

Sommaire

Thermodynamique

1	Construire un diagramme binaire solide = liquide isobare à partir de courbes d'analyse thermique	9
2	Construire un diagramme binaire liquide = vapeur isobare à partir de courbes d'analyse thermique	23
3	Reconnaître les caractéristiques d'un mélange binaire à partir de son diagramme solide = liquide isobare	32
4	Reconnaître les caractéristiques d'un diagramme binaire liquide = vapeur isobare	43
5	Décrire un diagramme binaire solide = liquide isobare	52
6	Décrire un diagramme binaire liquide = vapeur isobare	70
7	Étudier une distillation	83
8	Déterminer une enthalpie standard de réaction par calorimétrie	95
9	Calculer une enthalpie standard de réaction	105
10	Évaluer la température atteinte par un système siège d'une réaction isobare et adiabatique	115
11	Exploiter les potentiels chimiques et comprendre le phénomène d'osmose	126
12	Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système	138
13	Établir la composition d'un système à l'état final	147
14	Exploiter les degrés de liberté d'un système	157
15	Optimiser un processus	164

Électrochimie

16	Relier les caractéristiques d'une pile aux grandeurs thermodynamiques de sa réaction de fonctionnement	181
17	Déterminer le potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction	191
18	Étudier la cinétique d'une réaction d'oxydoréduction avec les courbes courant-potentiel	199
19	Prévoir une réaction en utilisant les courbes courant-potentiel	209
20	Comprendre le fonctionnement cinétique d'une pile	215
21	Comprendre le fonctionnement d'un électrolyseur et la charge d'un accumulateur	226
22	Comprendre le phénomène de corrosion	237

Chimie orbitale

23	Définir, représenter et exploiter une orbitale atomique d'un atome monoélectronique	253
24	Construire le diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes	262
25	Construire le diagramme d'énergie des atomes polyélectroniques	268
26	Relier l'évolution des propriétés des atomes aux caractéristiques des orbitales atomiques	276
27	Identifier les conditions d'interaction de deux orbitales atomiques	284
28	Construire un diagramme d'orbitales moléculaires pour les molécules diatomiques homonucléaires	293
29	Construire un diagramme d'orbitales moléculaires pour les molécules diatomiques hétéronucléaires	303
30	Utiliser la méthode des fragments	315
31	Remplir puis exploiter un diagramme d'orbitales moléculaires	326
32	Interpréter la réactivité d'une molécule à partir de ses orbitales frontalières	338
33	Étudier la coordination de ligands σ -donneurs sur un centre métallique	349
34	Étudier la coordination d'un ligand π sur un complexe de métal de transition	359
35	Suivre et exploiter un cycle catalytique	370

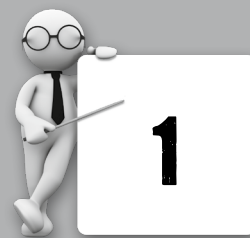
Chimie organique

36	Comprendre l'hydrogénation catalytique d'un hydrocarbure insaturé	383
37	Contrôler l'oxydation d'un alcène	392
38	Contrôler la régiosélectivité de la formation d'un alcool à partir d'un alcène	400
39	Comprendre la stéréosélectivité de la formation d'un diol à partir d'un alcène	410
40	Comprendre la synthèse d'un alcool à partir d'un acide carboxylique ou d'un dérivé d'acide carboxylique	421
41	Rendre un acide carboxylique plus réactif : la formation des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acides carboxyliques	431
42	Rendre un acide carboxylique moins réactif : la formation des esters et des amides	440
43	Contrôler la réaction de cycloaddition de Diels-Alder	451
44	Créer une liaison simple C-C : réactivité des organomagnésiens mixtes et des énolates	464
45	Créer une liaison double C=C : réaction de Wittig et métathèse des alcènes	478
46	Comprendre la réactivité des alpha-étones : réactions de crotonisation et de Michael	487
47	Comprendre la structure et les propriétés d'un polymère	498



