

Synthèse Ultime

LEPL1302 — CHIMIE ET CHIMIE PHYSIQUE II

UCLouvain — Quadrimestre 3

O. De Baerdemaker

Orientée résolution de problèmes

Avant-propos

Salut à toi, vaillant(e) étudiant(e) en plein blocus de Chimie et Chimie Physique II !

Si tu as ce document entre les mains (peut-être à 2h du matin avec une tasse de café tiède la veille de l'examen de janvier ou d'août), voilà le topo : je suis un profil **ultra-visuel**. J'aime la clarté, les graphes clairs, les diagrammes d'état précis, les codes couleurs nets et les démarches infaillibles. . . tout en ayant un esprit parfois un peu éparpillé devant la masse de formules de thermodynamique et de cinétique.

Cette synthèse a donc été forgée sur mesure comme une **boîte à outils de terrain** opérationnelle :

- Des **boîtes thématiques colorées strictes** pour repérer en un clin d'œil les définitions clés, les principes fondamentaux et surtout les **pièges d'examen récurrents** (conventions de signes, unités de pression bar vs Pa, masse molaire en kg/mol).
- Des **procédures de résolution pas-à-pas** pour chaque type d'exercice d'examen : plus besoin d'hésiter devant un cycle thermodynamique, un calcul d'équilibre de phase ou une pile électrochimique.
- Des **schémas de référence et diagrammes visuels** (cycles en coordonnées (p, V) et (T, s) , isothermes d'Andrews, diagrammes de phases binaires) extraits des cours et redessinés pour fixer l'intuition physique.
- Des **exemples complets résolus** tirés directement des sessions d'examens récents de l'EPL.

Prends ce qui t'aide, annote, surligne et mémorise les arbres décisionnels. La chimie physique peut paraître dense, mais avec de la rigueur sur les unités et des réflexes bien rodés, tu vas cartonner.

Je te souhaite un maximum d'énergie, des révisions percutantes et surtout : **déchire tout à ton examen !**

O. De Baerdemaker

Table des matières

Avant-propos	2
1 Théorie Cinétique des Gaz & Gaz Parfaits	4
1.1 Rappels théoriques	4
1.2 Procédures de résolution	5
2 Gaz Réels & Équations d'État	8
2.1 Rappels théoriques	8
2.2 Procédures de résolution	9
3 Premier Principe de la Thermodynamique & Thermochimie	11
3.1 Rappels théoriques	11
3.2 Procédures de résolution	12
4 Deuxième Principe, Entropie & Énergie Libre de Gibbs	14
4.1 Rappels théoriques	14
4.2 Procédures de résolution	15
5 Cycles Thermodynamiques & Machines Thermiques	16
5.1 Rappels théoriques	16
5.2 Procédures de résolution	17
6 Équilibres entre Phases & Corps Purs / Mélanges	19
6.1 Rappels théoriques	19
6.2 Procédures de résolution	20
7 Équilibres Chimiques & Loi d'Action de Masse	22
7.1 Rappels théoriques	22
7.2 Procédures de résolution	23
8 Électrochimie & Piles Galvaniques	24
8.1 Rappels théoriques	24
8.2 Procédures de résolution	25
9 Cinétique Chimique	26
9.1 Rappels théoriques	26
9.2 Procédures de résolution	27
10 Méthodes transversales & Réflexes d'examen	28
10.1 Les <i>Red Flags</i> : signes que vous êtes sur la mauvaise piste	28
10.2 Arbre de Décision Ultime Transversal	29
10.3 Vérifications de bon sens (<i>Sanity Checks</i>)	29

1 Théorie Cinétique des Gaz & Gaz Parfaits

Comment relier le chaos microscopique de milliards de molécules qui s'entrechoquent à des grandeurs macroscopiques mesurables en laboratoire comme la pression et la température ? C'est tout l'enjeu de la théorie cinétique des gaz (TCG). Ce chapitre constitue la fondation de tout le cours : il justifie l'équation d'état des gaz parfaits, définit la température absolue comme mesure de l'agitation thermique et quantifie la distribution des vitesses moléculaires.

1.1 Rappels théoriques

Définition – Gaz Parfait & Hypothèses de la TCG

Un gaz parfait est un modèle limite satisfaisant aux hypothèses microphysiques suivantes :

- **Particules ponctuelles** : le volume propre des molécules est négligeable devant le volume total ($V_{\text{mol}} \ll V$).
- **Absence d'interactions à distance** : aucune force d'attraction ou de répulsion entre molécules en dehors des chocs.
- **Chocs élastiques instantanés** : conservation exacte de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique totale lors des collisions contre les parois et entre particules.
- **Isotropie** : équiprobabilité des directions de vitesse dans l'espace.

L'équation d'état macroscopique s'écrit :

$$pV = nRT = Nk_B T \quad (1)$$

avec $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $k_B = R/N_A = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Théorème – Pression Cinétique & Énergie Cinétique Moyenne

Le calcul du transfert d'impulsion de N molécules de masse m heurtant une paroi conduit à la pression cinétique :

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle \quad (2)$$

où $\rho = Nm/V$ est la masse volumique du gaz et $\langle v^2 \rangle$ la moyenne du carré des vitesses. En identifiant à $pV = Nk_B T$, on obtient l'énergie cinétique de translation moyenne par molécule :

$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (3)$$

Propriété – Vitesses Caractéristiques de Maxwell-Boltzmann

La fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann de la vitesse scalaire v à la température T s'écrit :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (4)$$

Elle donne lieu à trois vitesses fondamentales à ne jamais confondre :

- **Vitesse la plus probable** ($f'(v_{\text{mp}}) = 0$) : $v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$
- **Vitesse moyenne arithmétique** ($\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv$) : $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

— **Vitesse quadratique moyenne** ($v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$) : $v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3k_{\text{B}}T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Rapport d'ordre immuable : $v_{\text{mp}} < \langle v \rangle < v_{\text{rms}}$ avec les rapports relatifs : 1 : 1,128 : 1,225.

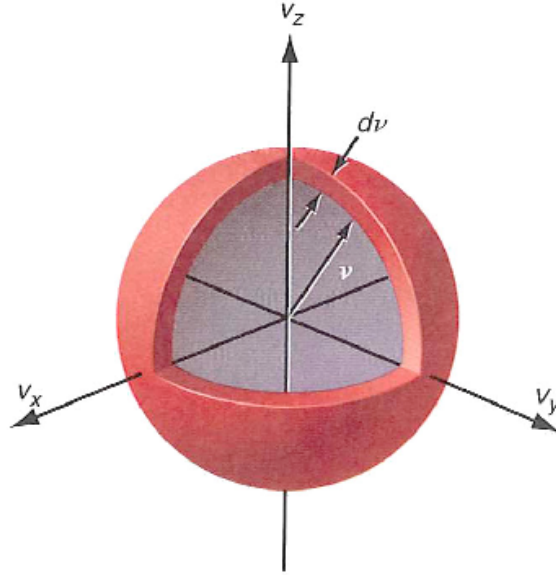


FIGURE 1 – Distribution de Maxwell-Boltzmann : effet de la température T et de la masse molaire M sur l'étalement des vitesses (source : CM 1 & 2, p. 25).

