

الشعبية الديمقراطية الجزائرية الجمهورية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Centre Universitaire de Relizane

Institut des Sciences et Technologie

Département de Génie des Procédés

Cours

Thermodynamique Chimique

Destiné aux étudiants de 2ème année Génie des Procédés

Dr. MOKHTAR Adel

Année Universitaire 2019- 2020

Avant-propos

*Ce cours du module Thermodynamique chimique est destiné aux étudiants des deuxièmes années de licence scientifique spécialité génie des procédés **GP**. Il est essentiellement basé sur les programmes de thermodynamique chimique enseignée en première année (Tronc Commun de Technologie, Sciences Exactes) et en deuxième année **GP**.*

*Après un rappel des notions fondamentales de thermodynamique et les quatre principes de thermodynamique sont présentés dans le **Chapitre I**. Le **Chapitre II** traite les propriétés thermodynamiques des substances pures. Tandis que Les **Chapitres III** et **IV** examinent respectivement les équilibres de phase d'une substance pure et les équilibres chimiques.*

Étant certain que le cours est loin d'être parfait, je remercie vivement tous ceux qui voudront bien me signaler les faiblesses ou me présenter leurs suggestions.

L'Auteur

A. MOKHTAR

Table des matières

I	Chapitre I Rappels en Thermodynamique	7
I.1	Lexique de thermodynamique.....	7
I.1.1	Les constantes physiques	14
I.1.2	Constante des gaz parfaits.....	14
I.2	Rappels mathématiques sur les dérivées partielles.....	14
I.3	Les principes de la thermodynamique	16
I.3.1	Principe zéro et température.....	16
I.3.2	Enonce de premier principe.....	16
I.3.3	Enoncé du second principe.....	17
I.3.4	Le troisième principe ou Principe de NERNST.....	18
I.4	Critère d'évolution d'un système et potentiel chimique.....	18
I.4.1	Transformations thermodynamiques	18
I.4.2	Les potentiels thermodynamiques	20
I.4.3	Relation entre (F) et (G).....	21
I.4.4	Coefficients thermoélastiques	22
I.4.5	Coefficients Calorimétriques.....	22
II	Chapitre II Propriétés thermodynamiques des substances pures	24
II.1	Thermodynamique des substances pures.....	24
II.1.1	Changement de phase de substance pure.....	24
II.1.2	Définition d'une substance pure	25
II.1.3	Gaz réel.....	25
II.2	Forces intermoléculaires et comportement réel des gaz.....	27
II.2.1	Forces interatomiques.....	27
II.3	Equations d'état des gaz réels.....	28
II.3.1	Gaz réel de Van der Waals	28
II.3.2	Equation de viriel	29
II.4	Etats correspondants écarts résiduels et fugacité.....	30
II.4.1	Le potentiel Chimique	30
II.4.2	La Fugacité	31
II.4.2.1	Fugacité et coefficient de fugacité d'un corps pur.....	31
II.4.2.2	Coefficient d'activité γ_i ; a_i	32
II.4.3	Expansion des gaz réel.....	33

II.4.3.1	Détente des gaz réel.....	33
II.5	Propriétés thermodynamique des états condensés	34
II.5.1	Introduction aux solutions	34
III	Chapitre III Equilibre de phase d'une substance pure	36
III.1	Relations générales d'équilibre (Clapeyron Clapeyron-Clausius)	36
III.1.1	Liquide comprimé et liquide saturé	36
III.1.2	Vapeur saturée et vapeur surchauffée.....	37
III.1.3	La température et la pression de saturation	37
III.1.4	Equilibre de phases du corps pur – Diagrammes Unaires	39
III.1.4.1	Equation de Clapeyron	39
III.1.4.2	Tension de vapeur	41
III.1.5	Equilibre entre phases condensées et la vapeur.....	41
III.1.6	Equilibre entre deux phases condensées	41
III.1.7	Formule de Clausius-Clapeyron.....	42
III.1.8	Activité chimique et coefficient d'activité	43
III.1.9	Point critique	43
III.1.10	Allotropie cristalline	44
III.1.11	Enantiotropie.....	45
III.1.12	Monotropie	45
III.2	Equilibre stables et instables et transition de phase.....	46
III.2.1	Transformation isobares.....	46
III.2.2	Transformation isothermes	47
III.2.3	Diagramme des systèmes binaires.....	48
III.3	Equilibres liquide-vapeur, liquide-solide et solide-vapeur	49
III.3.1	Diagramme binaire Liquide-Vapeur.....	49
III.3.2	Construction par analyse thermique.....	50
III.3.3	Distillation	51
III.3.3.1	Distillation simple	51
III.3.3.2	Distillation fractionnée	52
III.3.3.3	Procédé en laboratoire.....	52
III.3.3.4	Procédé en industrie.....	53
III.3.4	Interférence des diagrammes liquide-vapeur et liquide-liquide.....	54
III.3.5	Construction du diagramme	56
III.3.6	Diagrammes des systèmes binaires liquide-solide	57