Thermodynamique

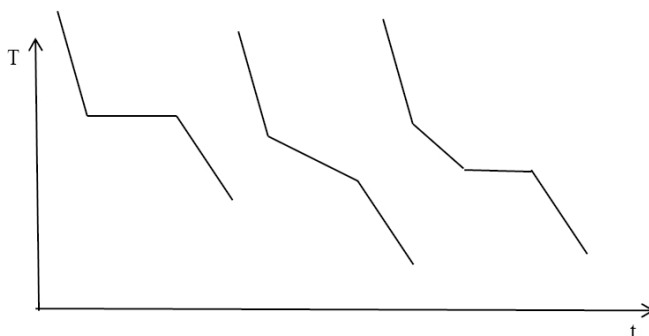
Construire un diagramme binaire solide = liquide isobare à partir de courbes d'analyse thermique



Quand on ne sait pas !

- Les courbes d'analyse thermique sont les représentations graphiques de l'évolution de la température T (en $^{\circ}\text{C}$ ou en K) en fonction du temps t pour un mélange binaire (constitué de deux espèces chimiques) de composition donnée. Elles se présentent sous la forme d'un enchainement de segments de droite. Généralement, il s'agit de courbes de refroidissement : la température du mélange liquide étudié décroît de façon continue au cours du temps.

EXEMPLE 1 : Courbes d'analyse thermique



Un diagramme binaire est la représentation graphique de l'évolution de la température dans un mélange de deux espèces chimiques, notées A_1 et A_2 , en fonction de la fraction molaire x_i ou de la fraction massique w_i de l'un des deux constituants du mélange. Dans la suite, on ne s'intéressera qu'aux diagrammes binaires solide = liquide isobares, c'est-à-dire à pression constante. L'étude sera menée en fonction des fractions molaires notées x_i .