Théorème – Équipartition de l'Énergie & Capacités Calorifiques

À l'équilibre thermique à la température T , chaque degré de liberté quadratique indépendant contribue à l'énergie interne molaire moyenne à hauteur de :

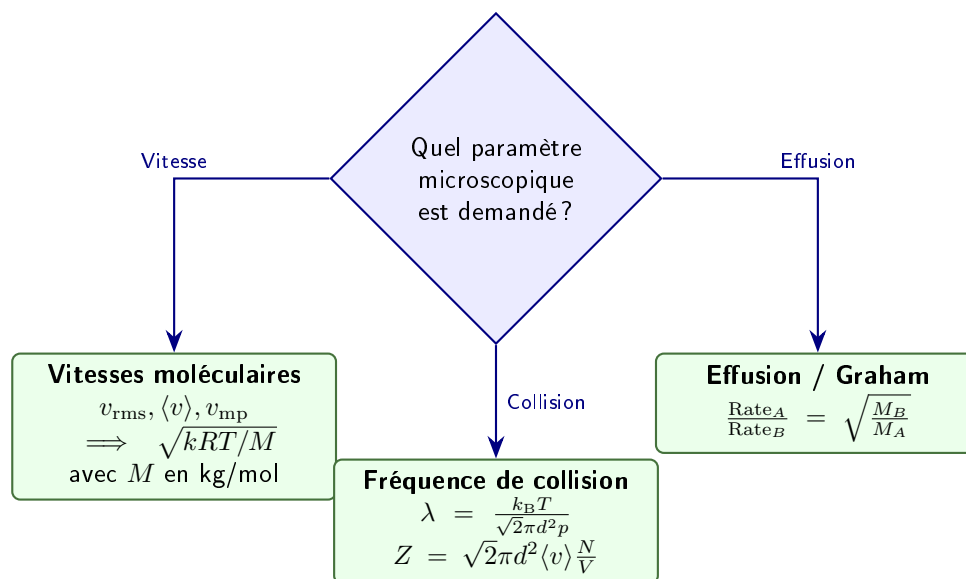
$$\langle U_{\text{m}} \rangle = \frac{d}{2} RT \quad (5)$$

où $d = d_{\text{trans}} + d_{\text{rot}} + 2d_{\text{vib}}$ représente le nombre effectif de degrés de liberté :

- **Gaz parfait monoatomique** (He, Ne, Ar) : 3 translations ($d = 3$) $\implies C_{v,\text{m}} = \frac{3}{2}R$, $C_{p,\text{m}} = \frac{5}{2}R$, $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$.
- **Gaz parfait diatomique** (N_2, O_2 , Air à 300 K) : 3 translations + 2 rotations ($d = 5$) $\implies C_{v,\text{m}} = \frac{5}{2}R$, $C_{p,\text{m}} = \frac{7}{2}R$, $\gamma = \frac{7}{5} = 1,40$.

1.2 Procédures de résolution

1.2.1 Arbre décisionnel : calcul des propriétés cinétiques



Procédure : Calcul des vitesses moléculaires et du libre parcours moyen

Donnée : Un gaz pur de masse molaire M , de diamètre collisionnel d , à pression p et température T .

Étape 1 Conversion impérative des unités fondamentales :

- Température en Kelvin : $T = \theta [^{\circ}\text{C}] + 273,15$.
- Pression en Pascals : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$.
- Masse molaire en **kilogrammes par mole** : $M_{\text{kg}} = M_{\text{g/mol}} \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$.

Étape 2 Choix de la vitesse requise : Identifier si l'énoncé demande la vitesse la plus probable (v_{mp}), la vitesse moyenne arithmétique ($\langle v \rangle$, utile pour les collisions et l'effusion) ou la vitesse quadratique moyenne (v_{rms} , liée à l'énergie cinétique et à la pression).

Étape 3 Calcul du libre parcours moyen : Appliquer la formule corrigée du facteur $\sqrt{2}$ (chocs entre particules en mouvement) :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

Attention – Le piège mortel des unités de masse molaire

- Si vous écrivez pour l'azote N_2 ($M = 28 \text{ g/mol}$) : $v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 300}{28}} \approx 16 \text{ m/s}$, **c'est faux d'un facteur $\sqrt{1000} \approx 31,6$!**
- **Piège d'examen :** En physique, R est en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Il faut **obligatoirement** exprimer M en kg/mol ($M = 0,028 \text{ kg/mol}$), ce qui donne $v_{\text{rms}} = 517 \text{ m/s}$.

Astuce – Rapport express de vitesse d'effusion (Loi de Graham)

Le débit d'effusion à travers un pore de section infinitésimale dépend uniquement de $\langle v \rangle$. Dès lors, pour deux gaz à la même température :

$$\frac{\text{Temps d'effusion } t_A}{\text{Temps d'effusion } t_B} = \frac{\text{Vitesse } v_B}{\text{Vitesse } v_A} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (6)$$

Exemple – APE 1 & Examen Janvier

Énoncé : On considère du diazote N_2 ($M = 28 \text{ g/mol}$) et de l'hélium He ($M = 4 \text{ g/mol}$) à $T = 300 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ bar}$. Comparer leurs vitesses quadratiques moyennes et calculer l'énergie cinétique moyenne par molécule.

Résolution pas-à-pas :

- **Pour l'hélium :** $M = 0,004 \text{ kg/mol} \implies v_{\text{rms}}(\text{He}) = \sqrt{\frac{3 \times 8,3145 \times 300}{0,004}} = 1367 \text{ m/s}$.
- **Pour le diazote :** $M = 0,028 \text{ kg/mol} \implies v_{\text{rms}}(\text{N}_2) = \sqrt{\frac{3 \times 8,3145 \times 300}{0,028}} = 517 \text{ m/s}$.
- **Énergie cinétique par molécule :** Elle ne dépend que de T !

$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T = 1,5 \times (1,3806 \cdot 10^{-23}) \times 300 = \boxed{6,21 \cdot 10^{-21} \text{ J}}$$

Les molécules d'hélium vont $\sqrt{28/4} = \sqrt{7} \approx 2,65$ fois plus vite, mais possèdent **exactement la même énergie cinétique moyenne** que celles de diazote.

2 Gaz Réels & Équations d'État

À haute pression ou basse température, le modèle du gaz parfait s'effondre : les molécules occupent un volume non négligeable et s'attirent mutuellement. C'est l'apparition de la condensation et de l'état liquide. L'équation de van der Waals et l'étude du point critique sont incontournables à l'examen.

2.1 Rappels théoriques

Définition – Facteur de Compressibilité Z

L'écart à l'idéalité est quantifié par le facteur de compressibilité :

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (7)$$

- $Z = 1$: comportement strictement idéal.
- $Z < 1$: forces attractives prépondérantes (pression mesurée plus faible que prévu).
- $Z > 1$: forces répulsives prépondérantes (volume propre des molécules incompressible).

Théorème – Équation d'État de van der Waals

En corrigeant la pression par le terme de cohésion a/V_m^2 (attraction) et le volume par le covolume b (volume exclu par mole) :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \iff p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (8)$$

où a ($[\text{bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}]$ ou $[\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}]$) et b ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ou $[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$) sont des constantes spécifiques à chaque gaz.

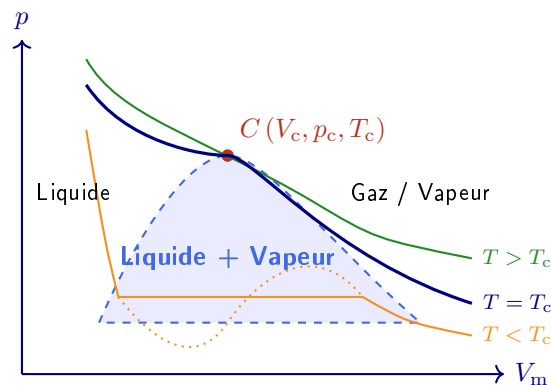


FIGURE 2 – Diagramme d'Andréws (p, V_m) : isothermes de van der Waals, dôme de saturation liquide-vapeur et point critique C .

Propriété – Coordonnées Critiques & Loi des États Correspondants

Au point critique (p_c, V_c, T_c), l'isotherme critique présente un point d'inflexion à tangente horizontale :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (9)$$

L'identification avec l'équation de van der Waals donne les relations directes :

$$V_{m,c} = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (10)$$

D'où les coefficients de van der Waals exprimés en fonction des grandeurs critiques mesurables :

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}, \quad a = \frac{27(RT_c)^2}{64p_c} = 3p_c V_{m,c}^2 \quad (11)$$

Le facteur de compressibilité critique théorique de van der Waals est **universel** :

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (12)$$

2.2 Procédures de résolution

Procédure : Calcul de pression ou de volume d'un gaz réel de van der Waals

Donnée : Température T , quantité n de gaz dans un volume V , avec paramètres critiques (T_c, p_c) ou constantes (a, b).

Étape 1 Calcul des constantes a et b (si non fournies) : Utiliser $b = \frac{RT_c}{8p_c}$ et $a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c}$. Veiller à ce que p_c soit en Pa si $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Étape 2 Calcul du volume molaire : $V_m = V/n$.

