($d\xi > 0$), l'électrode fournit des électrons à la solution, donc fournit du courant électrique au circuit extérieur.

Si l'électrode fonctionne en générateur, c'est une borne + du générateur électrochimique formé et on parle alors de *cathode* ; plus généralement, dans des *piles*, on observera des *réductions aux cathodes*.

De même, si cette demi-équation avance dans le sens de l'*oxydation* ($d\xi < 0$), l'électrode consomme des électrons pris à la solution, donc reçoit du courant électrique de la part du circuit extérieur.

Si l'électrode fonctionne en générateur, c'est une borne - du générateur électrochimique formé et on parle alors d'*anode* ; plus généralement, dans des *piles*, on observera des *oxydations aux anodes*.

Tension interfaciale

Lors de la mise en contact de l'électrode E et de la solution aqueuse S dans laquelle elle est plongée, la mobilité des électrons du conducteur qui forme l'électrode permet à l'échange électronique de débiter.

²Rappelons à cette occasion que l'électronégativité x d'un élément est un nombre sans dimension qui caractérise l'affinité de cet élément pour les électrons, c'est-à-dire la facilité avec laquelle il capte ceux-ci pour former un ion négatif. Cette électronégativité n'est, en première approximation, fonction que de la position de l'élément dans le tableau périodique ; elle croît du bas en haut et de gauche à droite dans ce tableau, à l'exception des gaz rares. L'élément le plus électronégatif du tableau est le fluor ($x_{\text{F}} \simeq 3,98$ sur l'échelle de Pauling) tandis que les éléments les plus électropositifs sont à rechercher dans la colonne des alcalins ($x_{\text{Fr}} \simeq 0,7$).

Si on considère par exemple le cas d'une cathode K (réelle ou potentielle, selon que le circuit est fermé ou ouvert), la réduction $Ox + ne^- \rightarrow Red$ provoque la consommation d'une certaine quantité de l'espèce Ox de la solution, au profit de l'espèce Red qui porte nécessairement une charge électrique moins élevée (conservation de la charge) : la solution S se charge négativement.

Dans le même temps, l'électrode a perdu une charge négative égale en cédant des électrons ; elle se charge positivement. Il apparaît alors une tension à l'interface de la cathode et de la solution, dans le sens $V_K > V_S$ et le champ électrique correspondant, dirigé dans le sens des potentiels décroissants (de la cathode vers la solution) arrête le transfert des électrons si le circuit est ouvert. De même, une anode plongée dans une solution voit se créer une tension interfaciale puisque $V_S > V_A$. On réalise une pile en reliant électriquement les solutions anode et cathode au moyen d'une membrane ou d'un pont salin, conducteur de l'électricité. Nous ne traiterons dans la suite que de liens électriquement idéaux, c'est-à-dire parfaitement conducteurs, pour lesquels les potentiels des deux solutions sont égaux ; nous chercherons alors à déterminer la tension aux bornes de la pile³ $E = V_K - V_A$.

48.2 Oxydo-réduction en phase aqueuse

48.2.1 Affinité électrochimique

Réactions électrochimiques

Nous allons établir ici les lois de base de l'électrochimie. Ces lois auront pour conséquence l'établissement de la loi de Nernst, qui régit l'expression de la force électromotrice V_p aux bornes d'une pile en fonctionnement réversible.

Nous verrons aussi comment ces mêmes lois s'appliquent à la détermination des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G^0(T)$ et $K(T)$ qui régissent les équilibres chimiques d'oxydo-réduction, même en l'absence de toute électrode.

Nous considérons ici une électrode dans laquelle aura lieu la demi-équation $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ avec un avancement ξ ; nous choisirons dans la suite le vocabulaire d'une réduction cathodique (ce qui suppose $d\xi > 0$) mais tous les raisonnements sont algébriques et s'appliquent de même à une oxydation cathodique.

Commençons par remarquer que les charges électriques portées par les espèces Ox et Red sont forcément différentes ; notant z la charge formelle d'une espèce (par exemple, $z = 3$ pour l'ion Cr^{3+}), on aura forcément $z_{Ox} - n = z_{Red}$.

Échanges énergétiques

Lors d'une réaction électrochimique monotherme monobare, on peut écrire, pour la demi-pile considérée, un bilan des travaux des forces de pression et des forces électriques, $\delta W = -p_0 dV + \delta W_e$ où $\delta W_e = n\mathcal{F} d\xi (V_S - V_E)$, où on a noté :

$$\mathcal{F} = eN_A = 96485,34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \simeq 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (48.1)$$

le *Faraday*, charge électrique portée par une mole de charges élémentaires.

En effet, l'avancement $d\xi$ de la réaction s'accompagne d'un déplacement de charges. La charge électrique de la solution varie de $dq = d\xi \mathcal{F} (z_{Red} - z_{Ox}) = -nd\xi \mathcal{F}$. La solution étant portée au potentiel V_S , le travail électrique reçu par celle-ci est $\delta W = n\mathcal{F} V_S d\xi$. Dans le même temps, la charge de l'électrode varie de $-dq$ et le travail reçu correspondant est $-n\mathcal{F} V_E d\xi$, d'où le résultat proposé.

De manière plus concrète, si une électrode de fer est plongée dans une solution contenant des ions fer II , la réaction de réduction s'écrit $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ et si la réaction avance d'une mole, la charge $+2\mathcal{F}$ quitte la solution pour passer dans l'électrode de fer ; cette charge positive voit son potentiel augmenter puisque $V_K > V_S$ et la demi-pile a bien fourni un travail électrique à l'extérieur au cours de ce fonctionnement générateur puisque $W_e = 2\mathcal{F} (V_S - V_K) < 0$.

Nous remarquerons alors qu'on peut écrire $\delta W_e = \mathcal{F} d\xi (z_{Ox} V_S - nV_E - z_{Red} V_S) = -\sum_i \nu_i z_i \mathcal{F} V_i d\xi$ en notant V_i le potentiel électrique de l'espèce X_i , à savoir $V_{Ox} = V_{Red} = V_S$ et $V_{e^-} = V_E$.

Évolutions spontanées

L'écriture des deux principes de la Thermodynamique mène, comme on l'a déjà vu, à $dG < \delta W_e$, qu'on notera encore $\mathcal{A} d\xi > \sum_i \nu_i z_i \mathcal{F} V_i d\xi$ soit aussi $\tilde{\mathcal{A}} d\xi > 0$ où on a naturellement défini l'*affinité électrochimique* $\tilde{\mathcal{A}}$ par la relation :

³On remarquera qu'il n'est en général pas possible de déterminer expérimentalement le potentiel V_S de la solution.

$$\tilde{\mathcal{A}} = \mathcal{A} - \sum_i \nu_i z_i \mathcal{F} V_i = - \sum_i \nu_i (\mu_i + z_i \mathcal{F} V_i)$$

ce qui définit les potentiels électrochimiques⁴ :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} V_i \quad (48.2)$$

La condition d'équilibre électrochimique (par exemple pour le fonctionnement réversible d'une pile, $\delta S_c = 0$) s'écrit alors :

$$\text{Équilibre électrochimique} \Rightarrow \tilde{\mathcal{A}} = - \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (48.3)$$

tandis que la condition d'évolution spontanée devient :

$$\text{Évolution spontanée} \Rightarrow \tilde{\mathcal{A}} d\xi > 0 \quad (48.4)$$

avec les conclusions habituelles, dérivées de celles appliquées à l'affinité chimique ordinaire : le sens de l'évolution est donné par le signe de $\tilde{\mathcal{A}}$.

48.2.2 Loi de Nernst

Tension interfaciale

Le calcul de la tension interfaciale lors d'un équilibre électrochimique découle de la relation précédente ; écrivons en effet la condition d'équilibre pour une cathode, siège de la demi-équation $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, sous la forme $0 = \tilde{\mathcal{A}}$ donc $\sum_i \nu_i \mu_i = n\mathcal{F}(V_E - V_S)$ qui s'écrit encore $-\mu_{Ox}^0(T) - n\mu_{e^-} + \mu_{Red}^0(T) + RT \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} = n\mathcal{F}(V_S - V_E)$, soit aussi $V_E - V_S = [V_E - V_S]^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$ où la tension interfaciale normale ne dépend que de la température, et de l'état des électrons dans le conducteur.

On la note $[V_E - V_S]^0 = \frac{n\mu_{e^-} + \mu_{Ox}^0(T) - \mu_{Red}^0(T)}{n\mathcal{F}}$ soit aussi $[V_E - V_S]^0 = \frac{\mu_{e^-}}{\mathcal{F}} - \frac{\Delta_r G^0(T)}{n\mathcal{F}}$, où la grandeur $\Delta_r G^0(T)$ est relative à la réaction de réduction $Ox \rightarrow Red$, écrite *sans prendre en compte les électrons*, donc non équilibrée sur le plan électrique⁵.