IV Chapitre IV Equilibres Chimiques.....	59
IV.1 Affinité d'une réaction chimique	59
IV.1.1 Relation de l'affinité avec l'enthalpie libre G	59
IV.1.2 Evolution et équilibre d'un système chimique	59
IV.1.3 Enthalpie libre.....	60
IV.1.4 Différentielle de la fonction G	61
IV.1.5 Variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression (d'un corps pur)	62
IV.1.6 Application pour un gaz parfait	62
IV.1.7 Variation de l'enthalpie libre avec la température.....	63
IV.1.7.1 Relation de Gibbs-Helmholtz	63
IV.2 Chaleur d'une réaction chimique et lois de Hess et de Kirchoff.....	64
IV.2.1 Sens d'évolution d'un système chimique	64
IV.2.2 L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta GR(T)$	65
IV.2.3 Enthalpie libre standard de formation ΔGf°	65
IV.2.4 Calcul des enthalpies libres standard de réaction ΔGR°	66
IV.2.5 Influence de la température sur les grandeurs standards de réaction	67
IV.2.5.1 L'enthalpie standard de réaction $\Delta GR0T$	67
IV.2.5.2 L'enthalpie standard de réaction à la température T	67
IV.2.6 L'équilibre chimique et constant d'équilibre	68
IV.2.7 La loi d'action des masses est obtenue à l'équilibre.....	70
IV.2.8 Propriétés de la constante K(T) à l'équilibre	70
IV.2.9 Sens d'évolution spontanée.....	71
IV.2.10 Relation de Van't Hoff	71
IV.2.11 Constante d'équilibre pour une réaction hétérogène	72
IV.3 Loi d'action de masse et déplacement de l'équilibre chimique	72
IV.3.1 Influence de la pression sur l'équilibre.....	72
IV.3.2 Loi de Le Chatelier	74
IV.3.3 Influence de la température sur la constante d'équilibre	74
IV.3.3.1 Interprétation de la relation de Van't Hoff.....	74
IV.3.4 Loi de Van't Hoff	74
IV.3.5 Notion de température d'inversion	75
IV.3.6 Influence de l'addition d'un des constituants sur l'équilibre.....	75
IV.3.6.1 Introduction d'un composant actif miscible.....	75
IV.3.6.2 Addition d'un composant actif non miscible au système initial	76

IV.3.6.3	Influence de l'addition d'un constituant interne sur l'équilibre	76
IV.3.6.4	L'addition d'un constituant inerte.....	77

I Chapitre I Rappels en Thermodynamique

I.1 Lexique de thermodynamique

Système: Partie de l'univers sur laquelle on porte son attention; elle est limitée par une paroi, réelle ou imaginaire, dont les propriétés sont précisées dans l'énoncé du problème.

Milieu extérieur : Le reste de l'univers.