Étape 3 Calcul direct de la pression : Appliquer $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$.

Étape 4 Si l'on cherche V_m pour une pression p donnée : L'équation est du 3^e degré en V_m :

$$pV_m^3 - (pb + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

Pour $T > T_c$, il y a une seule racine réelle (gaz). Pour $T < T_c$, il y a 3 racines réelles (la plus petite correspond au liquide, la plus grande à la vapeur, celle du milieu est instable).

Attention – Erreur classique sur les unités du paramètre a

Le terme a/V_m^2 a la dimension d'une pression. Si vous utilisez V_m en L/mol, alors a doit être en $\text{bar} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2$ pour trouver p en bar. Si vous êtes en unités SI (p en Pa, V_m en m^3/mol), a vaut :

$$a_{\text{SI}} = a_{\text{bar} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2} \times 10^5 \times (10^{-3})^2 = a_{\text{bar} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2} \times 10^{-1} \quad (13)$$

Exemple – APE 2 & Examen 2023

Énoncé : Une mole de chlore Cl_2 occupe $V = 0,50 \text{ L}$ à $T = 300 \text{ K}$. Sachant que $a = 6,579 \text{ bar} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2$ et $b = 0,05622 \text{ L/mol}$, calculer la pression selon le modèle idéal puis selon van der Waals.

Résolution pas-à-pas :

— **Modèle du gaz parfait :** $p_{\text{GP}} = \frac{RT}{V_m} = \frac{0,083145 \times 300}{0,50} = \mathbf{49,89 \text{ bar}}$.

— **Modèle de van der Waals :**

$$p_{\text{vdW}} = \frac{0,083145 \times 300}{0,50 - 0,05622} - \frac{6,579}{(0,50)^2} = \frac{24,9435}{0,44378} - 26,316 = 56,21 - 26,32 = \mathbf{29,89 \text{ bar}}$$

L'écart est colossal ($\approx 40\%$)! À forte densité, les forces attractives (terme $-a/V_m^2$) diminuent drastiquement la pression exercée sur les parois.

3 Premier Principe de la Thermodynamique & Thermo- chimie

Le premier principe est le principe de conservation de l'énergie : l'énergie totale d'un système isolé est constante. En chimie, il permet de quantifier les chaleurs de réaction, de calculer les températures de flamme et d'établir des bilans rigoureux d'échange travail/chaleur sur des systèmes fermés ou ouverts.

3.1 Rappels théoriques

Définition – Premier Principe & Fonctions d'État U et H

Pour un système thermodynamique fermé subissant une transformation d'un état 1 à un état 2 :

$$\Delta U = Q + W \quad (14)$$

où U est l'énergie interne (fonction d'état), W le travail des forces extérieures et Q la chaleur reçue.

— **Travail mécanique des forces de pression :**

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV \implies W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} dV \quad (15)$$

Pour une transformation réversible, $p_{\text{ext}} = p_{\text{int}} = p$.

— **Enthalpie :** définie par $H = U + pV$.

— À volume constant ($dV = 0$) sans travail autre que $p dV$: $\Delta U = Q_v$

— À pression constante ($dp = 0$) sans travail autre que $p dV$: $\Delta H = Q_p$

Théorème – Relation de Mayer & Capacités Calorifiques

Pour un gaz parfait (lois de Joule : U et H ne dépendent que de T) :

$$dU = nC_{v,m} dT, \quad dH = nC_{p,m} dT \quad (16)$$

La relation de Mayer relie directement les deux capacités :

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \iff C_p - C_v = nR \quad (17)$$

En posant $\gamma = C_p/C_v$, on a :

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \quad (18)$$

Propriété – Transformations Réversibles Usuelles d'un Gaz Parfait

Transformation	Loi d'évolution	Travail W	Chaleur Q	ΔU	ΔH
Isochore	$V = \text{cste}$	0	$nC_v \Delta T$	$nC_v \Delta T$	$nC_p \Delta T$
Isobare	$p = \text{cste}$	$-p \Delta V = -nR \Delta T$	$nC_p \Delta T$	$nC_v \Delta T$	$nC_p \Delta T$
Isotherme	$T = \text{cste}$	$-nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nRT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$	$-W$	0	0
Adiabatique	$pV^\gamma = \text{cste}$	$\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = nC_v \Delta T$	0	W	$nC_p \Delta T$

Théorème – Loi de Hess & Loi de Kirchhoff (Thermochimie)

Pour une réaction chimique d'équation $\sum \nu_i A_i = 0$:

— **Loi de Hess (État standard à 298 K) :**

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i) \quad (19)$$

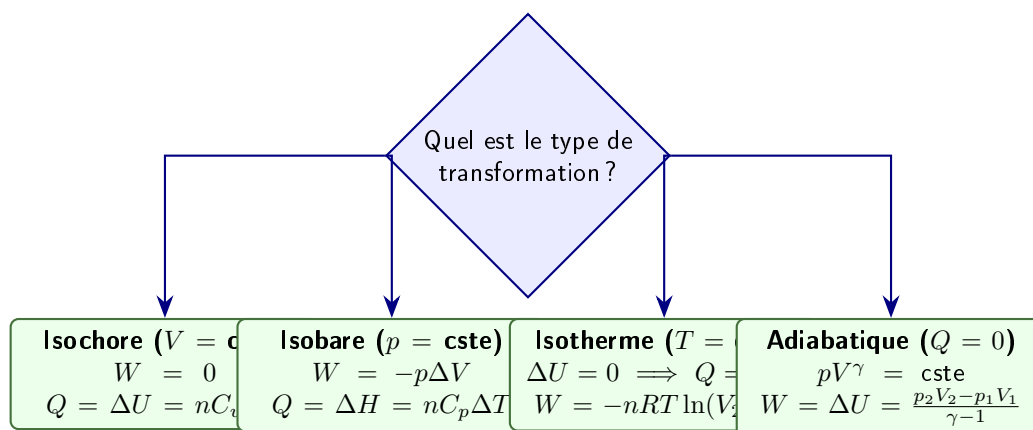
(Attention : pour un corps pur simple dans son état de référence standard, $\Delta_f H^\circ = 0$).

— **Loi de Kirchhoff (Effet de la température) :**

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \, dT \quad (20)$$

où $\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,m}(A_i)$.

3.2 Procédures de résolution

3.2.1 Arbre décisionnel : calcul de W et Q 

Procédure : Calcul de température de flamme adiabatique

Donnée : Une réaction de combustion complète sous $p = 1$ bar sans perte thermique vers l'extérieur ($Q = 0$).

Étape 1 Écriture et équilibrage de la réaction de combustion avec les proportions stœchiométriques (ou avec excès d'air, en n'oubliant pas l'azote inerte N_2 : 3,76 moles de N_2 par mole de O_2).

Étape 2 Décomposition par cycle de Hess fictif à $\Delta H_{\text{tot}} = 0$:

- Étape A : Réaction chimique isotherme à $T_0 = 298 \text{ K} \Rightarrow \Delta H_A = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$.
- Étape B : Échauffement des produits formés (et des inertes) de T_0 à la température finale de flamme T_f :

$$\Delta H_B = \int_{T_0}^{T_f} \sum_{\text{produits } j} n_j C_{p,m}(j) \, dT$$

Étape 3 Bilan global : Comme la transformation globale est adiabatique et isobare : $\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_A + \Delta H_B = 0$.

Étape 4 Résolution pour T_f :

$$T_f = T_0 + \frac{-\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})}{\sum n_j C_{p,m}(j)}$$

Attention – Le signe du travail en thermodynamique

- Convention IUPAC européenne adoptée à l'UCLouvain : **toute énergie reçue par le système est positive, toute énergie cédée est négative.**
- Lors d'une **détente** ($V_2 > V_1$), le système pousse sur l'extérieur et fournit du travail $\Rightarrow W < 0$.
- Lors d'une **compression** ($V_2 < V_1$), l'extérieur force sur le système $\Rightarrow W > 0$.
- **Piège d'examen :** Écrire $W = +p\Delta V$ inverse tous les bilans énergétiques des cycles ! La formule est $\delta W = -p_{\text{ext}} dV$.