Loi de Nernst

Si on admet que les deux solutions présentes dans les deux demi-piles ont bien le même potentiel, et si la circulation des électrons s'effectue à travers tout le circuit sans variation de son potentiel chimique, on en déduit immédiatement l'expression de la tension E aux bornes de la pile, $E = V_K - V_A = (V_K - V_S) - (V_A - V_S)$; dans cette expression, on remarque que $[V_K - V_S]^0 - [V_A - V_S]^0 = -\frac{\Delta_r G_K^0(T) - \Delta_r G_A^0(T)}{n\mathcal{F}}$ ne dépend plus de μ_{e^-} . Il vient donc⁶ :



LOI DE NERNST

La tension aux bornes d'une pile en fonctionnement réversible est donnée par la relation $E = E_K - E_A$ où les grandeurs E_K et E_A , relatives à la cathode et à l'anode, se mettent sous la forme :

$$E_i = E_i^0(T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

où n est le nombre d'électrons échangés lors de la demi-équation rédox $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ qui décrit le fonctionnement de l'électrode i .

⁴L'interprétation physique de cette relation est évidente : un potentiel électrique élevé augmente le potentiel électrochimique d'une espèce à charge positive, c'est-à-dire sa tendance naturelle à quitter le milieu où ce potentiel est élevé, sous l'action bien sûr de forces électriques.

⁵Il est logique ici de ne pas prendre en compte les électrons car ils ne forment pas, dans l'eau, une espèce chimique stable. Une étude différente pourrait être menée dans d'autres solvants, qui stabilisent suffisamment les électrons pour prendre en compte leurs potentiels chimiques en solution.

⁶Cette loi porte le nom du physicien et chimiste allemand WALTHER NERNST (1864-1941). Ses travaux ont porté sur la chimie physique en général (piles, thermodynamique de l'équilibre, photochimie, solides à basse température, astrophysique). Il a reçu en 1920 le prix Nobel de Chimie.

Cette loi n'est complète que si on relie les grandeurs thermodynamiques et électrochimiques :



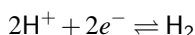
GRANDEURS ÉLECTROCHIMIQUES ET THERMODYNAMIQUES

Le potentiel normal $E_i^0(T)$ ne dépend que du couple rédox considéré, et vérifie la relation :

$$\Delta_r G_i^0(T) = -n\mathcal{F}E_i^0(T)$$

pour la réaction de réduction $Ox \rightarrow Red$ de l'électrode i , écrite dans le sens de la réduction, sans prise ne compte des électrons.

Les demi-réactions étudiées ici ne sont pas équilibrées et, de plus, correspondent à des réactifs et produits qui sont des ions et ne peuvent être isolés. On les détermine donc par rapport à une référence arbitraire, pour laquelle on pose $\Delta_r G^0 = 0$ pour la demi-équation :

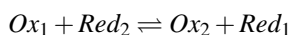


à toute température, ce qui revient à choisir $E^0 = 0$ pour ce couple. Sur un plan pratique, on utilise souvent la forme numérique :

$$T = 298K \Rightarrow \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln Q = 0.059V \lg Q$$

Réactions sans électrodes

Considérons la réaction, menée en l'absence de toute électrode :



pour laquelle la condition d'équilibre chimique s'écrit :

$$\Delta_r G_1^0(T) - \Delta_r G_2^0(T) = \Delta_r G^0(T) = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{Ox_2} a_{Red_1}}{a_{Ox_1} a_{Red_2}}$$

qu'on peut choisir d'écrire :

$$\Delta_r G_1^0(T) - RT \ln \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} = \Delta_r G_2^0(T) - RT \ln \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}$$

soit encore :

$$E_1^0(T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} = E_2^0(T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \Leftrightarrow E_1 = E_2$$

ce qui permet encore l'utilisation pratique de la loi de Nernst :



CONDITION PRATIQUE D'ÉQUILIBRE

Une réaction d'oxydo-réduction menée en l'absence de toute électrode a pour condition d'équilibre celle d'une pile fictive, réalisée avec les mêmes couples, qui fonctionnerait à force électromotrice nulle.

Prévision des réactions rédox

Une règle générale, grossière, de prévision du sens des réactions rédox. affirme que la réaction $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Ox_2 + Red_1$ se produira effectivement dans le sens \rightarrow si $K(T) > 1$ ou $\Delta_r G^0(T) < 0$, ce qui revient à affirmer la *règle du gamma*, énoncée sous la forme :

$$E_1^0(T) > E_2^0(T)$$

On préférera toujours utiliser la règle générale de prévision du sens d'une réaction chimique (sans électrode), à savoir l'étude du signe de \mathcal{A} . Ainsi, la réaction considérée ci-dessus aura bien lieu dans le sens indiqué si $\mathcal{A} > 0$, soit si :

$$-\Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{a_{Ox_2} a_{Red_1}}{a_{Ox_1} a_{Red_2}} > 0$$

ce qui peut encore être réécrit sous la forme :

$$E_1 > E_2 \quad \text{avec} \quad E_i = E_i^0(T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Ox_i}}{a_{Red_i}}$$

Cette version rectifiée de la règle de gamma permet une conclusion sans ambiguïté, en présence de diverses espèces en solution aqueuse ; la formation de précipités, de complexes, etc., peut en effet faire varier de façon significative les activités des oxydants et des réducteurs étudiés, et modifier très profondément la valeur de E_i relativement à $E_i^0(T)$.

48.2.3 Diagrammes de Pourbaix

Définition

Si on considère une demi-équation rédox mettant en jeu des espèces en solution aqueuse parmi lesquelles figure éventuellement H^+ , le potentiel E du couple concerné dépend du pH ; la prévision de réactions rédox mettant en jeu deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 passe par la comparaison des fonctions $E_1(pH)$ et $E_2(pH)$.

L'ensemble des courbes $E(pH)$ pour les divers couples Ox/Red mettant en jeu un élément donné porte le nom de *diagramme de Pourbaix* de cet élément⁷.

Pour tracer ces fonctions, on adopte diverses conventions de tracé. La courbe $E(pH)$ pour un couple Ox/Red donné porte le nom de *frontière* des domaines des espèces Ox et Red (cf. plus loin) ; on choisira donc de déterminer les activités de ces deux espèces pour rendre compte d'un partage équitable de l'élément étudié entre les deux formes Ox et Red de cet élément. Le diagramme est tracé pour une valeur conventionnelle c_1 des concentrations en phase aqueuse.

- Si les deux espèces Ox et red sont solubles en solution aqueuse diluée, les concentrations de Ox et Red sont choisies de sorte que la concentration de l'élément soit égale à $\frac{c_1}{2}$ pour chacune des deux formes Ox et Red . Par exemple, pour l'élément chlore, la limite entre Cl_2 et Cl^- correspond à $[Cl_2] = \frac{c_1}{4}$ et $[Cl^-] = \frac{c_1}{2}$.
- Si une des espèces est en solution aqueuse et l'autre figure dans une autre phase, la concentration de l'espèce en solution est telle que la concentration de l'élément soit égale à c_1 et l'autre est choisie avec une activité égale à 1. Par exemple, pour l'élément mercure, la limite entre Hg_2^{2+} et Hg_2Cl_2 correspond à $[Hg_2^{2+}] = \frac{c_1}{2}$ et $a_{Hg_2Cl_2} = 1$.

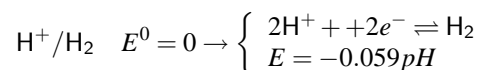
De même, pour l'élément azote, la limite entre N_2 et NH_3 correspond à $[NH_3] = c_1$ et $p_{N_2} = 1 \text{ bar}$.

Enfin, on place l'espèce oxydante au-dessus de la courbe limite $E(pH)$ et l'espèce réductrice au-dessous ; en effet, lorsque l'espèce oxydante devient prépondérante, son activité augmente tandis que celle de la forme réduite diminue ; E augmente et passe au-dessus de la valeur frontière déterminée pour le tracé du diagramme.

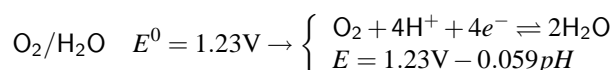
L'échelle verticale (potentiel d'électrode E) du diagramme s'interprète donc comme un paramètre intensif qui mesure le caractère oxydant du milieu ; plus E est élevé, plus le milieu est oxydant, plus la forme Ox l'emporte sur la forme red .

Diagrammes importants

Tous les diagrammes de Pourbaix sont comparés à celui des deux éléments fondamentaux hydrogène et oxygène, fournis par le solvant (l'eau). Le diagramme de l'hydrogène correspond au seul couple rédox⁸ :



Le diagramme de l'oxygène correspond lui aussi au seul couple rédox :



Ces diagrammes sont reportés sur le schéma de la figure 48.1. On remarque qu'ils sont indépendants de toute concentration conventionnelle de tracé.

⁷Ces diagrammes portent le nom du chimiste belge MARCEL POURBAIX (1904-1998). Le principe de ces diagrammes a été défini en 1938 ; en 1963, il publie un *Atlas d'équilibres électrochimiques* pour tous les éléments courants, avec leur application aux phénomènes de corrosion.

⁸Ici et dans toute la suite, les valeurs numériques sont relatives à la température de 25°.