Grandeurs physiques :

a) *Grandeurs (variables) d'état:* Ce sont grandeurs physiques qui participent à la description d'un état d'un système.

b) *Grandeurs quelconques:* Il existe des grandeurs physiques qui ne sont jamais associées à un état mais qui apparaissent lors d'un changement d'état. Ainsi, on définit le travail (W_{A-B}) mis en jeu entre deux états (A et B) mais jamais le travail en un état d'un système.

c) *Grandeurs extensives:* Mesurent la quantité ou l'extension d'une propriété du système (masse, volume, capacité calorifique,).

d) *Grandeurs intensives:* Mesurent une propriété intrinsèque du système (température, pression,). Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive (masse volumique, volume molaire, chaleur spécifique,).

Etat identique : Si toutes les grandeurs d'état ont respectivement les mêmes valeurs.

Etat uniforme : Si toutes les grandeurs d'état intensives gardent la même valeur en tout point du système.

Phases : Un système est homogène, à l'échelle choisie, si toutes les prises possibles sont indiscernables. Dans le cas contraire, on reconnaît deux ou plusieurs phases, chacune étant homogène dans toute son étendue.

Equilibre : Un système est en équilibre si toutes les valeurs sont constantes dans le temps en tout point du système et du milieu extérieur. Un système peut être en équilibre interne sans être en équilibre avec le milieu extérieur.

a) *Equilibre stable* : Si l'application momentanée d'une petite perturbation est suivie d'un retour au même état d'équilibre.

b) *Equilibre instable* : Si l'application d'une petite perturbation amène le système à adopter un nouvel état d'équilibre (généralement stable).

Transformation (Thermodynamique) : Si, en comparant les états d'un système à deux instants, on trouve une différence pour une quelconque des valeurs des variables d'état, une transformation thermodynamique a eu lieu entre les deux instants.

Transformation infinitésimale : Transformation telle que les variables d'état n'aient subi, au maximum, que des variations infinitésimales ($P \rightarrow P + \Delta P$,). Toute transformation finie peut être obtenue en sommant une infinité de transformations infinitésimales (intégration).

Transformation fermée (= Cycle) : Transformation telle que l'état initial et l'état final soient identiques pour le système. Il s'ensuit que ses grandeurs d'état ne varient pas globalement.

Transformation équivalentes : Deux transformations sont équivalentes si les états initiaux d'une part et finals de l'autre sont respectivement identiques pour le système.

Système isolé : Qui ne peut pas échanger d'énergie, matière comprise, avec le milieu extérieur.

Système fermé : Qui ne peut pas échanger de matière avec le milieu extérieur.

Différentielle totale (Différentielle exacte) : Parler de différentielle totale exacte est un pléonasme. Il est toujours possible de calculer la différentielle dQ d'une fonction $Q(x,y,z)$ donnée mais si dQ est posé arbitrairement, la fonction Q n'existe généralement pas.

Corps pur : Matériau formé d'un seul constituant, par opposition à mélange.

Corps simple : Matériau constitué d'atomes identiques, opposition à composé.

Distillation : Technique de séparation d'un mélange de deux ou plusieurs liquides mettant à profit leur différence de volatilité. Dans le cas d'un mélange binaire, la courbe de distillation est l'isobare donnant la composition du liquide en fonction de celle de la vapeur.

Ebullition : Un liquide entre en ébullition lorsque sa tension de vapeur est égale à la pression atmosphérique imposée au-dessus du liquide.

Endothermique : Se dit d'une transformation dans laquelle le système reçoit de la chaleur du milieu extérieur: $Q > 0$. Si cette transformation se fait à pression constante: $\Delta H > 0$; si elle se fait à volume constant: $\Delta U > 0$. Si le milieu extérieur ne fournit pas de la chaleur, une transformation provoque un refroidissement du système.

Energie : L'énergie concept fondamental de la physique, caractérise la capacité d'un système à modifier l'état de son environnement. Cette définition joliment tournée et très populaire satisfait un économiste ou un littéraire tout en ne contredisant pas notre expérience.