Astuce – Lien direct entre ΔU et ΔH pour une réaction chimique

Pour une réaction impliquant des gaz parfaits à température T :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U + \Delta \nu_{\text{gaz}} RT \quad (21)$$

où $\Delta \nu_{\text{gaz}} = \sum_{\text{gaz}} \nu_{\text{produits}} - \sum_{\text{gaz}} \nu_{\text{réactifs}}$. Si $\Delta \nu_{\text{gaz}} = 0$, alors $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U$.

4 Deuxième Principe, Entropie & Énergie Libre de Gibbs

Le premier principe stipule que l'énergie se conserve, mais il est muet sur le sens d'évolution spontanée des processus physiques et chimiques. Pourquoi la chaleur s'écoule-t-elle toujours du chaud vers le froid ? Pourquoi un gaz se détend-il irréversiblement dans le vide ? C'est le rôle du second principe, qui introduit l'entropie S comme mesure du désordre et de la dispersion de l'énergie, et l'énergie libre de Gibbs G comme critère suprême d'équilibre chimique.

4.1 Rappels théoriques

Définition – Deuxième Principe & Inégalité de Clausius

Il existe une fonction d'état extensive S , appelée **entropie**, telle que pour toute transformation :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad \delta S_{\text{créée}} \geq 0 \quad (22)$$

Pour un système isolé ($\delta Q = 0$) : $\Delta S_{\text{isolé}} \geq 0$ (égalité si et seulement si le processus est réversible).

Théorème – Variation d'Entropie d'un Gaz Parfait

Pour un gaz parfait évoluant de (p_1, V_1, T_1) à (p_2, V_2, T_2) , ΔS s'exprime au choix selon les variables d'état connues :

$$\Delta S = nC_{v,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (23)$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (24)$$

$$\Delta S = nC_{v,m} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + nC_{p,m} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (25)$$

Propriété – Enthalpie Libre de Gibbs & Critère de Spontanéité

L'enthalpie libre de Gibbs est définie par $G = H - TS$. Sa différentielle fondamentale vaut :

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (26)$$

À pression et température constantes ($dp = 0, dT = 0$) :

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \quad (27)$$

- $\Delta G < 0$: transformation spontanée (exergonique).
- $\Delta G = 0$: système à l'équilibre thermodynamique exact.
- $\Delta G > 0$: transformation impossible spontanément (endergonique, le sens inverse est spontané).

4.2 Procédures de résolution

Procédure : Calcul de ΔS pour une transformation irréversible

Donnée : Un système subit une transformation irréversible entre l'état 1 et l'état 2 (ex : détente de Joule dans le vide, contact thermique brutal avec un thermostat).

Étape 1 Règle d'or de la fonction d'état : L'entropie S étant une fonction d'état, sa variation ΔS_{syst} ne dépend **que** des états initial et final. **Construire un chemin réversible fictif** reliant exactement l'état 1 à l'état 2.

Étape 2 Calcul de ΔS_{syst} : Intégrer $\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ le long de ce chemin réversible fictif (utiliser les formules pour gaz parfait ci-dessus).

Étape 3 Calcul de ΔS_{ext} (milieu extérieur) : Le milieu extérieur est généralement modélisé comme un thermostat idéal à température constante T_{ext} :

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{Q_{\text{ext}}}{T_{\text{ext}}} = \frac{-Q_{\text{syst}}}{T_{\text{ext}}}$$

Étape 4 Calcul de l'entropie créée :

$$\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

Attention – Ne jamais diviser Q_{irrev} par la température variable du système

Dans une transformation irréversible, $\Delta S_{\text{syst}} \neq \frac{Q_{\text{syst}}}{T}$. Cette égalité n'est vraie que pour le thermostat extérieur à température fixe T_{ext} ! Pour le système, il faut **obligatoirement** utiliser la formule de fonction d'état avec $\ln(T_2/T_1)$ et $\ln(V_2/V_1)$.

Astuce – Tableau de synthèse des signes de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Comportement réactionnel
–	+	Toujours < 0	Spontanée à toutes températures
+	–	Toujours > 0	Jamais spontanée (sens direct impossible)
–	–	< 0 à basse T , > 0 à haute T	Spontanée à basse température ($T < \Delta H/\Delta S$)
+	+	> 0 à basse T , < 0 à haute T	Spontanée à haute température ($T > \Delta H/\Delta S$)

5 Cycles Thermodynamiques & Machines Thermiques

Le calcul des cycles thermodynamiques représente systématiquement un tiers à la moitié des points de l'examen de chimie physique. Qu'il s'agisse du cycle de Carnot, d'Otto (moteur essence), de Diesel, de Sabathé (cycle dual à combustion mixte), de Stirling ou de Joule-Brayton (turbines à gaz), la méthodologie de résolution est rigoureusement identique. Maîtriser cette méthode pas-à-pas garantit le succès à l'examen.

5.1 Rappels théoriques

Définition – Cycles Moteurs vs Cycles Frigorifiques

- **Cycle Moteur** : parcouru dans le sens **horaire** dans les diagrammes (p, V) et (T, s) . Le fluide fournit un travail net à l'extérieur :

$$W_{\text{net}} = \oint -p dV < 0, \quad Q_{\text{chaud}} > 0, \quad Q_{\text{froid}} < 0 \quad (28)$$

Le rendement thermique s'écrit :

$$\eta = \frac{-W_{\text{net}}}{Q_{\text{chaud}}} = \frac{Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}}}{Q_{\text{chaud}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{froid}}|}{Q_{\text{chaud}}} \leq \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} \quad (29)$$

- **Machine Frigorifique / Pompe à Chaleur** : parcours dans le sens **anti-horaire**. Le système consomme du travail ($W_{\text{net}} > 0$) pour transférer de la chaleur de la source froide vers la source chaude :

$$\text{COP}_{\text{réfrigérateur}} = \frac{Q_{\text{froid}}}{W_{\text{net}}}, \quad \text{COP}_{\text{PAC}} = \frac{|Q_{\text{chaud}}|}{W_{\text{net}}} = \text{COP}_{\text{réfrig}} + 1 \quad (30)$$

Théorème – Propriétés Cruciales du Diagramme Entropique (T, S)

Dans le plan (T, S) :

- L'aire sous la courbe d'une transformation réversible représente la chaleur échangée : $Q_{\text{rev}} = \int T dS$.
- L'aire intérieure du cycle fermé représente le travail net échangé : $|W_{\text{net}}| = |Q_{\text{net}}|$.
- **Pente d'une isochore vs isobare** : Comme $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = \frac{T}{C_v}$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}$, et que $C_p > C_v$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \quad (31)$$

Dans le diagramme (T, S) , la courbe isochore monte toujours plus vite (pente plus raide) que la courbe isobare !

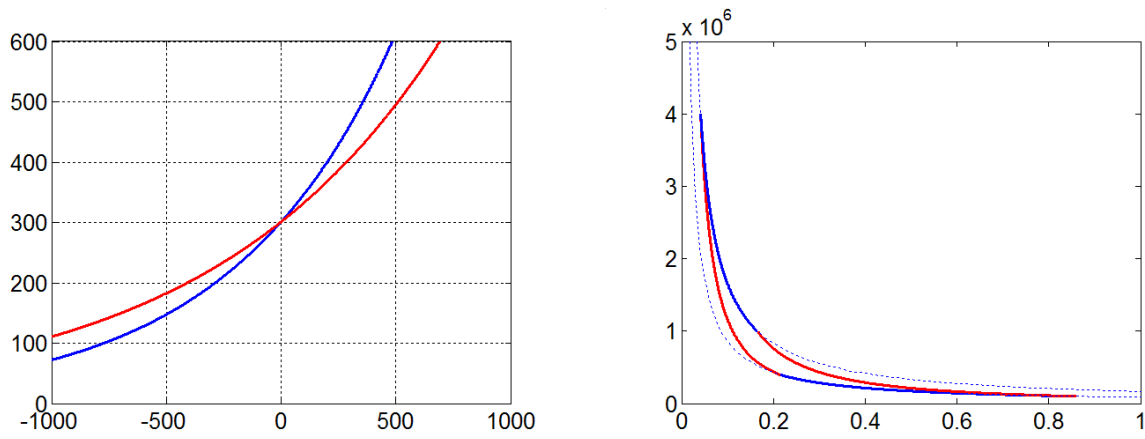


FIGURE 3 – Comparaison de la pente de l'isobare et de l'isochore dans (T, S) (gauche) ; cycle de Carnot rectangulaire dans (T, S) (droite) (source : LFSAB1302 cours 5-6, p. 38 et 43).