EXEMPLE 2 : Divers diagrammes binaires S=L isobares

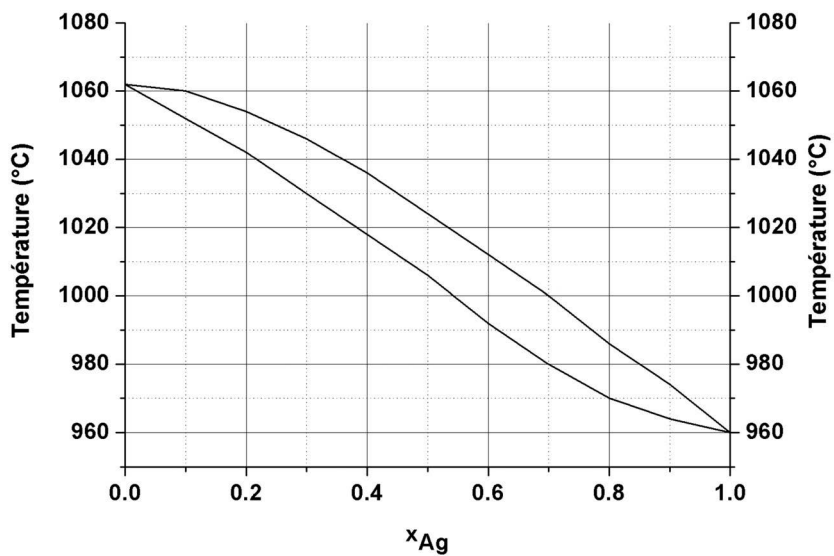


FIGURE 1.1 – Diagramme du mélange binaire Au–Ag

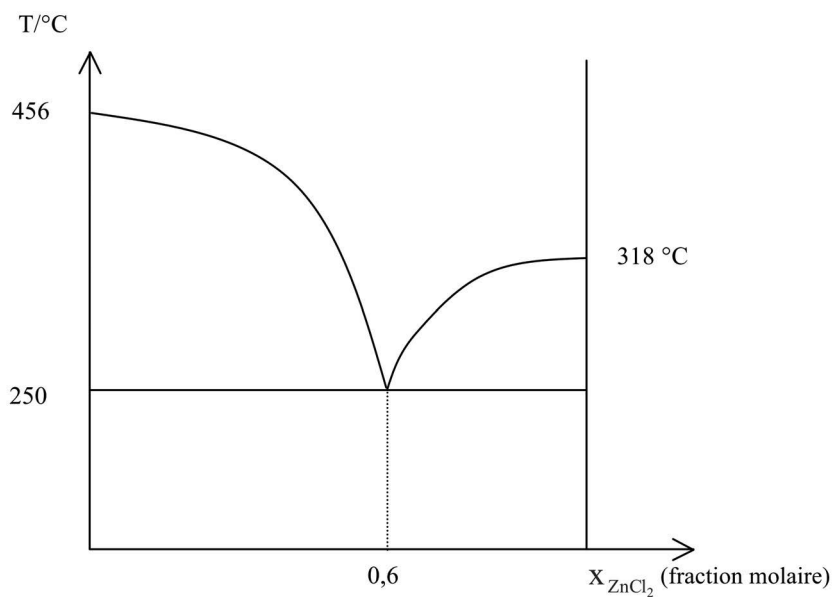


FIGURE 1.2 – Diagramme du mélange binaire AgCl–ZnCl₂

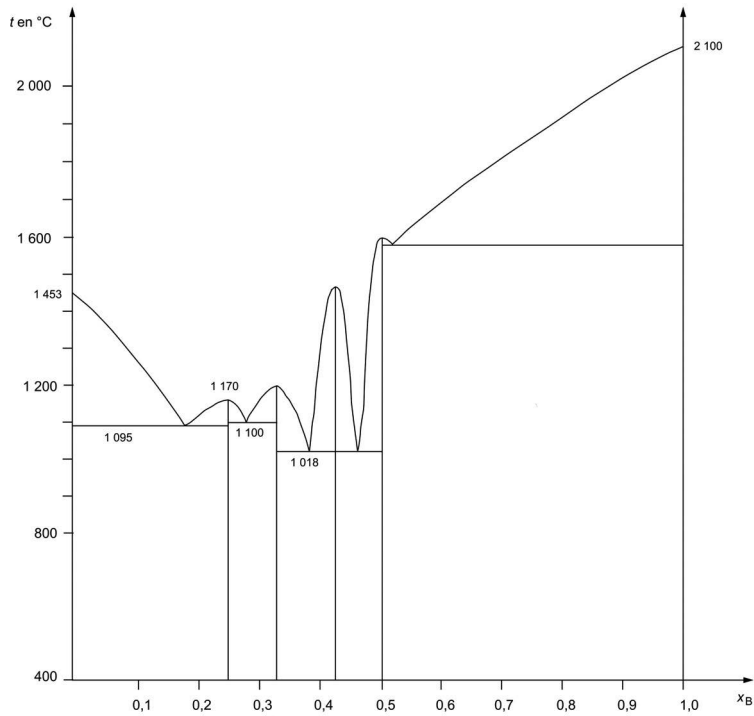


FIGURE 1.3 – Diagramme du mélange binaire Ni–B

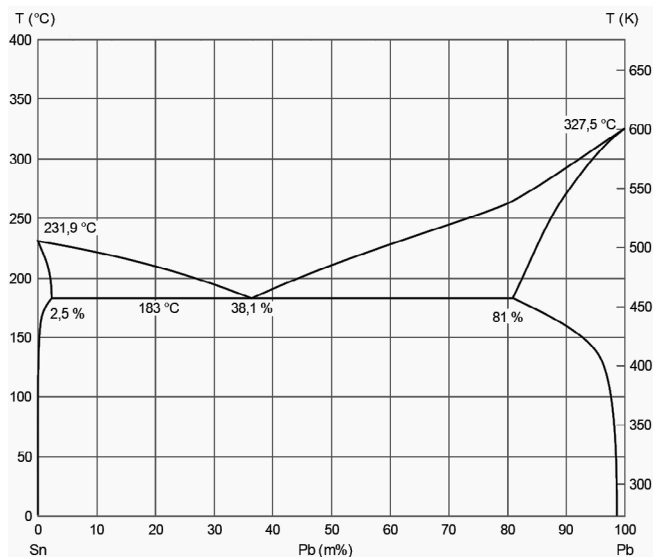


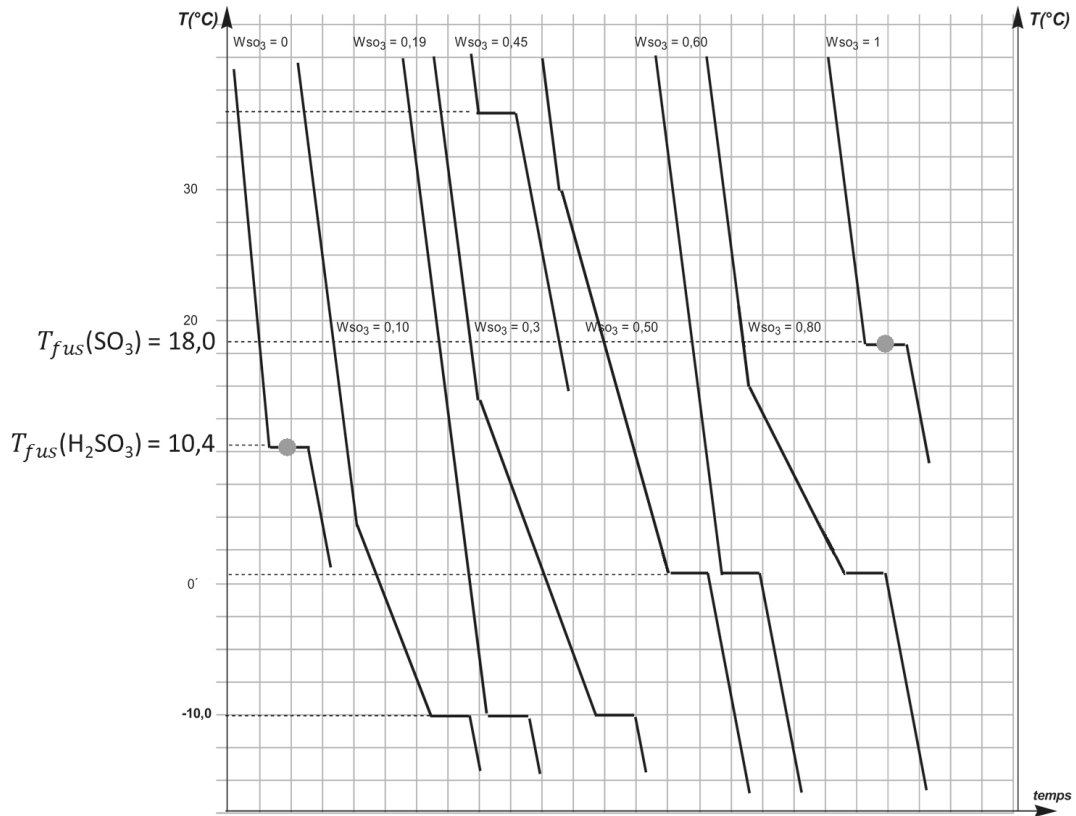
FIGURE 1.4 – Diagramme du mélange binaire Pb–Sn

- La construction d'un diagramme binaire se fait à partir des courbes d'analyse thermique. L'étude des courbes est qualitative. Les informations recherchées sont les valeurs particulières de température correspondant aux changements d'état des corps purs ; aux paliers de température et aux changements de pente.

- ▶ Relevé des températures de fusion (ou de solidification) des corps purs

La composition associée est simple : $x_i = 0$ ou $x_i = 1$ pour les fractions molaires par exemple.

