

TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

CHIMIE

Diagrammes en chimie inorganique

Diagrammes de phases, de potentiel-pH, d'impédance
Cours et exercices corrigés

Abdelkader HAMMOU

Cécile ROSSIGNOL



La côte de l'ouvrage : 2-541-148

Résumé :

L'ouvrage est une introduction pédagogique au tracé et à l'exploitation des diagrammes figurant dans les différents enseignements de chimie inorganique de licence, des classes préparatoires et des BTS et IUT.

Chaque chapitre porte sur des diagrammes propres à une thématique bien définie : structure de la matière, équilibre des phases, acido-basicité, oxydoréduction... Les différents chapitres peuvent être abordés de manière indépendante.

Le tracé d'un diagramme est effectué de manière progressive en mentionnant les hypothèses introduites. Les réactions chimiques ainsi que les relations permettant le tracé sont écrites de manière systématique. Une attention particulière est accordée à la définition des domaines d'existence ou de prédominance des espèces chimiques appartenant au système étudié et à la signification des frontières séparant ces domaines. Les paramètres influant sur le déplacement de ces frontières sont également évoqués.

Des exercices corrigés complètent chaque chapitre. Ils portent aussi bien sur le tracé que sur la lecture des diagrammes.

Table des matières

Grandeurs et Constantes physico-chimiques	i
Chapitre 1 : Diagrammes d'énergie électronique	1
1. L'atome	1
1.1 Les ondes électromagnétiques	1
1.2 Le spectre de l'atome d'hydrogène	2
1.3 Le modèle quantique	3
<i>Exercice 1.1.</i>	6
1.4 Diagramme d'énergie électronique. Configuration électronique	6
1.4.1 L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes	6
<i>Exercice 1.2</i>	9
1.4.2 L'atome (ou l'ion) polyélectronique	11
<i>Exercice 1.3</i>	16
1.4.3 Levée de dégénérescence des orbitales d dans les complexes de métaux de transition	18
<i>Exercice 1.4</i>	22
2. Les édifices polyélectroniques	23
2.1 La liaison chimique	23
2.2 Le modèle des orbitales moléculaires	23
2.2.1 La molécule H ₂	23
<i>Exercice 1.5</i>	26
2.2.2 Exemples de diagrammes d'énergie électronique dans des molécules diatomiques homonucléaires	27
<i>Exercice 1.6</i>	30
2.2.3 Molécules diatomiques hétéronucléaires	31
<i>Exercice 1.7</i>	33
2.2.4 La liaison ionique	34
2.2.5 Bandes d'énergie dans les phases solides	35
<i>Exercice 1.8</i>	39
Annexe 1.1 Le modèle de Bohr	41
Annexe 1.2 L'approximation de Slater	42
Annexe 1.3 Représentation des orbitales atomiques	43
Annexe 1.4 Le modèle de la liaison covalente de Lewis	45
Annexe 1.5 Blocs du tableau de la classification périodique des éléments	46
Chapitre 2 : Diagrammes de phases	47
1 Variance d'un système en équilibre et règle des phases	47
1.1 Définitions	47
1.2 Calcul de la variance	47
1.3 Etude de quelques exemples	48
<i>Exercice 2.1</i>	49
<i>Exercice 2.2</i>	50
<i>Exercice 2.3</i>	51
2 Diagramme d'état d'un corps pur	51
2.1 Les changements de phases	51
2.2 La relation de Clapeyron	52
2.3 Diagramme d'état et variance	53
2.4 Analyse thermique	54
<i>Exercice 2.4</i>	56