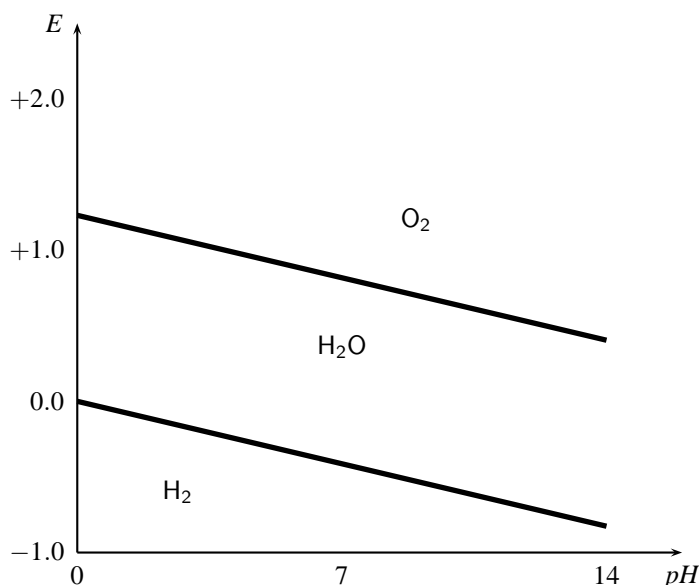


FIG. 48.1 – Diagramme de Pourbaix des espèces de l'eau

Il importe aussi de connaître les diagrammes des éléments fer et zinc. Nous rappelons seulement ici les valeurs numériques nécessaires à leur construction, puis la forme de ces diagrammes superposés à celui des espèces de l'eau. La concentration de tracé choisie sera prise égale à $c_1 = 1.0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour le *fer*, on étudie les nombres d'oxydation 0 (Fe_{\downarrow}), +II (Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_{2\downarrow}$) et +III (Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_{3\downarrow}$).

On donne $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$ et $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$; $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_{2\downarrow}) = 15.0$ et $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_{3\downarrow}) = 38.0$. Le diagramme est reporté sur la figure 48.2.

Pour le *zinc*, on étudie les nombres d'oxydation 0 (Zn_{\downarrow}) et +II (Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_{2\downarrow}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$).

La seule donnée rédox est $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$; l'hydroxyde vérifie $pK_s(\text{Zn}(\text{OH})_{2\downarrow}) = 17.0$ et le complexe a pour constante de formation totale $\lg\beta(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}) = 15.5$. Le diagramme est reporté sur la figure 48.3.

Interprétation

Considérons d'abord deux couples rédox dont les diagrammes de Pourbaix sont tels qu'à un pH donné, $E_1 > E_2$. Compte tenu des remarques faites plus haut, l'équilibre $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$ est totalement déplacé vers la droite puisque $\mathcal{A} > 0$; on dira que les espèces Ox_1 et Red_2 sont *incompatibles* dans ces conditions d'activité et de pH . On remarque bien sûr que cette situation correspond à deux espèces qui n'ont pas d'espace commun sur le diagramme puisque Ox_1 est situé au-dessus de E_1 et Red_2 au-dessous de $E_2 < E_1$.

On remarque en particulier que les métaux fer et zinc n'ont pas de domaine commun avec l'eau : ils sont tous les deux thermodynamiquement instables en présence d'une solution aqueuse, quel qu'en soit le pH ; on parle de phénomènes de *corrosion*.

Il existe toutefois des limitations cinétiques à ces phénomènes de corrosion; on peut dans certains cas observer la *passivation*, c'est-à-dire la formation d'une couche protectrice d'oxyde à la surface de certains métaux (aluminium, titane, etc.).

48.3 Oxydo-réduction en phase sèche

48.3.1 Diagrammes d'Ellingham

Description de l'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydo-réduction peuvent aussi être réalisées en phase sèche, les oxydants et réducteurs étant présents sous forme solide (carbone, métaux, oxydes métalliques), liquide (métaux fondus) ou gazeuse (CO , CO_2 , H_2 , O_2 , etc.). Afin de

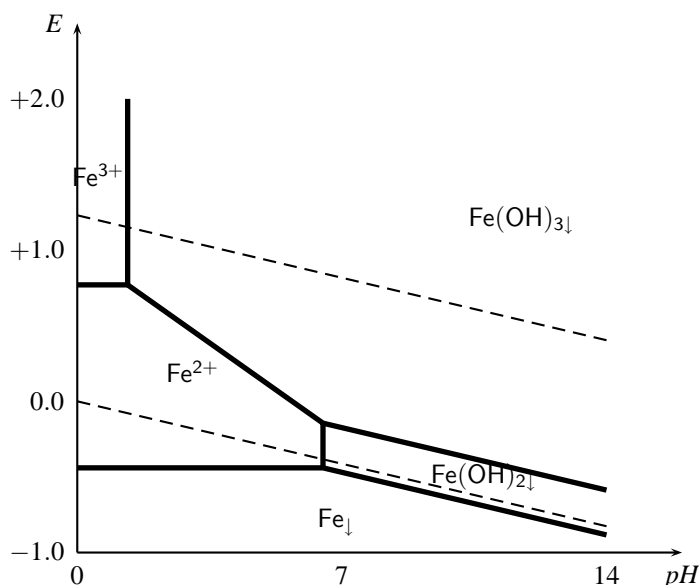
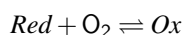


FIG. 48.2 – Diagramme de Pourbaix simplifié du fer

développer une méthode d'étude formellement analogue à la méthode de Pourbaix pour les oxydations et réductions en solution aqueuse, nous définirons des couples rédox en phase sèche par une demi-équation du type :



bien que de nombreuses réactions industrielles parmi celles décrites plus loin soient réalisées en milieu réducteur (en l'absence de toute trace de dioxygène gazeux). Les molécules O_2 jouent donc, dans cette description, un rôle analogue aux électrons des demi-équations rédox en phase aqueuse.

On notera plusieurs différences avec l'étude de l'oxydo-réduction en phase aqueuse :

- l'équation est écrite par convention dans le sens de l'oxydation et non pas de la réduction ;
- le coefficient stœchiométrique du dioxygène O_2 est toujours égal à -1 , au lieu de $-n$ (variable) pour les électrons des réactions en phase humide ;
- il n'existe pas d'équivalent des piles électrochimiques, et le passage par une grandeur électrique (potentiel, potentiel standard) n'a pas d'intérêt ; la réaction sera directement décrite en termes de $\Delta_r G^0(T)$.

Diagrammes d'Ellingham

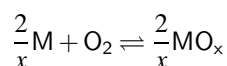
L'analogue de la grandeur E^0 est évidemment⁹ ici $\Delta_r G^0$; l'analogue du paramètre intensif contrôlé par l'utilisateur qu'était le pH en solution aqueuse est ici la température T , qui peut varier dans un intervalle très étendu dans les réactions rédox en phase sèche.

On appelle donc *diagramme d'Ellingham* pour le couple Ox/Red le tracé de $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de T pour la réaction d'oxydation $Red + O_2 \rightleftharpoons Ox$ écrite pour une mole de gaz dioxygène.

On trace en général ces diagrammes dans le cadre de l'approximation du même nom ; un diagramme d'Ellingham est donc constitué d'une succession de droites.

Le cas des espèces condensées

Considérons le cas fréquent du couple rédox constitué d'un métal M et de son oxyde MO_x , tous deux solides (au moins à basse température) ; la demi-équation d'Ellingham s'écrit alors :



⁹On a vu que E^0 est proportionnel à $-\Delta_r G^0$ pour la réduction, donc à $\Delta_r G^0$ pour l'oxydation, ce qui conforte l'analogie présentée ici.

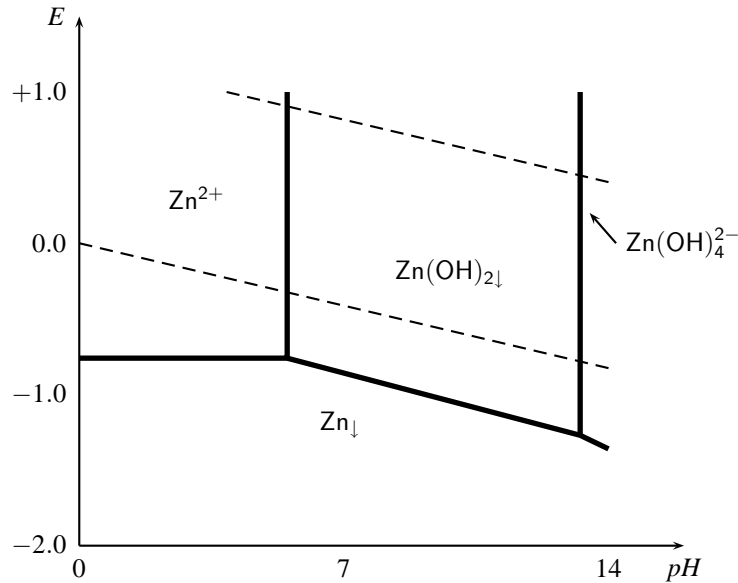


FIG. 48.3 – Diagramme de Pourbaix simplifié du zinc

et l’affinité chimique de cette réaction se met sous la forme :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) + RT \ln \frac{p_{O_2}}{p^0}$$

En particulier, la réaction est totale dans le sens \rightarrow (et par conséquent on se trouve dans un domaine d’existence exclusive de la forme oxydée MO_x si $\mathcal{A} > 0$ donc si :

$$RT \ln \frac{p_{O_2}}{p^0} > \Delta_r G^0(T)$$

ou, logiquement, en présence qu’une pression partielle de dioxygène élevée.

