

pile Hemo Voir cates II. Vivot

Thermodynamique

Bibli: - Thermodynamique chimique, Brenon - Audat

- L'indispensable

- Physical chemistry, Atkins + Chemical Principles

- H-Prépa, Chimie L'en ans PC/PC*, Murphy

+ Thermodyn X9 2^{me} année PC/PC*, "

- Tout-en-un Chimie PC/PC*, Ribeyre

- Tout-en-un PC/PC*, Fosset

- Cours R. Vivot

Les diagrammes

Diagrammes binaires

→ Chimie

Bibli: - Brenon-Audat, p 216 (B-A)

- Atkins, p 176

- L'indispensable sur les diag de phases, Bonadot

- Murphy(x), p 169 - 235 (+ Thermodyn.)

0) Applications : micrographie / cytométrie (B-A p 250)

IV) Théorie des moments (B-A p 224)

Thm de l'horizontal: (p 223)

Thm des moments X_i (= repels inv):

$$m_x \cdot L \cdot \Gamma = m_v \cdot \Gamma V$$

V) Variance (B-A, chap 6 p 143)

$$N = X - Y$$

X = var intensives (P, T, constituents)

Y = relat indep. ($Z_{x_i} = 1$ do chg l., Goldberg-Wong ...)

(3), (2) P.T. $q_i; \sum q_i = 1; \sum x_{ij} = 1$

Ex: eq. en 2 f. d'un corps pur: $N = 4 - 3 = 1$

- eq en 3 f. $N = 4 - 4 = 0$

Diagramme d'Ellingham $\rightarrow$ Chimie

Bibli: - Thermodynamique chimique, Biéron-Audat, p 181-204

- Murphy, p 302-339

I) Observations exp.

A) Réactions d'oxydation

* La plupart des corps simples brûlent ou s'oxydent en présence de dioxygène.

* Ag, Au, Pt ne s'oxydent pas = métaux nobles

B) Aluminothermie

= réduct d'oxydes par l'Al.

II) Obtention du diagramme

A) Principe

* Réactions étudiées = oxydat par O_2 et l'ij écrire eq bilan ac

mibre stoichiom pour O_2 (en g = -1 ou $-\frac{1}{2}$)

$\rightarrow$ met en jeu couple d'oxydation

* Linéariser de $\Delta_{\text{rel}}^\circ$ avec l'approx ^{σ} d'Ellingham, on a

$$\Delta_n G^\circ = \Delta_n H^\circ - T \Delta_n S^\circ$$

* Déf du diag $= \Delta_r G^\circ = f(T)$ pour réact d'ox^o par O₂ (à $\vec{m}$ $\vec{O}$)
et de l'approximat d'Ellingham (ΔH° et ΔS° indep de T).

B) Construction

- * Chef d'état d'un constituant :
 - ↳ chef porte-étte mais ΔG continue
 - ↳ demo de B-A $\uparrow$ 188-187

c) Pente $\Delta_n S^\circ$ de, calcula $\Delta_n G^\circ(T)$

* Obs. $\mu_{\text{avg}}^{\text{r}}$ the $\Delta_{\text{pent}} - \Delta_{\text{S}} > 0$

$$\text{df } C_{(1)} + O_{(1)} = O_{(2)} \quad \text{or} \quad 2C_{(1)} + O_{(1)} = 2C_{(1)}$$

• Interprétation du signe : signe de $\Delta_r S^\circ$ en considérant qst désordre
 $\rightarrow$ si $\Delta_r S_{\text{sys}} = 0$ $\rightarrow$ perte = 0 ; $\Delta_r S_{\text{sys}} < 0$ $\rightarrow$ perte > 0
 $\Delta_r S_{\text{sys}} > 0$ $\rightarrow$ gain

III) Possibilité de réactions d'oxydation.

E° de stabilité oxyde et de l'oxydant d'un métal ou d'un oxyde.

A) Couple oxydant / réducteur en l. cond. pures

$$\Delta G^{\circ}(T) \approx \Delta G^{\circ} P \text{ de dissociation en } \bar{e}g \text{ au métal et l'oxyde.}$$

* Couple oxyde/métal à T donnée

Discussion suivant la valeur de ΔG°

B) Generalisation

* $P_{du O_2}$ à l'éq

* Classement des couples oxydant / réducteur :

- D_2O° est P° , + $K^\circ \rightarrow$
 - $\rightarrow$ $\oplus$ eq favor de sens $\leftarrow$ dissociant oxyde
 - $\rightarrow$ $\ominus$ d'oxyde est stable
 - $\rightarrow$ $\ominus$ se réduit, à d'affinité pour le O_2

- Pour $\mathbb{C}$ complexe, si $\Delta_{\mathbb{C}} G_1^{\circ}(T) < \Delta_{\mathbb{C}} G_2^{\circ}(T)$ on conclut que le 2^e n'est réducteur 1 est $\oplus$ facilement oxydable que le red. 2.

c) Observation du diagramme

- à T donnée, τ on descend, $\oplus$ oxygène stable et $\oplus$ métal est réducteur.
- $\rightarrow$ métaux $\oplus$ red.: $\text{Ca}, \text{Pb}, \text{Al}$.