5.2 Procédures de résolution

Procédure : Méthode matricielle universelle pour résoudre tout cycle d'examen

Donnée : Un cycle moteur de N états successifs parcouru par une masse m de fluide (gaz parfait : M, γ, c_p, c_v).

Étape 1 Construire le Tableau 1 des États ($p, V, T, S - S_1$) : Remplir pour chaque état $k \in \{1, \dots, N\}$ ses coordonnées complètes.

- Utiliser $p_k V_k = m r T_k$ avec $r = R/M$.
- Pour les adiabatiques réversibles : $T V^{\gamma-1} = \text{cste}$, $p V^\gamma = \text{cste}$, $T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cste}$ et $\Delta S = 0$.
- Pour les isochores : $V_k = V_{k-1}$ et $\Delta S = m c_v \ln(T_k/T_{k-1})$.
- Pour les isobares : $p_k = p_{k-1}$ et $\Delta S = m c_p \ln(T_k/T_{k-1})$.

Étape 2 Construire le Tableau 2 des Transferts Énergétiques (Q, W) : Pour chaque branche $k \rightarrow k+1$:

- **Isochore** : $W = 0$, $Q = m c_v (T_{k+1} - T_k)$.
- **Isobare** : $W = -p(V_{k+1} - V_k) = -m r (T_{k+1} - T_k)$, $Q = m c_p (T_{k+1} - T_k)$.
- **Adiabatique** : $Q = 0$, $W = \Delta U = m c_v (T_{k+1} - T_k) = \frac{p_{k+1} V_{k+1} - p_k V_k}{\gamma - 1}$.
- **Isotherme** : $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W = m r T \ln(V_{k+1}/V_k)$.

Étape 3 Validation par les Sanity Checks de fermeture : Vérifier impérativement :

$$\sum_{\text{cycle}} W_i + \sum_{\text{cycle}} Q_i = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{\text{cycle}} \Delta S_i = 0$$

Étape 4 Calcul du rendement : Identifier les apports de chaleur ($Q_i > 0 \Rightarrow Q_{\text{chaud}} = \sum Q_i^+$) et calculer :

$$\eta = \frac{-W_{\text{net}}}{Q_{\text{chaud}}}$$

Attention – Erreur sur la masse vs mole dans les capacités thermiques

Si les capacités sont massiques (c_p, c_v en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), multipliez par la masse m en kg. Si elles sont molaires ($C_{p,m}, C_{v,m}$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), multipliez par le nombre de moles $n = m/M$. Ne mélangez jamais les deux !

Exemple – Examen Réel d'Août 2025, Question 4 : Cycle Mixte Sabathé

Énoncé d'examen complet : Un moteur à air ($\gamma = 1,4$, $c_p = 1004,85 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $c_v = 717,75 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$) décrit le cycle réversible à 5 temps suivant : $1 \rightarrow 2$ compression adiabatique, $2 \rightarrow 3$ réchauffement isochore, $3 \rightarrow 4$ réchauffement isobare, $4 \rightarrow 5$ détente adiabatique, $5 \rightarrow 1$ refroidissement isochore. Données : $Q_{\text{chaud}} = 3000 \text{ J}$ partagé également : $Q_{23} = Q_{34} = 1500 \text{ J}$. $T_{\text{max}} = T_4 = 2500 \text{ K}$, $p_{\text{max}} = p_3 = p_4 = 120 \text{ bar}$, taux de compression $V_1/V_2 = 12$, $T_1 = 300 \text{ K}$.

Résolution pas-à-pas :

- État 2 (adiabatique) :** $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma-1} = 300 \times 12^{0,4} = \mathbf{811 \text{ K}}$.
- Température intermédiaire T_3 :** $mc_v(T_3 - T_2) = mc_p(T_4 - T_3) \Rightarrow T_3 = \frac{c_p T_4 + c_v T_2}{c_p + c_v} = \frac{1004,85 \times 2500 + 717,75 \times 811}{1722,6} = \mathbf{1796 \text{ K}}$.
- Masse m de fluide :** $m = \frac{Q_{23}}{c_v(T_3 - T_2)} = \frac{1500}{717,75 \times (1796 - 811)} = \mathbf{0,002121 \text{ kg}} = 2,121 \text{ g}$.
- Pressions et Volumes :** $p_2 = p_3 \frac{T_2}{T_3} = 120 \times \frac{811}{1796} = \mathbf{54,2 \text{ bar}}$.
 $p_1 = p_2(V_2/V_1)^{\gamma} = 54,2 \times 12^{-1,4} = \mathbf{1,67 \text{ bar}}$.
 $V_2 = \frac{mRT_2}{p_2} = \frac{0,002121 \times 287,1 \times 811}{54,2 \cdot 10^5} = \mathbf{9,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3} = V_3$.
 $V_1 = 12V_2 = \mathbf{1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = V_5$.
 $V_4 = V_3 \frac{T_4}{T_3} = 9,11 \cdot 10^{-5} \times \frac{2500}{1796} = \mathbf{1,27 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}$.
- État 5 (détente adiabatique) :** $T_5 = T_4(V_4/V_5)^{\gamma-1} = 2500 \times \left(\frac{1,27 \cdot 10^{-4}}{1,09 \cdot 10^{-3}}\right)^{0,4} = \mathbf{1056 \text{ K}}$,
 $p_5 = \mathbf{5,9 \text{ bar}}$.
- Bilan énergétique et Rendement :** $W_{12} = +772 \text{ J}$, $W_{23} = 0$, $W_{34} = -431 \text{ J}$, $W_{45} = -2197 \text{ J}$, $W_{51} = 0$.
 $W_{\text{net}} = 772 - 431 - 2197 = \mathbf{-1855 \text{ J}}$.
 $Q_{51} = mc_v(T_1 - T_5) = 0,002121 \times 717,75 \times (300 - 1056) = \mathbf{-1151 \text{ J}}$.
Vérification : $Q_{\text{net}} = 1500 + 1500 - 1151 = +1849 \text{ J} \approx -W_{\text{net}}$ (cohérent à 0,3% près).
Rendement thermique :

$$\eta = \frac{-W_{\text{net}}}{Q_{\text{chaud}}} = \frac{1855}{3000} = \mathbf{61,8 \%}$$

6 Équilibres entre Phases & Corps Purs / Mélanges

Quand de l'eau bout dans une casserole ou qu'on distille un mélange éthanol-eau, comment prévoir la pression de vapeur et la composition des phases en équilibre ? Ce chapitre aborde la thermodynamique des transitions de phase des corps purs via les équations de Clapeyron et Clausius-Clapeyron, puis celle des mélanges binaires idéaux et réels via la loi de Raoult et la règle du levier.

6.1 Rappels théoriques

Définition – Potentiel Chimique & Condition d'Équilibre de Phase

Le potentiel chimique d'un constituant i dans une phase α est défini par $\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$. À température et pression fixées, la condition nécessaire et suffisante d'équilibre entre deux phases α et β s'écrit :

$$\mu_i^\alpha(T,p) = \mu_i^\beta(T,p) \quad (32)$$

Théorème – Équation de Clapeyron & Clausius-Clapeyron (Corps Pur)

La pente de la ligne d'équilibre de phase dans le diagramme (p,T) d'un corps pur est donnée par l'équation exacte de Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr}S}{\Delta_{tr}V} = \frac{\Delta_{tr}H}{T\Delta_{tr}V} \quad (33)$$

Pour un équilibre liquide-vapeur ou solide-vapeur loin du point critique, en supposant le gaz parfait ($V_{m,gaz} \gg V_{m,liq} \Rightarrow \Delta V \approx V_{m,gaz} = RT/p$) et $\Delta_{vap}H$ constant :

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \iff \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (34)$$



FIGURE 4 – Ligne d'équilibre de phase liquide-vapeur et application de la relation de Clapeyron (source : Syllabus J. Proost, p. 16).