Au contraire, on se trouve dans le domaine d’existence exclusive du métal M a basse pression de dioxygène, si $RT \ln \frac{p_{O_2}}{p^0} < \Delta_r G^0(T)$. On peut ainsi reconsidérer l’axe vertical d’un diagramme d’Ellingham, qui est un tracé de $RT \ln p_{O_2}/p^0$ en fonction de T , limitant des domaines d’existence exclusive ; la droite d’Ellingham elle-même est le seul domaine où le métal et son oxyde coexistent.

Cette interprétation est confirmée par l’étude de la variance du système constitué du métal, de son oxyde et du dioxygène, qui vaut :

$$v = N - r + 2 - \phi - k = 3 - 1 + 2 - 3 - 0 = 1$$

et l’équilibre n’est possible, à température fixée, que pour une valeur unique de la pression, donnée précisément par la courbe d’Ellingham.

Une telle conclusion reste valide en présence de phases liquides (puisque l’activité correspondante reste égale à l’unité) mais cesse de l’être si au moins une des espèces passe à l’état de vapeur ; le diagramme d’Ellingham garde alors sa valeur prédictive en termes de domaines de prédominance, et non plus d’existence exclusive.

Ruptures de pente

Supposons qu’il existe une certaine température T^* , située dans le domaine de tracé, pour laquelle l’espèce M change d’état, passant à l’état liquide¹⁰. Dans ce cas, les deux diagrammes d’Ellingham, avant et après T^* , ont des équations différentes puisque :

¹⁰Nous faisons ici l’hypothèse que le métal change d’état, alors que bien sûr l’oxyde peut aussi changer d’état. Toutefois, le cas du changement d’état d’un oxyde peut aussi être évalué, selon le même principe, et avec le même type de conclusion (rupture de pente du diagramme) ; toutefois, le changement de pente est de signe inverse.

Notons aussi qu’on fait l’hypothèse d’une température de changement d’état fixée, alors que celle-ci dépend en général de la pression ; toutefois, lors de l’équilibre liquide-solide entre phases condensées, on a vu qu’on pouvait légitimement négliger l’influence de la pression sur les conditions d’équilibre.

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

avec des valeurs différentes de part et d'autre de T^* pour les grandeurs :

$$\Delta_r H^0 = \frac{2}{x} \Delta_f H_{\text{MO}_x}^0 - \Delta_f H_{\text{O}_2}^0 - \frac{2}{x} \Delta_f H_{\text{M}}^0 \quad \Delta_r S^0 = \frac{2}{x} S_{\text{MO}_x}^0 - S_{\text{O}_2}^0 - \frac{2}{x} S_{\text{M}}^0$$

et la variation de pente du diagramme a pour expression :

$$\left. \frac{d\Delta_r G^0}{dT} \right|_{T > T^*} - \left. \frac{d\Delta_r G^0}{dT} \right|_{T < T^*} = \frac{2}{x} (S_{\text{M}_l}^0 - S_{\text{M}_i}^0) = \frac{2\mathcal{L}_{s \rightarrow l}}{xT^*} > 0$$

tandis que le diagramme est continu en ce point puisque :

$$\Delta_r G^0(T = T^{*+}) - \Delta_r G^0(T = T^{*-}) = \frac{2}{x} (-\Delta_f H_{\text{M}_l}^0 + T^* S_{\text{M}_l}^0 + \Delta_f H_{\text{M}_i}^0 - T^* S_{\text{M}_i}^0) = 0$$

puisqu'un changement d'état vérifie toujours :

$$\Delta H^0 - T^* \Delta S^0 = \mathcal{L} - T^* \frac{\mathcal{L}}{T^*} = 0$$

Remarquant enfin que $\Delta_r S^0$ est en général négatif puisque l'entropie molaire du dioxygène est généralement très supérieure aux autres, on aura pour allure du diagramme celle proposée sur la figure 48.4 :

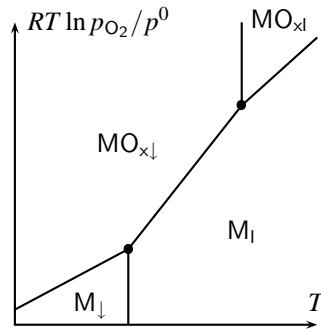


FIG. 48.4 – Allure générale d'un diagramme d'Ellingham

Notons enfin, compte tenu de la prépondérance de l'entropie molaire du gaz dioxygène, qu'en présence de phases condensées, toutes les pentes restent voisines de :

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dT} \simeq S_{\text{O}_2}^0 = 205 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et les diagrammes d'Ellingham sont donc en général formées de segments de droites *quasiment parallèles, croissantes*.

48.3.2 Prédiction des réactions rédox

Principe

Considérons les deux couples rédox M/MO_2 et $\text{M}'/\text{M}'\text{O}_2$ et étudions la réaction¹¹ e entre ces deux couples, soit $\text{M} + \text{M}'\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{M}' + \text{MO}_2$, dans un domaine où les quatre espèces présentes sont soit sous forme solide, soit sous forme liquide (non miscibles). Cette réaction vérifie :

$$\Delta_r G_e^0 = \Delta_r G^0 - \Delta_r G'^0 \quad \text{et} \quad Q = 1 \Rightarrow \mathcal{A} = \mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0 + \Delta_r G'^0$$

La réaction est donc totale dans le sens \rightarrow dans le cas où $\Delta_r G'^0 > \Delta_r G^0$, c'est-à-dire pour des températures telles que le domaine d'existence de $\text{M}'\text{O}_2$ (au-dessus de $\Delta_r G'^0$) et celui de M (au-dessous de $\Delta_r G^0$) sont disjoints : on retrouve le même type d'interprétation que pour un diagramme de Pourbaix.

On superposera donc les diagrammes d'Ellingham des différentes espèces susceptibles de réagir, dans le domaine de température présent dans le réacteur, pour prévoir la ou les réactions possibles.

¹¹Le choix des coefficients stoechiométriques n'a pas d'autre but ici que de simplifier les écritures ; on vérifierait aisément que la conclusion serait inchangée en présence de coefficients moins simples.

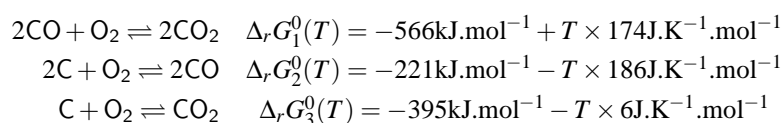
espèce	$\Delta_f H^0$	S^0
C	0	$2,44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
CO	$-110,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$198,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
CO ₂	$-393,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$213,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
O ₂	0	$205,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

TAB. 48.1 – Valeurs numériques relatives au carbone

Diagramme d'Ellingham du carbone

Le carbone et ses deux oxydes forment un système essentiel pour la métallurgie puisque le charbon est un des réducteurs industriels à la fois parmi les plus anciennement connus et les plus utilisés. Le carbone sera étudié aux nombres d'oxydation 0 (C_↓), +II (CO) et +IV (CO₂), à partir des valeurs¹² du tableau 48.1.

On en déduit l'équation des trois droites relatives au carbone :



Sur le tracé réalisé de 0 à 2000K, on constate qu'il existe un domaine de température ($T < T_i = 959\text{K}$, correspondant à l'intersection des trois droites) pour lequel les deux domaines de prédominance de CO sont disjoints; le monoxyde de carbone n'est pas stable à basse température, du fait de sa dismutation en carbone et en dioxyde de carbone, selon le bilan $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, d'où finalement le diagramme du carbone, représenté sur la figure 48.5.

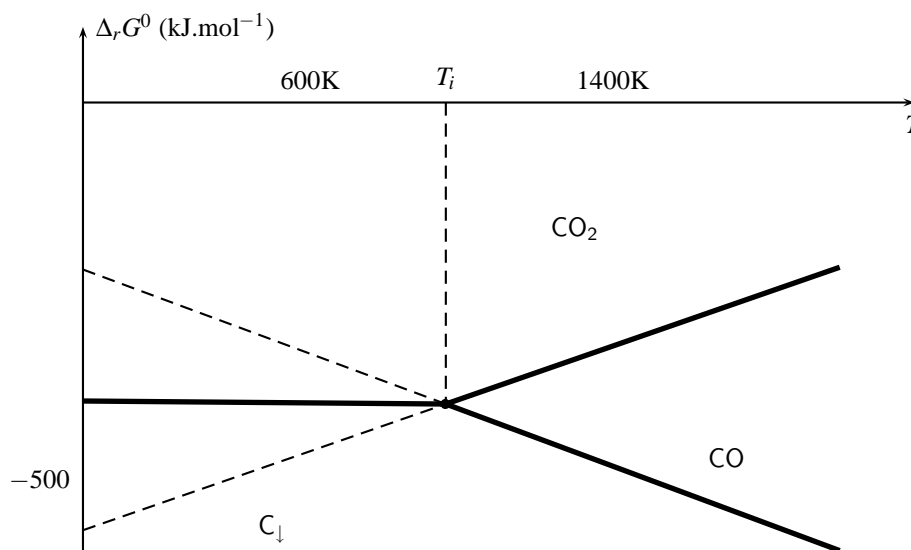


FIG. 48.5 – Diagramme d'Ellingham pour l'élément Carbone

On notera que toutes les valeurs numériques de $\Delta_r G^0(T)$ sont fortement négatives, tout comme donc $RT \ln p_{\text{O}_2}/p^0$; le carbone et le monoxyde de carbone sont des réducteurs puissants.