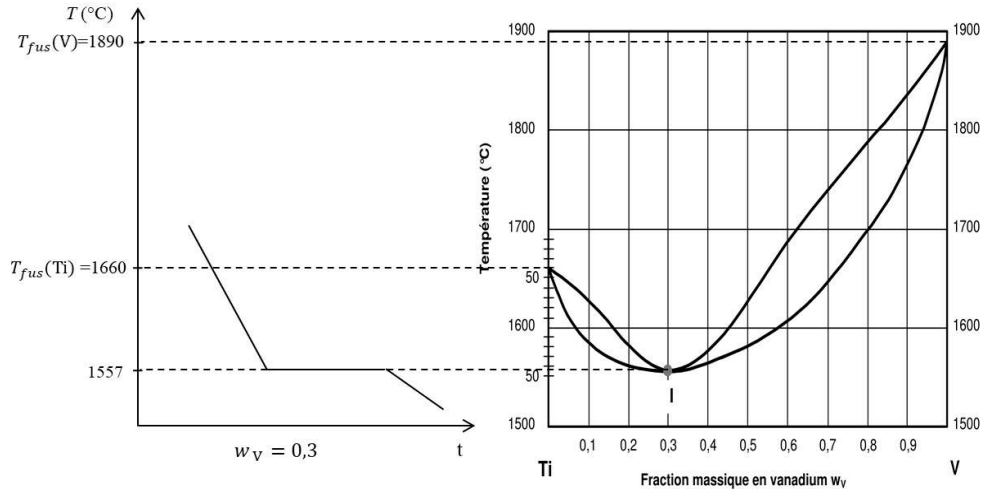
EXEMPLE 3 : Courbes d'analyse thermique du mélange binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$



- ▶ Relevé des paliers de température (s'il y en a !) pour $0 < x_i < 1$ ou $0 < w_i < 1$: plusieurs cas sont possibles, selon la miscibilité à l'état solide des composés étudiés. Un palier de température peut ainsi correspondre à :

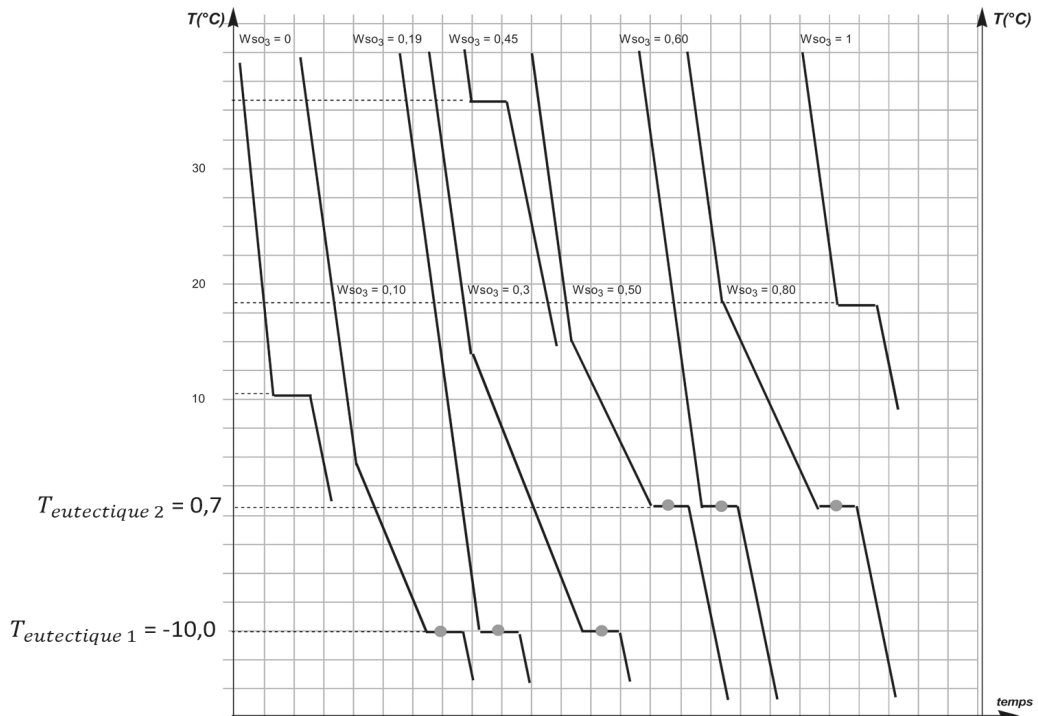
- cas d'un mélange présentant un **point indifférent** : les solides étudiés sont totalement miscibles mais le mélange est non idéal, et la température correspondante est soit supérieure à la plus haute des températures de fusion des corps constituant le mélange, soit inférieure à la plus basse.