Propriété – Mélanges Idéaux : Lois de Raoult, Dalton & Règle du Levier

Pour une solution idéale liquide en équilibre avec sa vapeur :

- **Loi de Raoult** : la pression partielle de chaque composé i en phase vapeur est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide x_i :

$$p_i = x_i p_i^*(T) \quad (35)$$

où $p_i^*(T)$ est la pression de vapeur saturante du corps pur i à la température T .

- **Loi de Dalton** : $p_i = y_i p_{tot}$ où y_i est la fraction molaire en phase vapeur.

- **Courbe d'ébullition (liquide)** : $p_{\text{eb}}(x_A) = x_A p_A^* + (1 - x_A) p_B^*$.
- **Courbe de rosée (vapeur)** : $p_{\text{rosée}}(y_A) = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + y_A (p_B^* - p_A^*)}$.
- **Règle des moments chimiques (Règle du Levier)** : Dans la zone de coexistence biphasique à une composition globale z_A :

$$n_{\text{liq}} \cdot (z_A - x_A) = n_{\text{vap}} \cdot (y_A - z_A) \iff \frac{n_{\text{liq}}}{n_{\text{vap}}} = \frac{y_A - z_A}{z_A - x_A} \quad (36)$$



Entropie de mélange $\Delta_{\text{mél}} S$ et enthalpie de mélange $\Delta_{\text{mél}} H$ pour un **MIGP**

$$\Delta_{\text{mél}} G \equiv \Delta_{\text{mél}} H - T \cdot \Delta_{\text{mél}} S = RT \cdot \sum_i n_i \ln \left(\frac{p_i}{p} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{mél}} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mél}} G}{\partial T} \right) = -R \sum_i n_i \ln \left(\frac{p_i}{p} \right)$$



Entropie de mise en solution idéale

- En toute généralité, on peut distinguer 2 contributions à l'entropie d'un système :
 - 1) l'entropie thermique, associé au nombre de complexions des répartitions possibles des espèces sur les états d'énergie qui leur sont accessibles ;
 - 2) l'entropie de configuration, associé au nombre de

FIGURE 5 – Diagrammes de phase d'un mélange binaire idéal : diagramme isotherme (p, x_A, y_A) à gauche et diagramme isobare (T, x_A, y_A) avec distillation à droite (source : Syllabus J. Proost, p. 36 et 47).

6.2 Procédures de résolution

Procédure : Calcul d'équilibre liquide-vapeur binaire et règle du levier

Donnée : Mélange de deux constituants A et B de composition globale z_A , à pression p ou température T .

Étape 1 Calcul des pressions de vapeur saturante des corps purs : Utiliser Clausius-Clapeyron ou la loi d'Antoine pour trouver p_A^* et p_B^* . Identifier le composé le plus volatil ($p_A^* > p_B^* \iff T_{\text{eb},A} < T_{\text{eb},B}$).

Étape 2 Vérification de l'état du système : Calculer $p_{\text{eb}}(z_A)$ et $p_{\text{rosée}}(z_A)$.

- Si $p > p_{\text{eb}}$: liquide sous-refroidi monophasique ($x_A = z_A$).
- Si $p < p_{\text{rosée}}$: vapeur surchauffée monophasique ($y_A = z_A$).
- Si $p_{\text{rosée}} \leq p \leq p_{\text{eb}}$: système diphasique liquide + vapeur.

Étape 3 Calcul des compositions des phases à l'équilibre :

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*}, \quad y_A = \frac{x_A p_A^*}{p}$$

Étape 4 Calcul des proportions de phases (Règle du Levier) : La fraction molaire globale de vapeur est :

$$\frac{n_{\text{vap}}}{n_{\text{tot}}} = \frac{z_A - x_A}{y_A - x_A}, \quad \frac{n_{\text{liq}}}{n_{\text{tot}}} = \frac{y_A - z_A}{y_A - x_A}$$

Attention – Ne pas intervertir x et y dans les diagrammes de phase

- Par convention universelle : x désigne toujours la fraction molaire dans le **liquide**, et y désigne la fraction molaire dans la **vapeur**.
- Dans un diagramme (T, x, y), la courbe du bas est la courbe d'ébullition (liquide saturé), la courbe du haut est la courbe de rosée (vapeur saturée). La vapeur est toujours plus riche en composé le plus volatil que le liquide ($y_A > x_A$).

Astuce – Azéotrope : le point où $x_A = y_A$

Un mélange azéotropique bout à température constante comme un corps pur. À ce point singulier, $x_A = y_A$ et la distillation fractionnée ne permet plus d'enrichir le distillat !

7 Équilibres Chimiques & Loi d'Action de Masse

Toutes les réactions chimiques sont fondamentalement équilibrées : elles progressent jusqu'à ce que l'enthalpie libre du système atteigne son minimum absolu. Ce chapitre détaille la relation maîtresse reliant la thermodynamique ($\Delta_r G^\circ$) à la constante d'équilibre K° , ainsi que les règles universelles de déplacement d'équilibre sous l'effet de la température et de la pression (principe de Le Chatelier).

7.1 Rappels théoriques

Définition – Enthalpie Libre de Réaction & Quotient Réactionnel

Pour une réaction chimique d'équation stœchiométrique $0 = \sum_i \nu_i A_i$, l'enthalpie libre de réaction est définie par :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (37)$$

où ξ est l'avancement molaire de réaction. En introduisant l'activité chimique a_i ($\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$) :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r \quad \text{avec} \quad Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (38)$$

Rappels cruciaux sur les activités chimiques a_i :

- Gaz idéal : $a_i = p_i/p^\circ$ avec $p^\circ = 1 \text{ bar}$.
- Soluté en solution diluée : $a_i = [A_i]/c^\circ$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$.
- Solide pur ou liquide pur (solvant) : $a_i = 1$.

Théorème – Constante d'Équilibre Thermodynamique & Loi d'Action de Masse

À l'équilibre chimique, le système atteint un extremum d'énergie : $\Delta_r G = 0$. On en déduit l'équation fondamentale de la thermochimie :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T) \iff K^\circ(T) = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) \quad (39)$$

- Si $Q_r < K^\circ \implies \Delta_r G < 0$: la réaction évolue spontanément dans le **sens direct** ($\rightarrow$).
- Si $Q_r > K^\circ \implies \Delta_r G > 0$: la réaction évolue spontanément dans le **sens inverse** ($\leftarrow$).
- Si $Q_r = K^\circ \implies \Delta_r G = 0$: le système est à l'**équilibre chimique dynamique**.

Théorème – Loi de van 't Hoff & Principe de Le Chatelier

La dépendance de la constante d'équilibre en température est gouvernée par l'enthalpie standard de réaction :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \iff \ln \left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} \right) \approx -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (40)$$

Conséquences directes (Principe de Le Chatelier) :

- **Effet de la température :**
 - Réaction **endothermique** ($\Delta_r H^\circ > 0$) : une élévation de T augmente K° (déplacement dans le sens direct).
 - Réaction **exothermique** ($\Delta_r H^\circ < 0$) : une élévation de T diminue K° (déplacement dans le sens inverse).

- **Effet de la pression totale** : Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens qui **diminue le nombre de moles de gaz** ($\Delta\nu_{\text{gaz}} < 0$).
- **Ajout d'un gaz inerte** :
 - À volume constant : aucun effet sur les pressions partielles $\implies$ aucun déplacement d'équilibre!
 - À pression constante : dilution des réactifs gazeux $\implies$ déplacement vers le côté ayant le plus grand nombre de moles de gaz.

7.2 Procédures de résolution

Procédure : Calcul de l'avancement d'équilibre ξ_{eq}

Donnée : Une réaction en phase gazeuse à température T et pression totale p , avec les quantités initiales $n_{0,i}$.

Étape 1 Calcul de $K^\circ(T)$: Calculer $\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ$, puis à la température T via Hess/van 't Hoff : $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$.

Étape 2 Tableau d'avancement molaire : Exprimer les moles de chaque espèce à l'équilibre en fonction de ξ : $n_i(\xi) = n_{0,i} + \nu_i \xi$, ainsi que le nombre total de moles gazeuses $n_{\text{tot}}(\xi) = \sum_{\text{gaz}} n_i(\xi)$.