Diagramme d'Ellingham de quelques métaux

Nous reportons enfin sur le schéma de la figure 48.6 les diagrammes d'Ellingham relatifs à quelques couples rédox associés à des métaux importants de la métallurgie. Ces divers diagrammes sont superposés à celui du carbone.

On constate sur le diagramme de la figure 48.6 la présence de métaux *fortement réducteurs*, comme le titane ou, dans une moindre mesure, le zinc. Nous verrons toutefois que cette grande réactivité théorique est parfois limitée par des considéra-

¹²Les valeurs relatives au carbone concernent bien sûr la variété allotropique graphite et non le diamant.

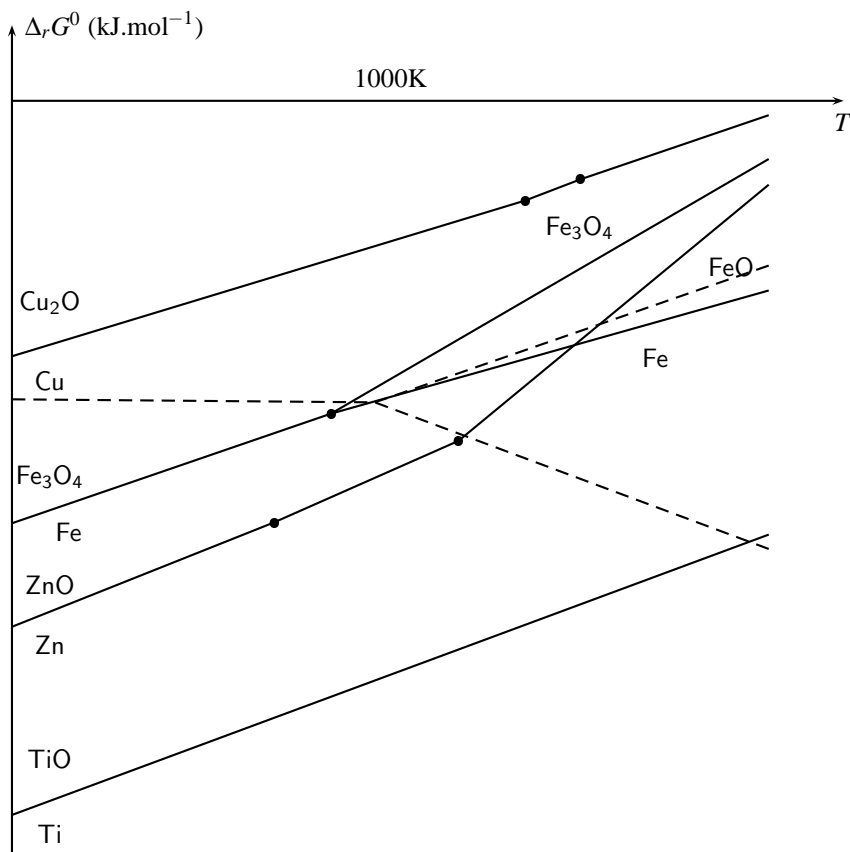


FIG. 48.6 – Diagrammes d'Ellingham

tions cinétiques : de tel métaux peuvent être utilisés dans la métallurgie, si les matériaux qui en sont formés ne s'oxydent que lentement.

Il existe au contraire de métaux *faiblement réducteurs*, comme le cuivre ; celui-ci est utilisé massivement pour sa bonne conductivité électrique et son oxydation dans les conditions usuelles de l'atmosphère terrestre n'est pas très importante.

49

Matériaux métalliques



MARCEL POURBAIX (1904–1998)

49.1 Généralités

49.1.1 Élaboration des matériaux métalliques

Minerais et métaux natifs

Considérons l'équilibre d'un métal M et de son oxyde MO_2 sous la forme $\text{M} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MO}_2$; l'affinité chimique de cette réaction s'écrit (si M et MO_2 sont sous forme solide ou liquide) :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) + RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}$$

ce qui montre que l'équilibre n'est possible que pour une valeur particulière p_c de la pression partielle en dioxygène, dite *pression de corrosion*, donnée par :

$$p_c = p^0 \exp \frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}$$

Les valeurs numériques de la pression de corrosion dépendent notablement de la température, mais aussi de la nature du métal utilisé. Nous indiquons dans le tableau 49.1 les valeurs numériques de la pression de corrosion de certains métaux à la température de 300K.

On voit donc immédiatement que certains métaux (on parle de *métaux nobles*) ne sont pas oxydés par l'air; il s'agit de l'or, du platine, etc.

D'autres métaux sont théoriquement oxydables mais peuvent néanmoins exister sous forme métallique à l'état naturel (c'est le cas du cuivre) si leur oxydation est assez lente, ou s'ils sont protégés du contact direct avec le dioxygène dans les veines naturelles qui les renferment.

Métal	Or	Argent	Cuivre	Fer	Zinc
	Au	Ag	Cu	Fe	Zn
p_c	10^{15} bar	10^{-4} bar	10^{-45} bar	10^{-88} bar	10^{-111} bar

TAB. 49.1 – Pressions de corrosion à 300K

On parle par exemple du cuivre *natif*; le Cuivre est logiquement un des métaux les plus anciennement connus (il est attesté par l'archéologie à partir du neuvième millénaire avant J.-C. en Iran, Irak et Turquie); sa métallurgie semble dater du cinquième millénaire, antérieur à l'âge du Bronze.

Enfin, les métaux ordinaires (fer, zinc, etc.) n'existe à l'état naturel que sous forme oxydée. Toutefois, une fois le métal produit (c'est l'objet de la métallurgie), son oxydation peut être plus ou moins lente pour des raisons cinétiques; nous discuterons de ces différences plus loin.

Voie sèche

La métallurgie par voie sèche (ou pyrométallurgie) a pour objet la réduction des oxydes métalliques¹ en métal.

Les réacteurs industriels de la métallurgie par voie sèche sont, par exemple, les hauts-fourneaux² de la métallurgie du fer et des aciers³ de la métallurgie traditionnelle du fer et des aciers.

Outre le fer, de nombreux métaux font l'objet de procédés de production par voie sèche, dont le zinc que nous étudierons plus loin en détail.

Voie humide

La métallurgie par voie humide a le même objectif que la métallurgie par voie sèche; elle procède en deux étapes : la préparation des minerais industriels, puis l'électrolyse de la solution obtenue.

La préparation a pour objet de faire passer les minerais naturels en solution aqueuse. La plupart des minerais n'étant pas directement solubles, ils doivent faire l'objet de transformations (réactions chimiques) préliminaires.

L'électrolyse consiste à forcer la réaction de réduction au voisinage d'une électrode, sur laquelle se dépose le métal produit. Certains métaux peuvent être produits par électrolyse à très haute température (voir une salle d'électrolyse pour la préparation de l'aluminium, cf. fig. 49.1); le zinc fait, lui, l'objet de procédés de production industrielle par électrolyse en solution aqueuse.



FIG. 49.1 – Salle d'électrolyse pour la production d'aluminium

¹ Ici et dans la suite, le terme d'oxyde métallique peut désigner des formes oxydées contenant d'autres atomes que des atomes d'oxygène : sulfures, sulfates, carbonates, etc. Leur point commun est constitué par le nombre d'oxydation de l'atome métallique, qui est strictement positif.

² Un haut-fourneau est un four vertical fixe constitué de matériaux réfractaires, ayant la forme d'une tour creuse de 30 à 50 mètres de haut, et destiné à la production de fonte. Le haut-fourneau utilise comme minerai des oxydes, qu'il réduit à température élevée, obtenue par combustion interne. Cette température est supérieure à la température de fusion du fer métal, qui apparaît ainsi à l'état liquide. Dans des appareils traditionnels, combustible et corps réducteur sont tous deux du carbone.

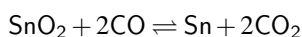
³ Les aciers sont des alliages de fer et d'autres métaux, pauvres en carbone; leurs qualités techniques (dureté, etc.) sont supérieures à celle de la fonte (produit direct des hauts-fourneaux, riche en carbone.)

49.1.2 Protection des matériaux métalliques

Historique

Le bronze est un alliage de cuivre (90 %) et d'étain (10 %) qui présente des avantages significatifs par rapport au Cuivre pur (plus fluide à chaud, plus dur à froid). Son utilisation (armement, outils) a donc traditionnellement marqué un renouveau historique (l'âge du Bronze), par exemple en Égypte à partir de la quatrième dynastie (vers 2600 av. J.-C.), puis dans toute l'Europe au troisième millénaire avant J.-C.