Energie Libre (Free energy ; Helmholtz energy) encore appelée « fonction de Helmholtz » ou « énergie utilisable », introduite indépendamment par Gibbs en 1875 et par Helmholtz en 1882, l'énergie libre F est définie par :

$$F = E - TS$$

E : représente l'énergie du système. En l'absence de champ extérieur, l'énergie libre peut être définie par :

$$F = U - TS$$

Energie potentielle (Potential energy) : pour élever une masse m d'une hauteur dz dans de gravitation g il faut lui fournir un travail $dW = mgdz$

Si g est constant, l'énergie d'un système transféré d'une hauteur $z = 0$ et une hauteur z varie de mgz par rapport au niveau pour lequel on a posé arbitrairement $z = 0$, le système a une énergie potentielle :

$$E_p = mgz$$

Enthalpie (Enthalpy) : L'enthalpie H fonction introduite par Kamerlingh Onnes, est définie par :

$$H = E + PV$$

Enthalpie de réaction (enthalpy of reaction) : l'enthalpie d'une réaction chimique $\sum \nu_i \langle M_i \rangle = 0$ est la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lorsque la réaction se fait à pression constante. L'enthalpie d'une réaction chimique est parfaitement définie et calculable lorsque la pression n'est pas constante, mais elle n'est alors plus égale à la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

Enthalpie libre : (Gibbs free energy, Gibbs function, Gibbs energy ou free energy) ; Lorsqu'il n'y a pas de risque de confusion avec la fonction énergie libre F , l'expression free enthalpy vraisemblablement trop cartésienne pour un esprit anglo-saxon ne se rencontre que sous la plume d'auteur qui n'ont pas été élevés dans la langue de Shakespeare.

Fonction introduite par Gibbs en 1878, est définie par :

$$G = H + TS$$

Il revient au même de la définir à partir de l'énergie libre :

$$G = F + PV$$

Enthalpie libre standard de réaction (*Standard Gibbs energy of reaction*) : Valeur prise par l'enthalpie libre de réaction lorsque tous les constituants de la réaction sont pris dans leur état standard.

Enthalpie standard de réaction (*Standard enthalpy of reaction*) : l'enthalpie de réaction chimique est dite standard lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.

Entropie de réaction (*entropy of reaction*) : l'entropie d'une réaction chimique $\sum v_i \langle M_i \rangle = 0$ est donnée, d'après le deuxième principe par :

$$\Delta_r S = \frac{\Delta_r Q}{T} - \Delta \sigma$$

Etat (*State*) : l'état d'un système est défini par l'ensemble des grandeurs physiques : température, pression, composition,...etc., caractéristiques du système, mais ni à partir de son environnement, ni à partir de son histoire.

Eutectique (*Eutectic*) : qui font bien des métallurgistes, subjugués par la beauté des structures eutectiques observées au microscope, ce terme, apparu en 1996, décrit la transformation dans le sens du chauffage :



Fugacité (*Fugacity*) : Grandeur physique introduite par Lewis en 1901 et dont les dimensions sont celles d'une pression ; elle exprime la tendance d'un constituant i à fuir le milieu dans lequel il se trouve. La fugacité de i en phase condensée est définie par la fugacité de sa vapeur à l'équilibre ; soit :

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dP$$

Fusion (*Fusion, melting*): Passage de l'état solide à l'état liquide.

La fusion est un phénomène endothermique. Une exception notable est celle de l'hélium au-dessous de 0.35 K. la pente de la courbe d'équilibre solide-liquide est donnée par l'équation de Clapeyron :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta_{fus}H}{T} \cdot (V_{liq} - V_{sol})$$

Dans la plupart des cas, la pente est positive (Car $\Delta_{fus}H > 0$ et $V_{liq} > V_{sol}$). L'eau et le bismuth, pour lesquels $V_{liq} < V_{sol}$, ont un comportement exceptionnel.

Gaz (*Gas*) : Ce mot fut proposé par Jan Baptist Van Helmont, médecin et chimiste (1577-1644), qui, le premier, identifia le gaz carbonique.

Gaz parfait (*Ideal gas*) : Gaz obéissant à l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

Tous les gaz réels, aux faibles pressions (en pratique, sous $P \approx 1$ bar), se comportent comme des gaz parfaits : $PV \rightarrow nRT$ lorsque $P \rightarrow 0$.