3	Diagrammes de phases binaires	58
3.1	Définitions	58
3.2	Diagramme de phases binaire et enthalpie libre	58
	3.2.1 Cas d'une solution idéale	58
	3.2.2 Cas d'une solution régulière désordonnée	59
3.3	Démixion d'une phase dans un système binaire	62
	<i>Exercice 2.5</i>	63
3.4	Diagramme de phases d'un système binaire A-B à miscibilité totale en phase solide et en phase liquide	64
	3.4.1 Aspect thermodynamique et conditions d'équilibre	64
	3.4.2 Variance du système	65
	3.4.3 Enthalpie libre et tracé du diagramme	65
	3.4.4 Activité et état de référence	67
	3.4.5 Activités des constituants présents dans deux phases à l'équilibre	69
	<i>Exercice 2.6</i>	70
	3.4.6 Courbe d'analyse thermique	72
	<i>Exercice 2.7</i>	73
	3.4.7 Théorème des moments ou des segments inverses	73
	3.4.8 Relation entre la température et la composition dans une solution idéale	75
	<i>Exercice 2.8</i>	77
3.5	Diagramme de phases (solide-liquide) d'un système binaire à extrémum avec miscibilité totale en phase liquide et en phase solide	78
3.6	Diagramme de phases (solide-liquide) binaire à eutectique	80
	3.6.1 Cas où la miscibilité à l'état liquide est totale et où la miscibilité à l'état solide est nulle	80
	<i>Exercice 2.9</i>	81
	3.6.2 Cas où la miscibilité à l'état liquide est totale et où la miscibilité à l'état solide est partielle	83
3.7	Diagramme de phases binaire à eutectoïde	84
3.8	Diagramme de phases binaire à composé défini	84
	3.8.1 Composé défini stœchiométrique à fusion congruente	84
	3.8.2 Composé défini non stœchiométrique à fusion congruente	85
	3.8.3 Composé défini stœchiométrique à fusion non congruente.	86
	Transformation péritectique	
	3.8.4 Composé défini non stœchiométrique à fusion non congruente.	87
	Transformation péritectique	
3.9	Diagramme de phases à transformation péritectoïde	88
3.10	Autres types de diagrammes binaires	88
	3.10.1 Diagramme à transformation monotectique	89
	3.10.2 Diagramme à transformation syntectique	89
	3.10.3 Diagramme à transformation métatectique	89
	<i>Exercice 2.10</i>	89
3.11	Règles à respecter dans le tracé et l'exploitation des diagrammes binaires	92
3.12	Quelques erreurs à éviter dans le trace et l'exploitation des diagrammes binaires	93
4	Diagramme de phases d'un système ternaire	93
4.1	Définition et modes de représentation	93
	<i>Exercice 2.11</i>	97
	<i>Exercice 2.12</i>	97
	<i>Exercice 2.13</i>	99
	<i>Exercice 2.14</i>	101
	<i>Exercice 2.15</i>	102
	<i>Exercice 2.16</i>	103

4.2	Etude de systèmes ternaires présentant deux phases (liquide et solide α) où la miscibilité est totale dans chaque phase	105
4.2.1	Diagrammes isothermes	106
4.2.2	Diagrammes verticaux «isopleth»	107
4.3	Etude d'un diagramme isotherme à point eutectique ternaire	108
4.4	Application à la cristallisation	111
4.5	Le diagramme éclaté	112
	<i>Exercice 2.17</i>	113
4.6	Cas d'un système ternaire où l'un des constituants se comporte comme un solvant vis à vis des deux autres	119
Chapitre 3 : Diagrammes Concentration-pH		123
1	Le pH en solution aqueuse	123
2	Cas de l'eau pure	123
3	Cas d'une solution d'un monoacide fort	124
4	Cas d'une solution d'une monobase forte	126
5	Cas d'une solution d'un monoacide faible	127
6	Cas d'une solution d'une monobase faible	129
	<i>Exercice 3.1</i>	130
7	Manifestation de l'effet de nivellement de l'eau par la représentation graphique	132
	<i>Exercice 3.2</i>	134
	<i>Exercice 3.3</i>	137
8	Cas d'une solution d'un polyacide	140
	<i>Exercice 3.4</i>	144
9	L'effet tampon	146
	Annexe 3.1 Diagramme de distribution	149
Chapitre 4 : Diagrammes de solubilité		151
1	Introduction	151
2	Rappels	151
2.1	Produit de solubilité	151
2.1.1	Cas d'un soluté totalement dissocié	151
2.1.2	Cas d'un soluté non dissocié	152
2.1.3	Cas d'un soluté partiellement dissocié	152
2.2	Solubilité d'un corps dans un solvant pur	152
3	Diagrammes de solubilité	153
3.1	Cas où l'un des ions au moins constitue la forme acide ou la forme basique d'un couple acido-basique faible	153
3.2	Exemples de diagrammes de solubilité	154
3.2.1	Solubilité de l'hydroxyde de zinc	154
3.2.2	Solubilité du carbonate de zinc	157
	<i>Exercice 4.1</i>	159
4	Solubilité en milieu complexant	165
Chapitre 5 : Diagrammes de Latimer et Diagramme de Frost		171
1	Formule de Luther	171
2	Diagramme de Latimer	171
2.1	Définition	171
2.2	Tracé du diagramme	171
	<i>Exercice 5.1</i>	172