Étape 3 Expression des pressions partielles :

$$p_i = \frac{n_i(\xi)}{n_{\text{tot}}(\xi)} \cdot p$$

Étape 4 Résolution de l'équation d'action de masse : Injecter dans $K^\circ = \prod \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{\nu_i}$ et résoudre algébriquement pour $\xi_{\text{eq}} \in [0, \xi_{\text{max}}]$.

Attention – Ne jamais omettre la pression totale dans K_p

Si $\Delta\nu_{\text{gaz}} \neq 0$, la constante K° dépend de la pression totale :

$$K^\circ = K_x \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\Delta\nu_{\text{gaz}}} \quad \text{avec} \quad K_x = \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (41)$$

Oublier le facteur $(p/p^\circ)^{\Delta\nu_{\text{gaz}}}$ fausse irrémédiablement le résultat si $p \neq 1$ bar.

8 Électrochimie & Piles Galvaniques

L'électrochimie est l'art de convertir directement l'énergie libre de réactions d'oxydoréduction en travail électrique disponible, ou inversement de forcer des réactions non spontanées par électrolyse. Ce chapitre détaille le calcul des potentiels d'électrode, l'équation de Nernst, le fonctionnement des piles et les calculs de constante de solubilité ou d'équilibre rédox.

8.1 Rappels théoriques

Définition – Cellule Galvanique & Conventions d'Électrodes

Une pile électrochimique est constituée de deux demi-piles reliées par un pont salin et un circuit électrique extérieur :

- **Anode** : siège de l'**oxydation** (perte d'électrons) : $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + ne^-$. Pôle négatif (−) en décharge.
- **Cathode** : siège de la **réduction** (gain d'électrons) : $\text{Ox}_2 + ne^- \rightarrow \text{Red}_2$. Pôle positif (+) en décharge.
- Mnémonique universel : **Anode** / **Oxydation** (2 voyelles), **Cathode** / **Réduction** (2 consonnes).
- Les électrons circulent toujours à l'extérieur de l'**Anode** vers la **Cathode**.

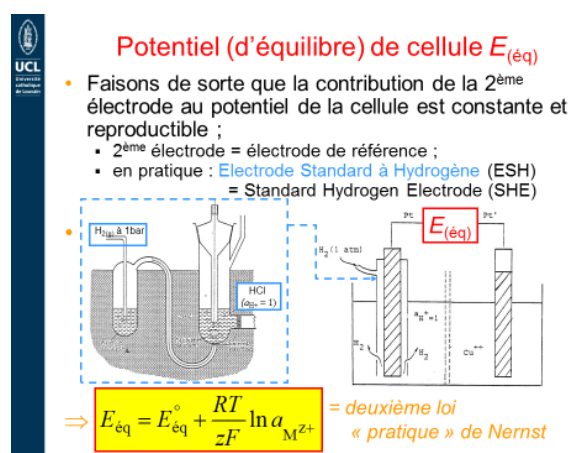
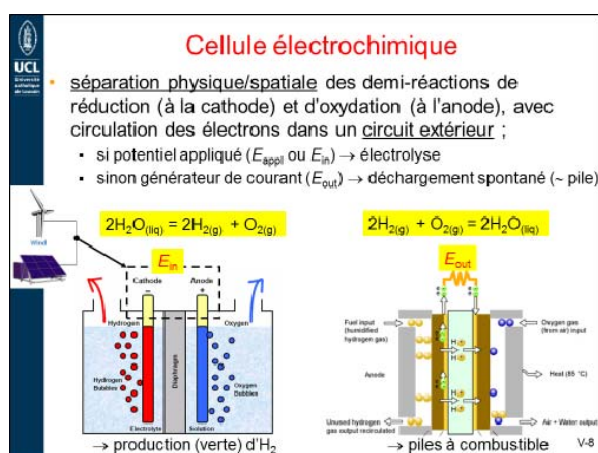


FIGURE 6 – Schéma de principe d'une cellule galvanique et détails de la pile Daniell $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ (source : Syllabus J. Proost, p. 5 et 12).

Théorème – Relation Fondamentale & Équation de Nernst

Le travail électrique maximal récupérable réversiblement est égal à la diminution d'enthalpie libre du système :

$$W_{\text{elec}} = -qE_{\text{cell}} = -nFE_{\text{cell}} \implies \Delta_r G = -nFE_{\text{cell}} \quad (42)$$

où n est le nombre de moles d'électrons échangés par mole d'avancement et $F = 96485 \text{ C/mol}$ est la constante de Faraday. Dans les conditions standard : $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$.

L'application à $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$ conduit à l'équation de Nernst :

$$E_{\text{cell}} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q_r = E^\circ - \frac{0,05916 \text{ V}}{n} \log_{10} Q_r \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad (43)$$

À l'équilibre électrochimique ($E_{\text{cell}} = 0$) :

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K^\circ \iff \log_{10} K^\circ = \frac{nE^\circ}{0,05916 \text{ V}} \quad (\text{à } 298 \text{ K}) \quad (44)$$

Propriété – Potentiel de Demi-Pile (Formule de Nernst d'Électrode)

Pour un couple rédox $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$:

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad (45)$$

La force électromotrice de la cellule complète est toujours :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{(+)} - E_{(-)} \quad (46)$$

8.2 Procédures de résolution

Procédure : Calcul de la force électromotrice d'une pile quelconque

Donnée : Une cellule avec concentrations et couples rédox spécifiés.

Étape 1 Identifier l'oxydant et le réducteur les plus forts : Le couple ayant le potentiel standard E° le plus élevé subit la réduction (Cathode, pôle +). Le couple ayant le E° le plus faible subit l'oxydation (Anode, pôle -).

Étape 2 Calcul de la f.é.m. standard :

$$E^\circ = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode}) > 0$$

Étape 3 Écrire l'équation globale équilibrée et identifier le nombre n d'électrons échangés.

Étape 4 Établir l'expression du quotient réactionnel Q_r : Veiller à ne faire figurer que les espèces solubles (concentrations) et les gaz (pressions partielles). Les métaux solides et l'eau solvant ont une activité égale à 1.

Étape 5 Calculer E_{cell} via l'équation de Nernst :

$$E_{\text{cell}} = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log_{10} Q_r$$

Attention – Le facteur d'amplification d'une demi-réaction ne modifie JAMAIS son potentiel standard

Si vous multipliez une demi-équation par 2 pour équilibrer les électrons :

- $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ a $E^\circ = +0,80 \text{ V}$.
- $2\text{Ag}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}$ a **toujours** $E^\circ = +0,80 \text{ V}$ (le potentiel est une grandeur **intensive**!).
- **Piège d'examen :** Ne multipliez JAMAIS le potentiel standard par le coefficient stœchiométrique.

9 Cinétique Chimique

La thermodynamique nous renseigne sur la faisabilité et l'état final d'équilibre d'une réaction, mais elle ignore totalement le temps nécessaire pour l'atteindre. Un mélange stœchiométrique $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ est thermodynamiquement métastable et mettrait des millions d'années à réagir sans étincelle. La cinétique chimique étudie la vitesse de transformation, les ordres de réaction, l'influence de la température (loi d'Arrhenius) et les mécanismes microscopiques.

9.1 Rappels théoriques

Définition – Vitesse de Réaction & Ordre de Réaction

Pour une réaction chimique $\sum \nu_i A_i = 0$ à volume constant :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad (47)$$

Pour une loi de vitesse admettant un ordre : $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$, où $k(T)$ est la constante de vitesse, α et β sont les ordres partiels, et $n = \alpha + \beta$ est l'ordre global.

Théorème – Lois de Vitesse Intégrées des Ordres Simples (0, 1, 2)

Pour une réaction $A \rightarrow$ produits avec concentration initiale $[A]_0$:

Ordre	Équation différentielle	Loi intégrée $[A](t)$	Temps de demi-vie $t_{1/2}$	Unité de k
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A](t) = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$\ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right) = -kt \iff [A](t) = [A]_0 e^{-kt}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0.693}{k}$	s^{-1}
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Théorème – Loi d'Arrhenius & Énergie d'Activation

La dépendance de la vitesse en température suit la loi empirique d'Arrhenius :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \iff \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (48)$$

où A est le facteur pré-exponentiel (fréquence des collisions favorables) et E_a l'énergie d'activation ($[\text{J/mol}]$). Entre deux températures T_1 et T_2 :

$$\ln\left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (49)$$

Propriété – Approximation de l'État Quasi-Stationnaire (AEQS)

Dans un mécanisme complexe par étapes comprenant des intermédiaires réactionnels très réactifs I à durée de vie très courte :

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (50)$$

Cette égalité algébrique permet d'exprimer la concentration de l'intermédiaire inaccessible à la mesure en fonction des réactifs stables.