Gaz réel (*real gas*) : Pour le comportement des gaz réels, voir Diagramme d'Amagat, Diagramme de Clapeyron, Diagramme enthalpie-entropie, Diagramme enthalpie pression, Diagramme pression température, Diagramme température entropie, Diagramme volume - température, Etats correspondants, Facteur acentrique, Fugacité. Mélange de gaz, Pression partielle, Viriel, Volume partiel.

Homogène (*Homogeneous*) : Dont les éléments constitutifs sont de même nature. Homogène à une signification plus large qu'isotrope. Ainsi, une phase est la partie homogène d'un mélange, ce qui n'exclut pas, à l'intérieur d'une même phase, l'existence de gradients de grandeurs intensives.

Joule (*Joule*) : Unité d'énergie dans le système International :

$$1 J = 1 N.m = 1 Pa.m^3 = 1 C.V = 1 kg.m^2.s^{-2}$$

Quantité de chaleur (*Heat quantity*) : L'unité de quantité de chaleur est le joule (Symbole :J). Le joule étant une petite unité, on utilise facilement le KJ pour exprimer des variations d'enthalpie ou d'enthalpie libre alors que les entropies sont exprimées en J.K⁻¹. La chaleur, comme le travail, n'est pas une variable d'état mais une variable de transfert. On peut mesurer la quantité de chaleur traversant une paroi, on ne peut pas définir la quantité de chaleur contenue dans un système.

Réfrigération (*Refrigeration*) : Transfert de chaleur d'une source froide vers une source chaude dans le but de réchauffer celle-ci (pompe à chaleur) ou de refroidir celle-là (réfrigérateur).

Régime permanent (*Steady state*) : Un système ouvert est dans un état de régime permanent lorsque toutes les transformations qui s'y produisent, ou toutes les étapes élémentaires d'une même réaction globale s'effectuent à la même vitesse fonction du temps.

Régime stationnaire (*Stationnary state*) : Un système ouvert est dans un état de régime stationnaire lorsque toutes les transformations qui s'y produisent, ou toutes les étapes élémentaires d'une même réaction globale s'effectuent à la même vitesse, indépendante du temps, ce qui distingue le régime stationnaire du régime permanent.

Régime transitoire (*Transient state*) : Un système ouvert est dans un état de régime transitoire lorsque toutes les transformations qui s'y produisent, ou toutes les étapes élémentaires d'une même réaction globale ne s'effectuent pas à la même vitesse, ces vitesses pouvant d'ailleurs varier au cours du temps. Un tel régime est appelé transitoire, car il n'est pas stable.

Règle des phases (*Phase rule*) : Enoncée par Gibbs, cette règle très populaire donne la variance d'un système, définie par :

$$v = \sum (\text{Paramètres}) - \sum (\text{Relation})$$

Les paramètres permettant de décrire un système sont des paramètres intensifs, soit a priori la température, la pression et les compositions :

$$\sum (\text{Paramètres}) = 2 + \varphi(\zeta - 1)$$

Rendement (Efficiency) : D'une façon générale, un rendement est le rapport de ce que l'on reçoit sur ce que l'on donne.

Courbe de Rosée (Dew curve) : Dans un diagramme isobare relatif à un mélange binaire, la courbe de rosée donne, en fonction de la composition de la vapeur, la température d'apparition de la première goutte de liquide. Dans un diagramme isotherme, moins utilisé, la courbe de rosée donne, en fonction de la composition, la pression d'apparition de la première goutte de liquide. Sur les deux diagrammes, la courbe d'ébullition donne la composition du liquide en équilibre avec la vapeur.

Point de Rosée (Dew point) : Nom donné à la température au-dessous de laquelle on observe la condensation de la vapeur d'eau dans un gaz humide. Donner le point de rosée revient à donner la teneur en eau d'un gaz.

Rappelons les notations suivantes:

J= Joule, atm= atmosphère, mol= mole, l= litre et K= degré Kelvin de l'échelle de température Kelvin.