3	Diagramme de Frost ou d'Ebsworth	175
3.1	Définition	175
3.2	Stabilité d'un nombre d'oxydation	175
3.3	Tracé du diagramme	175
3.4	Polygone de stabilité	177
4	Tracé complet du diagramme de Frost d'un élément : le manganèse	177
4.1	Tracé du diagramme à pH=0	178
4.2	Tracé du diagramme à pH = 14	179
5	Autre mode de représentation	181
Chapitre 6 : Diagrammes Potentiel-pH		183
1	Loi de Nernst	183
2	Application à des systèmes simples	184
2.1	Couple acide base HClO/ClO ⁻	184
2.2	Couple rédox Ti ³⁺ /Ti ⁺ en milieu acide	184
2.3	Couple rédox MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺ en milieu acide	185
3	Diagramme potentiel-pH de l'eau	186
3.1	L'eau agit comme oxydant	187
3.2	L'eau agit comme réducteur	187
3.3	Cas du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	187
4	Tracé du diagramme potentiel-pH au voisinage d'un point triple	188
4.1	Système avec une espèce en solution et deux solides	189
4.2	Système avec deux espèces en solution et un solide	190
4.3	Système avec trois espèces en solution	192
5	Diagramme potentiel-pH d'un métal. Immunité, corrosion et passivation	194
6	Diagramme potentiel-pH du fer	197
7	Influence de la dismutation sur le tracé d'un diagramme	201
	<i>Exercice 6.1</i>	205
Chapitre 7 : Diagrammes Potentiel-pL		213
1	Rappels sur les complexes	213
1.1	Définitions	213
1.2	Equilibres de complexation	213
2	Diagramme potentiel-pL	215
	<i>Exercice 7.1</i>	218
	<i>Exercice 7.2</i>	222
Chapitre 8 : Diagrammes Potentiel-pO²⁻ dans les sels fondus		229
1	Généralités	229
1.1	Les sels fondus	229
1.2	L'acido-basicité selon Lux-Flood	229
1.3	Force des acides et des bases de Lux-Flood	230
1.4	Solubilité des oxobases	230
	<i>Exercice 8.1</i>	231
2	Diagramme potentiel-pO ²⁻	232
2.1	Acido-basicité de Lux-Flood et potentiel rédox	232
2.2	Tracé du diagramme potentiel- pO ²⁻	232
	<i>Exercice 8.2</i>	239
2.3	Réactions avec les anions du sel fondu	242
	<i>Exercice 8.3</i>	242

Chapitre 9 : Diagrammes d'Ellingham	245
1 Introduction	245
2 Etude des oxydes	245
2.1 Réactions chimiques et relations	245
2.2 Approximation d'Ellingham	246
2.3 Variance du système et pression de dissociation	247
3 Allure du tracé du diagramme d'Ellingham	247
3.1 Signe de la pente de la droite d'Ellingham	248
3.2 Variation de pente aux températures de changement d'état	248
4 Construction d'un diagramme d'Ellingham	251
5 Détermination graphique de la pression d'oxygène à l'équilibre	253
5.1 Détermination de la pression d'oxygène à l'équilibre	254
5.2 Déplacement de l'équilibre à température constante	255
5.3 Déplacement de l'équilibre à pression d'oxygène constante	256
6 Etude des systèmes où M , M_aO_b et M_cO_d sont gazeux	257
6.1 Cas du couple CO/CO_2	257
6.2 Cas du couple $H_2/H_2O_{(g)}$	259
7 Etude des couples mettant en jeu un corps simple et plusieurs de ses oxydes	262
7.1 Cas du carbone	262
7.2 Cas du fer	264
7.3 Cas du manganèse	267
8 Stabilité relative d'un couple métal/oxyde métallique	268
9 Généralisation	270
<i>Exercice 9.1</i>	273
10 Cas où la phase gazeuse contient deux composés	277
Annexe 9.1 Diagrammes d'Ellingham des oxydes	281
Chapitre 10 : Diagrammes de Brouwer	283
1 Eléments de structure dans le cristal ionique	283
1.1 Le cristal parfait et le cristal réel	283
1.2 Charge effective d'un élément de structure	284
<i>Exercice 10.1</i>	285
2 Réactions et équilibres	285
2.1 Désordres ioniques et électronique	285
2.2 Ecriture des réactions et équilibres	286
<i>Exercice 10.2</i>	287
3 Diagramme de Brouwer	288
3.1 Equilibres	288
3.2 Relation d'électroneutralité et approximation de Brouwer	288
3.3 Association et ionisation des défauts	291
3.4 Stœchiométrie du cristal	292
3.5 Dopage du cristal $MX (M^+, X^-)$	292
<i>Exercice 10.3</i>	294
Chapitre 11 : Diagrammes d'impédance en électrochimie	299
1 Introduction	299
2 Exemples de diagrammes d'impédance	300
2.1 Dipôles électriques	300

2.2	Diagrammes d'impédance de circuits électriques	301
2.2.1.	Dipôles constitués d'un seul élément	301
2.2.2.	Dipôles comportant plusieurs éléments	303
	<i>Exercice 11.1</i>	307
2.2.3	L'élément CPE	308
3	Diagrammes d'impédance en électrochimie	309
3.1	Application à la détermination des propriétés électriques des électrolytes solides	309
3.1.1	Electrolytes vitreux	309
3.1.2	Electrolytes céramiques	311
3.2	Application à l'étude d'un système électrochimique dans un électrolyte aqueux	314
3.2.1.	Rappels	314
3.2.2	Impédance de l'électrode	315
	<i>Exercice 11.2</i>	320
3.2.3.	Circuit de Randles	321
	<i>Exercice 11.3</i>	322
3.2.4	Diagrammes d'impédance de réactions complexes	325
	Chapitre 12 : Diagrammes d'Evans	327
1	Rappels de cinétique électrochimique. Tension mixte et corrosion	327
2	Diagramme d'Evans	329
	<i>Exercice 12.1</i>	332
	Tableau périodique	335
	Index	336
	Bibliographie	339