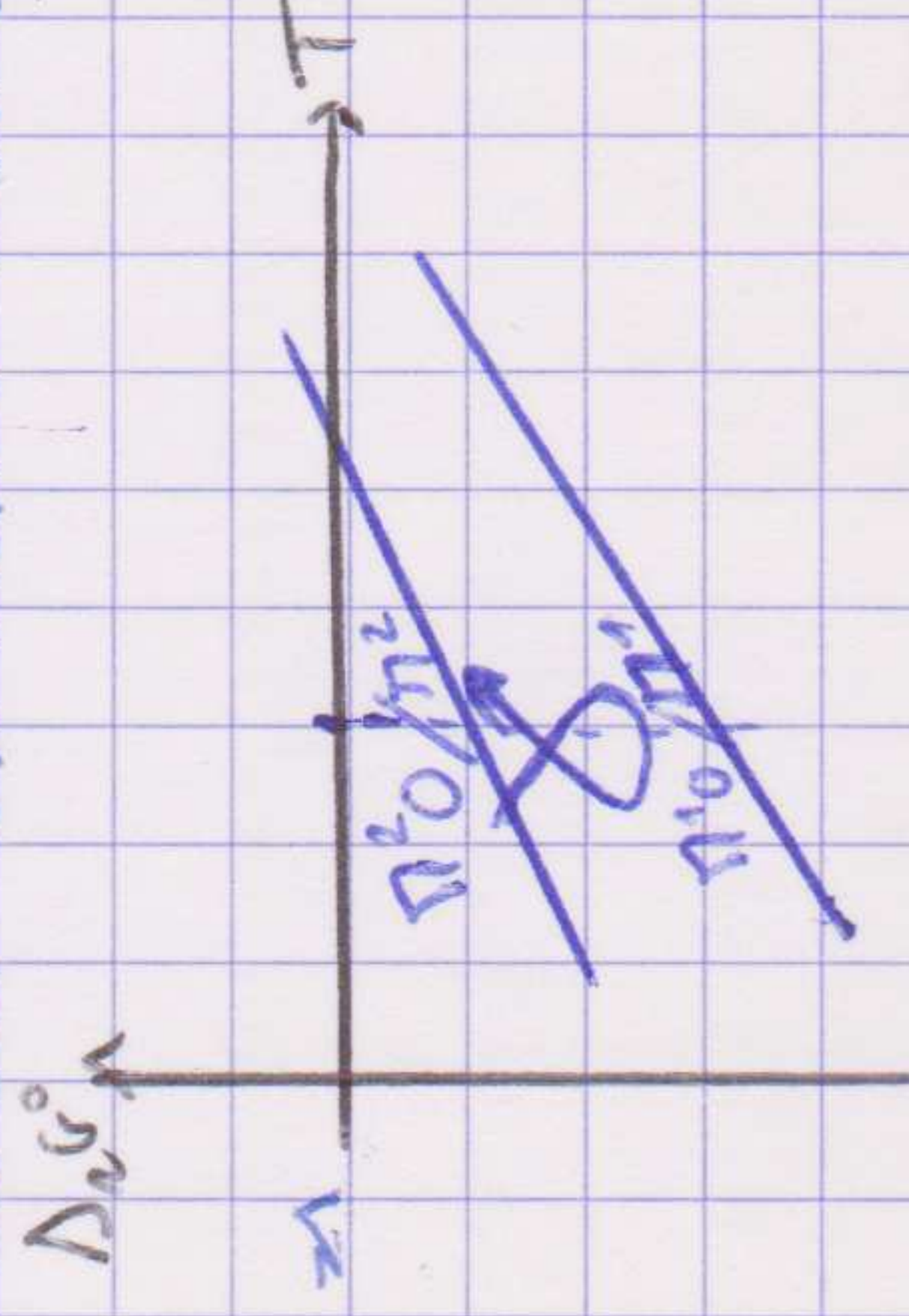
→ métaux nobles = peu oxydables (oxydes peu stables)

IV) Réduction d'un couple 1 par un réducteur 2

A) Conditions therm-

Salt & acid: $2\text{H}^+ + \text{O}_2(g) = 2\text{H}^+\text{O}(l)$ or $2\text{H}^+ + \text{O}_2(g) = 2\text{H}_2\text{O}(l)$

On veut $2\pi^1 + 2\pi^2 = 2\pi^1 \circ + 2\pi^2 \circ$ $\rightarrow$ autoriser thermodynamique $\Delta G^0 < 0$
 ΔG^0 $\rightarrow \Delta G^0_1 < \Delta G^0_2$



→ règle du γ

- * Ox et red en f. cond. pour: le réducteur (métal) le + réducteur
(celui du couple de $D.G^{\circ}$ le + bas) réduit l'oxydant le + oxydant $\rightarrow D.G^{\circ}$ le + haut.
- * Si un constituant n'est pas en f. cond. pour

B) Applications

- * Réduction d'oxydes métalliques par des métaux

C) Définition de domaines

$\rightarrow$ domaines de prédominance (au dessus de $\rightarrow$ oxyde ; en dessous: métal)

D) Notion de tampon de P de O_2

IV) Autres diag. d'Ellingham

- * Halogénures } à la place des oxydes
- * Sulfures }