Température: Deux échelles thermodynamique sont utilisables. La température du point triple de l'eau; équilibre entre (la glace, l'eau liquide et la vapeur) qui est dans:

- L'échelle kelvin= 273,16K
- L'échelle Celsius= -273,16= 0°C

Calories : La calorie thermodynamique est la quantité de chaleur nécessaire pour porter la température de 1g d'eau de 1°C, qui est égale à 184 Joules.

Pression :

1 (atm)= 76cm de mercure (à 0°C)= 1,01325 bars= 760 torrs= 1,01325. 10⁵ Pascals

1 bar= 10⁵ Pascals

1 torr= 1 mm de mercure (à 0°C)= 1,3332. 10² Pa

Conditions normales (TPN) : Dans les conditions normales de température et de pression (TPN), une mole de n'importe quel gaz parfait occupe un volume ($V = 22,4$ litres).

$P = 1 \text{ atm}$, $T = 0^\circ\text{C} + 273,15\text{K}$, $V = 22,4$ litres et $n = 1$ mole.

I.1.1 Les constantes physiques

Vitesse de la lumière	$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,02204 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante gravitationnelle	$G = 6,672 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,3144 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = 96484 \text{ C.mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,62617 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du neutron	$m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse du proton	$m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Permittivité du vide	$\varepsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
Perméabilité du vide	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$

I.1.2 Constante des gaz parfaits

$$R = 8,314 \text{ J. K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 . 10^7 \text{ erg. K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$$

$$R = 0,082 \text{ l. atm. K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$$

$$R = 1,987 \text{ cal. K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$$

I.2 Rappels mathématiques sur les dérivées partielles

Soit une fonction: $Z = f(x, y)$. La différentielle de Z s'écrit :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$dZ = Mdx + Ndy$$

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y$$

$$N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x$$

Avec M et N sont les dérivées partielles

➤ Pour que (dZ) soit une Différentielle Totale Exacte (DTE) il faut que: $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$

les dérivées secondes croisées soit égales.

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = \left[\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x = \left[\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

De là on déduit que :

Si la quantité sous le signe intégral $\int f$ est une D. T. E :

Le résultat de l'intégration ne dépend pas du chemin suivi (type de transformation), il ne dépend que de l'état initial (coordonnées initiales) et l'état final (coordonnées finales).

$$Z_2 - Z_1 = \int_1^2 dZ = \int_1^2 f(x, y) = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1)$$

Exercice d'application :

Les équations a et b sont elles des D. T. E?

a) $dE = (2xy + 3y^2)dx + (x^2 + y^2)dy$

b) $dG = (2x + y^2)dx + (2xy)dy$

Solution :

a) $\frac{\partial}{\partial y}(2xy + 3y^2) = 2x + 6y$; a) $\frac{\partial}{\partial x}(x^2 + y^2) = 2x$ $\neq$ Différentes Non D. T. E

b) $\frac{\partial}{\partial x}(2x + y^2) = 2$; b) $\frac{\partial}{\partial y}(2xy) = 2x$ Egales est une D. T. E

I.3 Les principes de la thermodynamique

I.3.1 Principe zéro et température

Les variables d'état volume et pression sont respectivement définies en géométrie et en mécanique. Par contre c'est la thermodynamique qui permet de définir la température de façon précise.

Soit A et B deux systèmes thermodynamiques et C un troisième. Le principe zéro s'énonce :

Si le système C est en équilibre de température avec A et séparément avec B alors A et B sont équilibre. En pratique le système C est un thermomètre et le principe zéro est nécessaire pour valider les mesures de température.

I.3.2 Enonce de premier principe

La conservation de l'énergie est sans doute le principe le plus fondamental de la physique. Ici on ne considèrera que des systèmes sans énergie cinétique. L'énergie interne du système est alors notée U.