9.2 Procédures de résolution

Procédure : Détermination de l'ordre cinétique et de la constante de vitesse

Donnée : Un tableau de points expérimentaux $(t_i, [A]_i)$.

Étape 1 Test du temps de demi-vie : Regarder si le temps mis pour passer de $[A]_0$ à $[A]_0/2$ est égal au temps pour passer de $[A]_0/2$ à $[A]_0/4$.

- Si $t_{1/2}$ est constant et indépendant de $[A]_0 \Rightarrow$ **Ordre 1 immédiat !**
- Si $t_{1/2}$ diminue quand $[A]_0$ augmente $\Rightarrow$ Ordre 0.
- Si $t_{1/2}$ double quand $[A]_0$ est divisé par 2 $\Rightarrow$ Ordre 2.

Étape 2 Test graphique de régression linéaire :

- Tracer $[A]$ en fonction de t : droite $\Rightarrow$ Ordre 0 (pente $-k$).
- Tracer $\ln[A]$ en fonction de t : droite $\Rightarrow$ Ordre 1 (pente $-k$).
- Tracer $1/[A]$ en fonction de t : droite $\Rightarrow$ Ordre 2 (pente $+k$).

Étape 3 Calcul de la constante k : Dédire k de la pente et **vérifier scrupuleusement ses unités** selon l'ordre identifié.

Attention – Ne pas confondre l'étape déterminante et l'AEQS

- **Étape cinétiquement déterminante (ECD) :** l'étape élémentaire la plus lente du mécanisme impose la vitesse globale de la réaction.
- **AEQS :** s'applique aux **intermédiaires réactionnels** formés et consommés à des vitesses égales, en posant $d[I]/dt = 0$.

10 Méthodes transversales & Réflexes d'examen

Ce dernier chapitre ne contient pas de nouvelle théorie, mais compile la boîte à outils de survie opérationnelle pour les sessions d'examen : les signaux d'alarme (*Red Flags*), l'arbre décisionnel transversal pour router n'importe quel énoncé en 10 secondes, et les tests de cohérence physique (*Sanity Checks*).

10.1 Les *Red Flags* : signes que vous êtes sur la mauvaise piste

Si vous vous retrouvez dans l'une des situations suivantes pendant l'examen, **arrêtez-vous immédiatement** et réorientez votre calcul !

Attention – Red Flag 1 : Un rendement thermique de cycle supérieur à 100% ou supérieur à Carnot

Vous trouvez $\eta = 1,08$ ou bien $\eta = 75\%$ pour un cycle fonctionnant entre 300 K et 800 K ($\eta_{\text{Carnot}} = 1 - 300/800 = 62,5\%$). **Que faire ?**

- **Erreur de signe** : vous avez probablement additionné $|W|$ et Q_{chaud} au lieu de diviser $-W_{\text{net}}$ par Q_{chaud} .
- **Oubli d'une branche** : vérifiez si vous n'avez pas oublié la chaleur rejetée à la source froide Q_{froid} .
- **Vérification absolue** : $\sum Q + \sum W = 0$ sur le cycle fermé.

Attention – Red Flag 2 : Un travail adiabatique calculé avec la formule isotherme

Vous utilisez $W = -nRT \ln(V_2/V_1)$ sur une transformation adiabatique ! **Que faire ?**

- Dans une adiabatique, la température **varie** ($T_2 \neq T_1$). La formule logarithmique est formellement fausse.
- Utiliser immédiatement le premier principe : comme $Q = 0$, on a **toujours** $W = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$.

Attention – Red Flag 3 : Une vitesse moléculaire de 15 m/s pour un gaz léger

Vous trouvez $v_{\text{rms}} = 16 \text{ m/s}$ pour de l'azote à 20°C (la vitesse du son dans l'air est de 340 m/s). **Que faire ?**

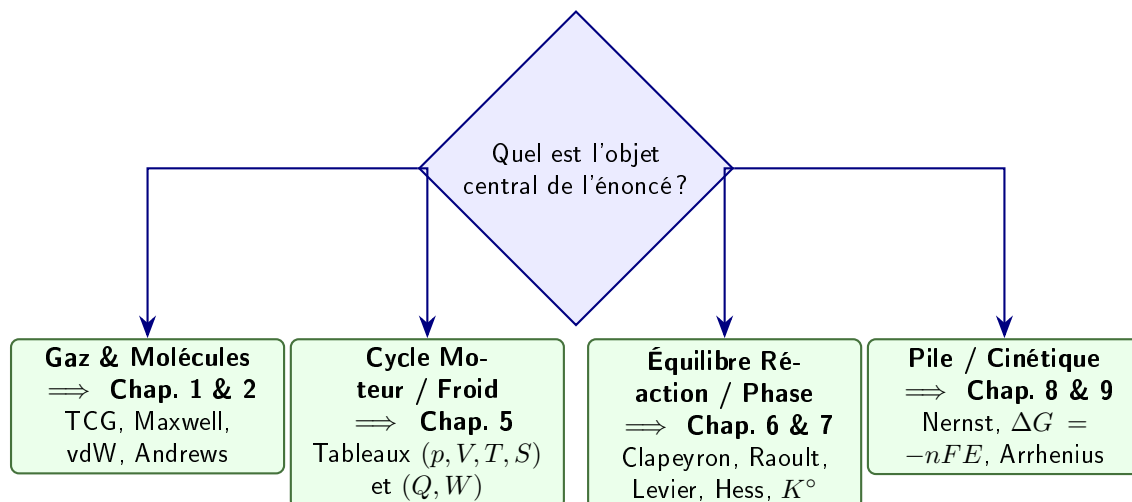
- Vous avez laissé la masse molaire en g/mol sous la racine carrée !
- Multipliez immédiatement votre vitesse par $\sqrt{1000} \approx 31,6$ pour retrouver la vraie vitesse $v_{\text{rms}} \approx 517 \text{ m/s}$.

Attention – Red Flag 4 : Une constante d'équilibre sans dimension avec des pressions en Pascals

Vous calculez $K^\circ = \frac{p_{\text{produits}}}{p_{\text{réactifs}}}$ en injectant des pressions en Pascals (10^5 Pa) alors que $\Delta \nu_{\text{gaz}} \neq 0$. **Que faire ?**

- Les activités des gaz sont normalisées par $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- Vous devez **obligatoirement** convertir vos pressions en bars avant de calculer K° ou Q_r .

10.2 Arbre de Décision Ultime Transversal



10.3 Vérifications de bon sens (*Sanity Checks*)

Prenez 15 secondes à la fin de chaque problème pour vérifier ces 5 points cardinaux :

- Températures en Kelvin** : La température absolue T est-elle bien en Kelvin ($T > 0$) ? Une température négative en Kelvin signale un oubli immédiat de $+273,15$.
- Signe de ΔG et spontanéité** : Pour une réaction spontanée ou une pile qui débite, $\Delta_r G < 0$ et $E_{\text{cell}} > 0$.
- Fermeture du cycle thermodynamique** : Sur un cycle complet, la somme algébrique du travail et de la chaleur doit être rigoureusement nulle :

$$\sum W_{\text{cycle}} + \sum Q_{\text{cycle}} = 0 \quad \text{et} \quad \oint dS = 0$$

- L'ordre de grandeur de la constante d'équilibre** : Si $\Delta_r G^\circ \ll 0$ (ex : -100 kJ/mol), $K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT}$ doit être gigantesque (10^{17}), et non pas proche de 0 !
- Cohérence de la règle du levier** : Le liquide doit être enrichi en composé le moins volatil ($x_A < z_A$) et la vapeur en composé le plus volatil ($y_A > z_A$).