L'étain utilisé à cet effet était, pense-t-on, simplement réduit par l'oxyde de Carbone produit par une combustion pauvre :



Avec l'âge de Bronze commencent les problèmes de corrosion ; ceux-ci iront en s'amplifiant à partir de l'âge du Fer, plus difficile à obtenir que le Bronze, mais qui produit des objets plus durs.

L'âge du Fer apparaît à l'époque historique, à partir de l'an 1000 avant J.-C. environ, en Turquie et en Iran, avant de se répandre à grande vitesse dans toute l'Europe, profitant sans doute du caractère très répandu des minerais de Fer (au contraire de ceux de Cuivre et d'Étain).

Corrosion des métaux

La corrosion des métaux industriels, et principalement du fer et des aciers, reste un problème économique et industriel majeur. Ainsi, on estime que 20 % environ de la production mondiale d'acier ne sert qu'au remplacement des objets et installations détruits par la corrosion.

Les recherches sur la corrosion ont commencé au dix-neuvième siècle avec les travaux du physicien et chimiste français Auguste De La Rive (1801-1873) qui en propose une théorie électrochimique en 1830.

Ces recherches ne sont parvenues à un état avancé qu'au vingtième siècle, sur la base notamment de l'électrochimie (Thermodynamique de l'oxydo-réduction), mais aussi de l'étude des états de surface des métaux (Cinétique de l'oxydation).

Dans le cas particulier du Fer, le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe est si bas (-0.44V) qu'on s'attend effectivement à une corrosion du Fer dans tous les domaines de pH .

On observe cependant, aux pH intermédiaires, des phénomènes de passivation partielle (la couche d'oxyde de Fer qui se forme peut ralentir la corrosion). Cette passivation n'est cependant jamais complète, et le Fer doit être protégé de la corrosion.

Passivation et protection

Sur le seul plan thermodynamique, la plupart des métaux sont instables en présence d'eau ou d'oxygène gazeux. Cette conclusion thermodynamique est toutefois souvent contredite en pratique, pour des raisons cinétiques liées à l'état de surface du métal.

Ainsi, les oxydes forment souvent une couche étanche d'oxyde métallique qui arrête ou ralentit la corrosion, en fonction de l'état de surface du métal.

Ce phénomène de *passivation* est particulièrement efficace dans le cas du titane et de l'aluminium, mais aussi (dans une moindre mesure) pour le zinc, alors qu'il est pratiquement inopérant pour le fer.

Les métaux qui ne font pas l'objet de phénomènes de passivation naturels doivent être protégés de l'oxydation ; on les recouvre de couches protectrices, qui peuvent elles-mêmes être formées de matériaux métalliques, et qui doivent être étanches à l'eau et à l'air.

Nous détaillerons ce type de dispositif de protection, mais aussi d'autres moyens de protéger les fers et aciers de la corrosion, dans ce qui suit.

49.2 L'élément Zinc

49.2.1 Généralités

Historique

Les minerais naturels de Zinc sont connus depuis fort longtemps ; en particulier, l'oxyde de Zinc ZnO est employé depuis l'antiquité comme pigment blanc, sous le nom de blanc de Zinc ou blanc de Chine. Des bijoux formés d'alliages de zinc et de cuivre (laiton) ont été datés de 1400 avant J.-C.

Du zinc métallique a été produit à partir du treizième siècle en Inde par réduction de la calamine (carbonate de zinc ZnCO_3) par des substances organiques.

Décrit dans sa dénomination actuelle depuis le quinzième siècle⁴, le Zinc n'est considéré universellement comme un élément métallique à part entière qu'à compter de son isolement en 1746 par le chimiste allemand Adreas Marggraf.

Propriétés physiques

Le Zinc, est un élément de transition, du sous-groupe II-B du tableau périodique ; il partage cette colonne avec le cadmium Cd et le mercure Hg. Son numéro atomique est $Z = 30$ et la configuration électronique de l'état fondamental de l'atome de Zinc est :

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$$

Le Zinc présente cinq isotopes stables : ^{64}Zn (48.9 %), ^{66}Zn (27.8 %), ^{67}Zn (4.1 %), ^{68}Zn (18.6 %) et ^{70}Zn (0.5 %). La masse molaire moyenne du Zinc ressort à $65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le rayon atomique du Zinc est $r_a = 138 \text{ pm}$, le rayon ionique de l'ion Zn^{2+} valant $r_i = 74 \text{ pm}$.

Le Zinc métallique cristallise dans le système hexagonal compact (ses paramètres de maille sont $a = 266,5 \text{ pm}$ et $c = 494,7 \text{ pm}$) et forme alors un métal bleu-gris, dense $d = 7,14$, fragile aux températures ordinaires mais malléable (et donc en particulier laminable) à chaud, à partir de 400 K environ.

Les températures de fusion et d'ébullition du Zinc métallique sont remarquablement basses pour un métal :

$$T_f = 692 \text{ K} \quad T_e = 1180 \text{ K} \quad (49.1)$$

Propriétés chimiques

Le Zinc est, sur le plan strictement thermodynamique, un métal très réducteur, caractérisé par le potentiel rédox normal :

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V} \quad (49.2)$$

relativement à l'électrode normale à Hydrogène, valeur particulièrement basse.

Malgré cette valeur basse, le Zinc résiste significativement à la corrosion ; s'il est attaqué par les acides et les bases fortes, il ne l'est pas dans les solutions aqueuses de pH modéré. On parle de passivation (cf. plus loin). Le domaine de pH de passivation effective dans l'eau, en l'absence d'air, est $8.5 < pH < 10.5$.

On peut remarquer que ce domaine de pH est voisin du domaine de prédominance du précipité d'hydroxyde de Zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans le diagramme de Pourbaix de la figure 48.3.

49.2.2 Importance industrielle

Environnement et pollution

Les minerais

Le zinc, vingt-quatrième élément le plus important de la croûte terrestre (distribution du zinc dans la croûte terrestre : $70 \sim 170 \cdot 10^{-6}$ en masse) fait aussi partie des éléments nécessaires à la vie en quantité réduite mais non nulle (les oligo-éléments). Il entre en particulier dans la composition de nombreuses enzymes, catalyseurs organométalliques indispensables au métabolisme humain.

Le zinc biologique est fourni directement par l'alimentation, mais peut être médicale-ment prescrit en cas de carence. La quantité nécessaire à un être humain en bonne santé (distribution du zinc dans le corps humain : $30 \sim 40 \cdot 10^{-6}$ en masse) est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$ de zinc par jour et par kilogramme de poids.

Le zinc est peu toxique mais d'un goût marqué ; la concentration limite d'une eau potable est fixée légalement à 5 milligrammes par litre.

Plus gênantes, les poussières d'oxyde de zinc produites dans les installations industrielles ne doivent pas y dépasser la concentration de 5 grammes par mètre cube d'air.

Cependant, les polluants secondaires de l'industrie du zinc (arsenic, cadmium, mercure, plomb) sont a priori nettement plus dommageables que le zinc lui-même.

⁴L'élément est cité dans *De re metallurgica*, ouvrage du médecin et philosophe suisse Theophrast von Hohenheim ou Paracelse (1493-1541).

49.2.3 L'importance industrielle du Zinc

Le métal

La consommation mondiale de zinc le situe au troisième rang des métaux non ferreux, derrière l'aluminium et le cuivre, avec une consommation mondiale annuelle de l'ordre de 6,5 millions de tonnes.

Le zinc sous forme métal est principalement utilisé comme revêtement protecteur contre la corrosion du fer et des aciers, par divers procédés électrochimiques (cf. aussi plus loin) ; cette utilisation consomme environ 40 % de la production mondiale de Zinc :

- *Anodes sacrificielles* : oxydation différentielle du zinc et du fer, mettant à profit de la propriété :

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V} < E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$$

Pour la protection d'aciers particulièrement soumis à la corrosion (coques de navires, citernes enterrées), on utilise des blocs de zinc peu raffiné. Compte tenu de la différence des potentiels standard des couples rédox concernés, le zinc sera attaqué en premier.

Lorsque l'anode de zinc est entièrement oxydée, elle doit être remplacée. Du fait du phénomène de passivation à l'air, ce procédé ne protège pas contre une oxydation par l'air sec ou humide.

- *Galvanisation* : dépôt de zinc fondu sur la pièce métallique à traiter. La pièce de fer ou d'acier à traiter est plongée dans un bain de zinc, mettant à profit la différence des températures de fusion des deux métaux :

$$T_f(\text{Zn}) = 692\text{K} < T_f(\text{Fe}) = \text{K}$$

Il se forme alors à la surface de la pièce de tôle ainsi traitée une couche de zinc, séparée de l'acier ou du fer par des couches intermédiaires d'alliages de fer et de zinc. C'est le zinc qui est en contact avec l'air, et la pièce de tôle est donc protégée contre la corrosion. L'épaisseur de la couche de zinc déposée est variable, avec une masse de l'ordre de 0.6 ~ 1kg par mètre carré de surface traitée (sur chaque face).