- 1) Tout système thermodynamique possède une énergie interne U, variable d'état extensive.
- 2) lors d'un processus quelconque la variation d'énergie interne ΔU est la somme de la chaleur reçue Q et du travail reçu W.

$$\Delta U = Q + W$$

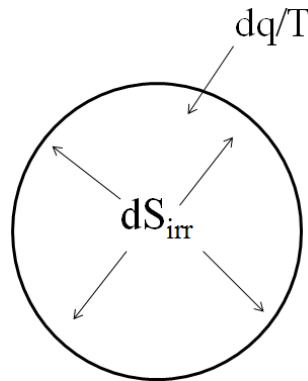
Par conséquent l'énergie est une grandeur conservative : sa variation ne dépend que du transfert – ou flux – de travail ou de chaleur à travers la paroi. En particulier l'énergie d'un système isolé ($Q=0$ et $W=0$) est constante. La nature du travail W reste à préciser selon le cas : W_{pr} travail des forces de pression, $W_{él}$ travail électrique, W_{pot} énergie potentielle, W_{ch} travail chimique,...

L'unité SI d'énergie est le joule (J). il est important en chimie de toujours exprimer les énergies molaires en (KJ/mol) afin de pouvoir comparer les ordres de grandeur.

Une unité secondaire encore utilisée est la calorie (Cal) définie par: **1 Cal= 4,184J**.

I.3.3 Enoncé du second principe

Pour énoncer le second principe on considère un système monotherme, c'est-à-dire dont toutes les parties sont à la même température T . Si ce n'est pas le cas on le découpe en sous-système qui répond à ce critère.



- a) Tout système thermodynamique possède une variable d'état extensive S appelée entropie.
- b) lors d'un processus infinitésimal la variation d'entropie dS du système est la somme d'un terme de flux et d'un terme de source.
- c) le terme flux est égal à dq/T où T est la température du système et dq la chaleur reçue de l'extérieur.
- d) le terme de source dS_{irr} est l'entropie créée dans le système : elle est nulle pour un processus spontané.

Cet énoncé est résumé par la formule fondamentale :

$$dS = \frac{dq}{T} + dS_{irr}$$

Avec

$$dS_{irr} \geq 0$$

Du second principe on déduit les conséquences importantes suivantes :

- L'entropie est en général une grandeur non conservative contrairement à l'énergie.
- Une évolution spontanée d'un système isolé entraîne un accroissement de son entropie
- Lors d'un processus réversible l'entropie devient conservative et la chaleur $dq_{rév}$ reçue s'écrit :

$$dq_{\text{rév}} = TdS$$

L'entropie a la dimension d'une énergie (chaleur) divisée par une température comme les capacités calorifiques.

L'unité SI est donc le J/K ou J.K⁻¹. L'entropie molaire d'un constituant s'exprime en J.K⁻¹.mol⁻¹.

I.3.4 Le troisième principe ou Principe de NERNST

En 1911 NERNST énonça que :

L'entropie d'une substance pure et parfaitement cristalline, est nulle au zéro absolu :

$$S_{OK}^0 = 0$$

Ce principe nous permet de calculer, à toute température, l'entropie absolue d'une substance pure, à l'aide des formules déjà établies. Si la substance pure est prise dans l'état standard (forme la plus stable sous la pression de 1 atm et T=298K) ; les entropies absolues calculées sont dénommées « entropies standard (S_{298K}^0) ».

Citons quelques valeurs d'entropies standards ; l'unité étant [Cal-mole⁻¹.K⁻¹] ; elle est appelée

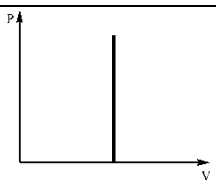
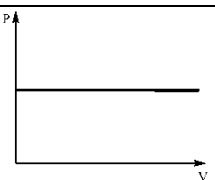
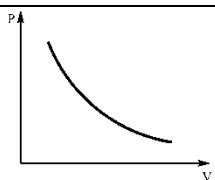
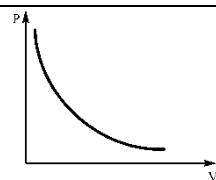
I.4 Critère d'évolution d'un système et potentiel chimique