EXEMPLE 4 : Cas du mélange binaire Vanadium - Titane



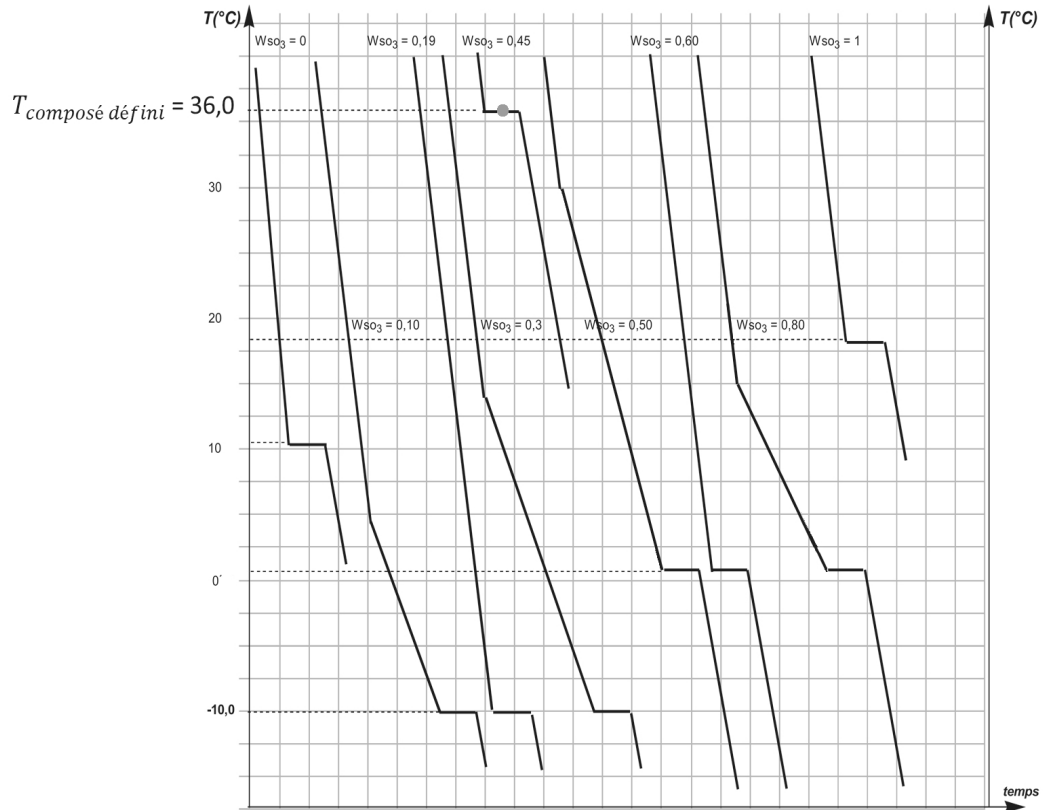
- Cas d'un mélange présentant un **eutectique** : les solides étudiés sont totalement non miscibles, et la température correspondante est inférieure à la plus basse des températures de fusion des corps constituant le mélange. On retrouve également ce palier de température dans les courbes d'analyse thermique associées à des compositions encadrant celle du mélange eutectique.

EXEMPLE 5 : Cas du mélange binaire $H_2SO_4 - SO_3$



- Cas d'un mélange présentant un **composé défini** : les solides sont totalement non miscibles et présentent une forme solide de stœchiométrie particulière. La température correspondante est plutôt élevée.

EXEMPLE 6 : Cas du mélange binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$



► Relevé des changements de pente

Plusieurs valeurs de température sont à noter :