- *Électrozincage* (ou zincage électrolytique) : dépôt électrochimique de zinc sur la pièce métallique à traiter. La pièce de fer ou d'acier à traiter est plongée dans une solution aqueuse contenant le zinc à l'état d'oxydation +II (il s'agit en général des ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ou ZnCl_4^{2-}).

L'électrolyse de la solution, avec une densité de courant d'électrolyse de l'ordre de grandeur de $100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ au moins, amène la formation d'un dépôt de zinc sur la pièce à traiter, qui est ainsi protégée contre la corrosion. La couche de zinc déposée est en général peu épaisse ($25\mu\text{m}$) et convient à une protection secondaire ; le procédé, moins coûteux que la galvanisation, est aussi moins efficace.

- *Métallisation directe* : projection au pistolet de métal fondu (procédé Schoop) ou de peintures antirouille, qui contiennent environ 92 % de zinc.

Le zinc laminé est aussi utilisé seul pour la couverture (toiture) dans le bâtiment, du fait de sa bonne résistance à la corrosion ; c'est par ordre d'importance la seconde utilisation du zinc en France.

Le zinc entre enfin dans la composition de différents alliages, comme le laiton (60 % de cuivre, 10 à 40 % de zinc) ou le Zamak (avec 4 % d'aluminium, 0.04 % de magnésium et éventuellement 1 % de cuivre) ; ce dernier est utilisé en fonderie pour le moulage direct sous pression de pièces métalliques de forme complexe.

Le zinc est enfin utilisé comme électrode dans les piles sèches (procédé Leclanché et piles alcalines).

Les formes oxydées

La plupart des sels de zinc utilisés industriellement sont obtenus par oxydation du Zinc de seconde fusion, c'est-à-dire du métal recyclé.

L'oxyde de zinc ZnO est, en particulier, utilisé dans l'industrie du caoutchouc, comme accélérateur de la vulcanisation⁵ et adjuvant de conductivité thermique (pour la réalisation de pneus par exemple).

On utilise aussi encore l'oxyde de zinc comme pigment blanc dans les peintures (en concurrence avec l'oxyde de titane) et comme excipient dans la production de poudres (pharmaceutiques, alimentaires).

Le sulfure de zinc ZnS est aussi utilisé dans pour ses propriétés d'électroluminescence (tubes cathodiques) et de fluorescence.

⁵La vulcanisation est une réaction chimique produisant la formation de ponts moléculaires entre plusieurs macromolécules de caoutchouc, contribuant à la rigidité des structures.

49.3 La production du zinc

49.3.1 Généralités

Les minerais de zinc

Les minerais de zinc, tous à l'état d'oxydation +II sont, par ordre d'importance quantitative décroissante :

- La blende (ou sphalérite, cf. fig. 49.2), sulfure de zinc ZnS ;
- La smithsonite, carbonate de zinc $ZnCO_3$;
- La willémitte, silicate de zinc $ZnSiO_4$;
- L'hémimorphite, silicate de zinc $Zn_4Si_2O_7(OH)_2, H_2O$;
- La zincite, oxyde de Zinc ZnO ;
- La franklinite, oxyde mixte de zinc, fer et manganèse.

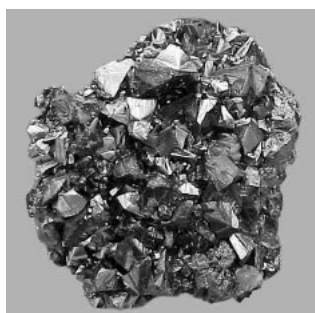


FIG. 49.2 – Cristal de blende

L'essentiel de la production minière concerne la blende. Celle-ci est toujours, sur les sites de production, associée à la galène (sulfure de plomb PbS). Rappelons à cette occasion la structure cristalline des cristaux de blende (cf. fig. 49.3) ; le réseau est cubique à faces centrées pour les ions zinc II Zn^{2+} avec occupation de la moitié des sites tétraédriques par les ions sulfure S^{2-} . Le schéma fait apparaître la coordinence 4 du cristal, c'est-à-dire les quatre liaisons tétraédriques formées par chaque ion sulfure avec les quatre ions zinc II voisins.

En dehors de nombreuses autres impuretés (cuivre, cadmium, argent, germanium, baryum), beaucoup de cristaux de blende naturelle sont caractérisés par le remplacement, dans la structure cristalline, d'une proportion variable d'atomes de Zinc par des atomes de fer (jusqu'à 14 %).

Avec une composition en Zinc souvent de l'ordre de 10 % seulement, les minerais de blende sont en général enrichis par flottation⁶ sur le site de production. Après concentration et avant traitement (le grillage, transformant la blende ZnS en oxyde ZnO), la teneur en zinc des minerais atteint 30 %.

L'industrie du Zinc dans le monde

La production annuelle de zinc métallique est actuellement⁷ de l'ordre de 8 millions de tonnes. Actuellement, le procédé hydrométallurgique d'électrolyse par voie humide (cf. plus loin) représente environ 80 % de la production mondiale, les procédés thermiques (par voie sèche) les 20 % restants.

Les principaux pays producteurs de minerai de zinc sont le Canada, la Russie, la Chine, l'Australie, la Suède ; les producteurs de zinc métallique sont, en plus des précédents, le Japon, l'Allemagne, les États-Unis.

Pour plus d'informations, consultez le site <http://www.zincworld.org/> de l'association internationale des industries du zinc.

L'industrie du Zinc en France

La France a cessé depuis 1992 la production de minerai mais produisait jusqu'en 2002 environ 325 000 tonnes de Zinc par an, soit un peu plus que sa consommation pendant la même période.

La production française était alors concentrée dans deux grandes unités :

⁶La flottation est un procédé de séparation de divers solides mettant à profit les différences de densité, donc de flottabilité, de ces solides.

⁷Ici et dans la suite, les valeurs numériques correspondent à l'année 1999.

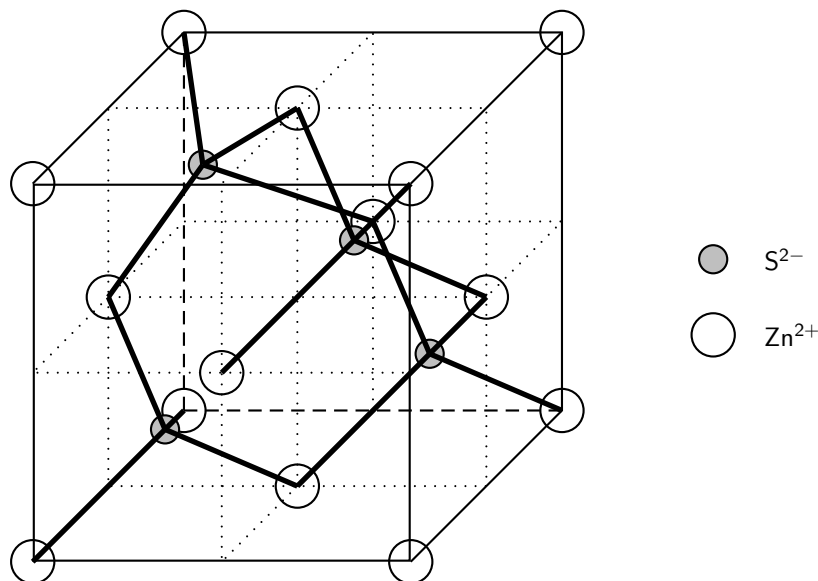


FIG. 49.3 – Structure cristalline de la blende

– L'usine MétalEurop de Noyelles-Gaudault (Pas-de-Calais) utilise un procédé thermique par voie sèche (hauts fourneaux) du procédé *Imperial Smelting*, avec une production annuelle de l'ordre de 100 000 tonnes. La fermeture de l'usine est programmée du fait du coût élevé de sa nécessaire dépollution, et de l'effondrement des prix du zinc et du plomb en 2001 et 2002.

Pour plus d'informations, consultez le site <http://www.metaleurop.fr/> de l'entreprise.

– L'usine Union Minière d'Auby (Nord) utilise un procédé électrochimique en phase aqueuse, avec une production annuelle de l'ordre de 220 000 tonnes.

Pour plus d'informations, consultez le site <http://www.um.be/> de l'entreprise.

49.3.2 Hydrométallurgie du Zinc

Principe

Le procédé hydrométallurgique est celui qui semble présenter actuellement le meilleur avenir économique ; plus économe en énergie et en main d'œuvre, il est aussi plus facile à adapter à une demande variable.

La préparation hydrométallurgique du zinc est un ensemble de procédés industriels de réduction des minerais de zinc, pour l'essentiel à basse température.

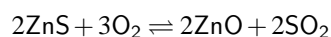
Le produit industriel de départ est en général la blende, dont la transformation en zinc métallique se fait en plusieurs étapes :

- Le grillage transforme la blende en oxyde de zinc (en effet, le passage direct au sulfate de zinc, qui constitue le matériau de base des étapes suivantes, est cinétiquement défavorisé) ;
- La *lixiviation* (traitement en solution aqueuse acide) est un traitement de l'oxyde de zinc par l'acide sulfurique, passant au sulfate de zinc $ZnSO_4$ en solution aqueuse acide ; cette étape est suivie d'une hydrolyse (passage en solution neutre) ;
- Les minerais de zinc n'étant jamais purs, une étape de purification est alors nécessaire pour récupérer les autres métaux présents dans la solution à l'issue de cette étape.
- Finalement, une électrolyse en solution aqueuse provoque le dépôt du métal zinc, qui est le produit attendu.

Le grillage de la blende

Au contraire des procédés pyrométallurgiques, qui sont suivis d'une réduction en haut-fourneau, l'oxyde de zinc ZnO (appelé ici calcine) produit par cette opération devra rester le plus finement divisé possible pour préparer sa mise en solution ultérieure.

La réaction mise en jeu lors du grillage est :



Elle est fortement exothermique :

$$\Delta_r H^0 = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Une température élevée (à partir de 1320 K environ) favorisant l'agglomération de la calcine, il faudra contrôler la température du réacteur en cours de réaction. Remarquons qu'une température trop basse ne convient pas non plus (blocage cinétique), l'allumage de la blende ne se produisant qu'à partir de 970 K.

En pratique, les procédés de grillage modernes injectent la blende en continu dans un four, la calcine (et les autres produits qui l'accompagnent) étant directement évacuée par débordement ou entraînée par les gaz sortant du four. Un transporteur à vis évacue la calcine ainsi formée vers une chaudière (refroidissant le produit en évacuant l'excès de température).

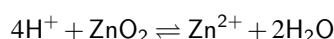
Le temps de transit pour le procédé complet est de l'ordre de 4 à 5 heures, avec des fours ayant une capacité de 500 tonnes par jour (à Auby).

En sortie du four, l'analyse en masse des métaux de la calcine ainsi produite fournit 85 % de zinc, mais aussi du fer et un peu de plomb et d'autres métaux lourds. Le zinc est présent sous forme d'oxyde, mais aussi de silicates et sulfates de zinc.

Lixiviation et hydrolyse

La lixiviation ou mise en solution est un procédé humide en continu qui présente un double objectif.

Le premier objectif est la mise en solution dans l'acide sulfurique du zinc présent sous forme d'oxyde dans la calcine. La réaction bilan peut être écrite :



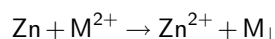
Cette réaction est légèrement exothermique; elle se termine donc naturellement (sans apport extérieur) après 4 heures environ de réaction (réacteur en continu) à une température de l'ordre de 60° si elle est menée dans une solution d'acide sulfurique telle que $pH = 5$.

Un second objectif est l'élimination d'une première série d'impuretés : Fe, As, Ge, In. C'est cette raison qui impose un pH relativement élevé; en effet, dans ces conditions (dites improprement *neutres*), les diagrammes de Pourbaix de ces métaux montrent qu'ils précipitent (par exemple sous la forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour le fer).

La solution dite neutre récupérée après séparation liquide-solide (élimination des boues) contient jusqu'à 90 % du zinc initial, à raison de 150 grammes par litre environ; les impuretés subsistant en solution (Mg, Mn, Co, Ni, etc.) étant présentes à raison de quelques grammes par litre.

Purification

L'élimination des résidus métalliques restants se fait en utilisant le seul réducteur qui n'est pas susceptible de polluer la solution : le zinc lui-même, sous forme de poudre métallique (grains de dimension moyenne de l'ordre de 25 μm). Fortement réducteur, celui-ci mène aux réactions :



et là aussi l'élimination des boues mène à une solution purifiée. Le temps de réaction, là aussi en continu, est de l'ordre de 5 heures, avec une température croissant lentement de 40 °C à 95 °C. Le dépôt des impuretés solides porte ici le nom de cémentation. La séparation des produits de cémentation se fait sur une toile fine.

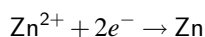
Un refroidissement (en vue de l'étape ultérieure) provoque encore la précipitation de quelques autres composés insolubles (sulfates).

Des procédés spécifiques de purification finale peuvent être utilisés pour éliminer les impuretés résiduelles (Pb, Ag).

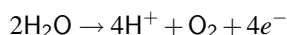
Électrolyse

L'électrolyse de la solution purifiée de sulfate de zinc est menée (à Auby) entre des anodes de plomb (ou d'alliages de plomb) et des cathodes d'aluminium; le produit (le zinc métallique) est décollé des cathodes toutes les 48 heures.

Les demi-équations rédox mises en jeu sont, à la cathode :



et à l'anode :



Dans les halles d'électrolyse les plus modernes, chaque cellule d'électrolyse est parcourue par un courant total de l'ordre de 10^5 A entre une centaine de cathodes de plusieurs mètres carrés de surface, soit une densité de courant de l'ordre de $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ sous une tension de 3,5 V. La température de fonctionnement est de l'ordre de 35°C .

Les solutions électrolysées contiennent environ 60 grammes par litre de Zinc ; le rendement (zinc produit comparé à celui attendu d'une électrolyse idéale) atteint ou dépasse 90 %.

Le produit obtenu est très pur (impuretés inférieures à 50×10^{-6} en valeur relative, essentiellement du plomb). Il fait donc simplement l'objet d'une refonte pour être présenté sous la forme commercialisée.

49.3.3 Pyrométallurgie du Zinc

Principe

L'analyse du diagramme d'Ellingham du zinc (cf. fig. 48.6) montre que la réduction de l'oxyde de zinc en zinc métallique par le carbone exige l'utilisation de hautes températures ; en effet, à température réduite, le réducteur (C) et l'oxyde ZnO ont un domaine de prédominance commun.

D'autre part, l'oxyde de Zinc étant réfractaire (fusion à haute température), il reste en permanence solide dans les conditions usuelles de température de la métallurgie. Par contre, le zinc métallique peut être solide, liquide ou gazeux selon la température ; la métallurgie sèche du zinc produira donc nécessairement des *vapeurs* de zinc.

Les minerais de zinc contiennent toujours aussi une fraction notable de plomb ; les procédés industriels tirent parti de ce fait et produisent simultanément du zinc et du plomb.

Le procédé Imperial Smelting

Ce procédé est celui qui était mis en œuvre à Noyelles-Gaudault. Il s'agit d'un procédé en continu dans lequel la charge et les gaz circulent à contre-courant, en présence de charbon (cf. fig. 49.4). Comme dans le procédé hydrométallurgique, le réactif est l'oxyde de Zinc ZnO (mélangé à l'oxyde de Plomb PbO) obtenu par calcination préalable du minerai (mélange de blende ZnS et de galène PbS).

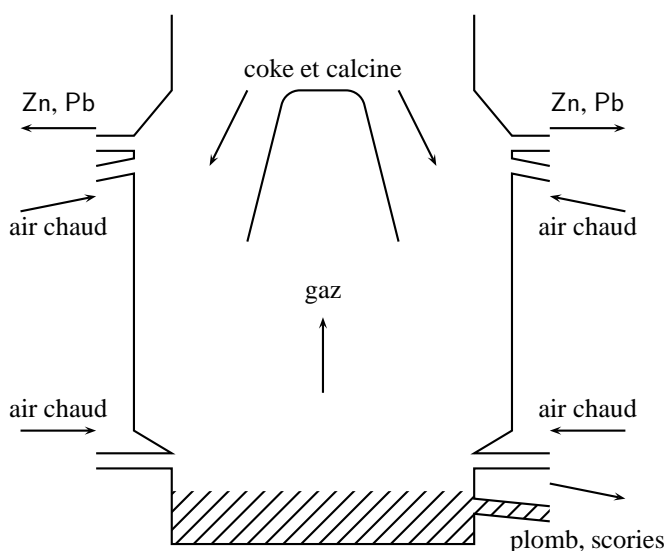


FIG. 49.4 – Schéma de principe d'un four Imperial Smelting

Au contact du coke (charbon) de la charge, il se forme au bas du four Zn et Pb à partir de ZnO et PbO, avec production de CO (au bas du four) puis CO_2 (plus haut).

L'air chaud (950°C) injecté en bas du four brûle ce charbon et forme CO, qui monte dans le fer en entraînant le zinc.

L'air chaud (950 °C également) injecté en haut du four maintient une température assez élevée pour limiter la réoxydation du zinc.

Dans les conditions de température du bas du four (1750 K), le plomb est liquide et s'écoule avec diverses scories au bas du four, mais le zinc est gazeux et monte avec les oxydes de carbone. La température en haut du four descend à 1100 K environ, et une partie du zinc est à nouveau oxydée en ZnO ; cet oxyde (solide) redescend en bas du four.

Les gaz arrivent alors en face d'injecteur de Plomb liquide, qui refroidissent le mélange (vers 750 K) et condensent le zinc sous forme liquide. Les phases liquides plomb et zinc étant peu solubles, les deux métaux se séparent spontanément par gravité.

Le zinc ainsi produit contient 1,5 % de Plomb ; il peut être purifié, ou commercialisé tel quel.

La purification se fait par distillation fractionnée dans une colonne de raffinage, mettant en jeu les différences de température d'ébullition du Zinc, du Plomb (2013 K) et d'autres impuretés (Cd : 1040 K).