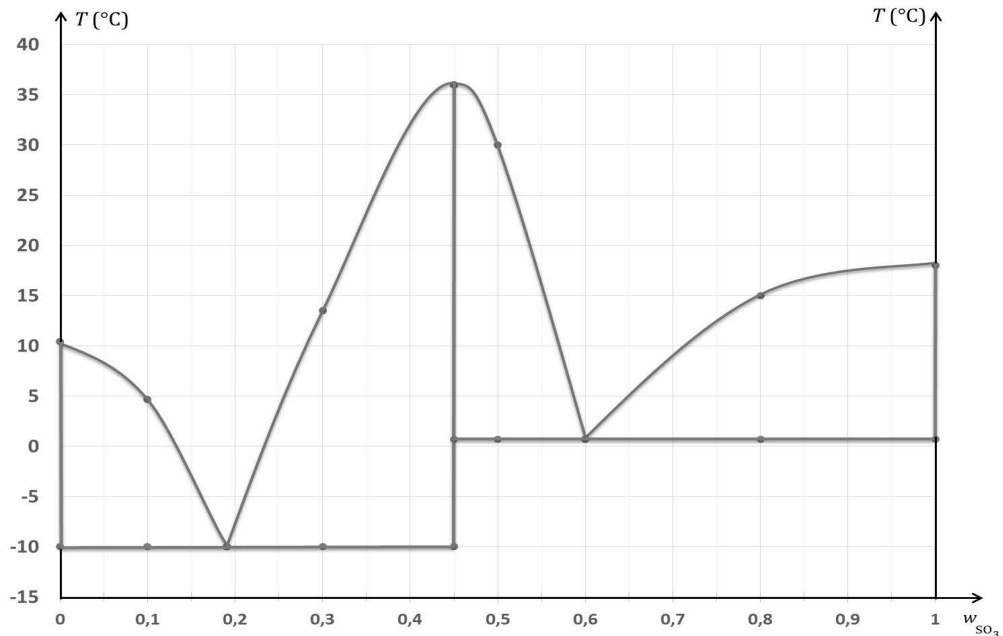
- la température la plus élevée du changement de pente correspond à l'apparition du premier cristal de solide pour le mélange binaire de composition molaire x_i donnée. Le point du diagramme binaire isobare de coordonnées correspondantes est un point du **liquidus**.
- la température suivante du changement de pente correspond à la disparition de la dernière goutte de liquide pour le mélange binaire de composition molaire x_i donnée. Le point du diagramme binaire isobare de coordonnées correspondantes est un point du **solidus**.
- l'assemblage des points permet la construction des liquidus et solidus du mélange binaire étudié.

EXEMPLE 7 : Construction du diagramme binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$

Tableau regroupant les températures des changements de pente et des paliers :

w_{SO_3}	0	0,10	0,19	0,30	0,45	0,50	0,60	0,80	1
T_{liquidus}	10,4	4,5	–	14	36	30	–	15	18
T_{solidus}	–	-10	-10	-10	–	0,70	0,70	0,70	–
Point particulier	corps pur		eutectique		composé défini		eutectique		corps pur

On peut alors tracer l'allure du diagramme binaire correspondant :



- dans le cas des solides à miscibilité partielle, on peut parfois relever une troisième température de changement de pente, correspondant à un point des **courbes de démixtion**. La composition associée sera dans ce cas très proche des cas limites x_i égale à 0 ou à 1.

Que faire ?

- Commencer l'étude par la question de la miscibilité à l'état solide pour faire le lien avec les points particuliers des courbes d'analyse thermique :

	Miscibilité totale		Miscibilité nulle	Miscibilité partielle
	Mélange idéal	Mélange réel		
Paliers	corps purs	corps purs + point indifférent	corps purs + eutectique (T basse) + composé défini (T élevée)	corps purs + eutectique
Changements de pente	liquidus solidus		liquidus solidus	liquidus solidus courbe de démixtion

Conseils

- Suivre la méthode !
- Connaître les allures des diagrammes binaires associés aux catégories suivantes :
 - ▶ solides totalement miscibles, mélange idéal ;
 - ▶ solides totalement miscibles, mélange non idéal ;
 - ▶ solides totalement non miscibles.
 - ▶ solides partiellement miscibles.

Exemple traité

On donne ci-après les courbes de refroidissement à pression constante de onze mélanges aluminium – hafnium, initialement liquides, à différentes fractions molaires en aluminium comprises entre $x_{Al} = 0,60$ et $x_{Al} = 0,75$.

En déduire l'allure du diagramme binaire isobare du mélange.

L'échelle sera la suivante : abscisse : 10 cm = 0,1 pour la fraction molaire,
ordonnée : 10 cm = 100°C pour la température.