I.4.1 Transformations thermodynamiques

Les transformations réelles, généralement complexes, peuvent être décomposées en une succession de transformations élémentaires, simples voire basiques. Cette décomposition permet d'effectuer des calculs élémentaires de transfert de chaleur, de travail, de variation de température etc..., afin de prévoir, avec une bonne approximation, le résultat d'une transformation réelle (explosion d'un mélange air-essence dans un cylindre par exemple). Trois de ces transformations basiques conservent une variable d'état P, V ou T constante: il s'agit (respectivement) de la transformation *isobare*, *isochore* puis *isotherme*. Une 4ème transformation de base intervient également souvent: la transformation *adiabatique* qui concerne toutes les transformations pour lesquelles $Q_{\text{échangée}} \approx 0$, c'est-à-dire les transformations calorifugées et/ou les transformations suffisamment rapides devant l'inertie thermique du système pour que la chaleur développée par la transformation n'ait pas le temps

de s'évacuer (souvent < 1 min est déjà une bonne approximation) Une manière de résumer ces 4 transformations de bases est présentée sur le **Tableau I.1**.

Tableau I.1 Tableau récapitulatif des équations de transformation.

Transformation	Isochore $V=Cte$	Isobare $P=Cte$	Isotherme $T=Cte$	Adiabatique $Q=0$
$P = P(V)$				
Equations Caractéristiques	$\frac{T}{P} = Cte$	$\frac{T}{V} = Cte$	$PV = Cte$	$PV^\gamma = Cte$ $TV^{\gamma-1} = Cte$
1 ^{er} Principe	$W = 0; \Delta U = Q$	$\Delta U = W + Q$	$W = Q; \Delta U = Q$	$TP^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = Cte$ $Q = 0; \Delta U = W$
Travail (W)	$W = 0$	$W = -P(V_2 - V_1)$ $W = -m \cdot r(T_2 - T_1)$	$W = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $W = m \cdot r T \ln \frac{V_2}{V_1}$	$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$ $W = \frac{m \cdot r(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$
Chaleur (Q)	$Q = m \cdot C_V(T_2 - T_1)$ $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$	$Q = m \cdot C_P(T_2 - T_1)$ $C_P = \frac{n\gamma R}{\gamma-1}$	$Q = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $W = m \cdot r T \ln \frac{V_2}{V_1}$	$Q=0$
Energie interne (ΔU)	$\Delta U = m \cdot C_V(T_2 - T_1)$	$\Delta U = m \cdot C_V(T_2 - T_1)$	$\Delta U = 0$	$\Delta U = m \cdot C_V(T_2 - T_1)$
Enthalpie (ΔH)	$\Delta H = m \cdot C_P(T_2 - T_1)$	$\Delta H = m \cdot C_P(T_2 - T_1)$	$\Delta H = 0$	$\Delta H = m \cdot C_P(T_2 - T_1)$
Entropie (ΔS)	$\Delta S = m \cdot C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta S = m \cdot C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta S = m \cdot r \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\Delta S = 0$

Gaz Parfaits	$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$	$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$ $\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma$ $\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$
--------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---

I.4.2 Les potentiels thermodynamiques

- Le système isolé (ΔS) permet de savoir si cette transformation est possible ou pas.
- Dans un système non isolé, il faut intervenir (ΔS) du milieu extérieur mais il est souhaitable d'avoir des critères d'évaluation uniquement lié au système

On appelle potentiel thermodynamique d'un système soumis à un certain nombre de contraintes, toute fonction qui décroît au cours de l'évolution spontanée du système, l'équilibre thermique correspondant à son minimum.

On définit Deux nouvelles fonctions d'état F et G, avec :

G: Enthalpie libre (Gibbs Free Energy).

F: Energie libre ou énergie utilisable (A).

(ΔF) l'énergie maximale (travail qui peut céder à un système au milieu extérieur).

$$F = U - TS$$

Equation différentielle de F est :

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT$$

Enthalpie libre du système G est défini :

$$G = H - TS$$

On définit aussi l'enthalpie libre du mélange d'un gaz parfait par :

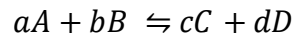
$$G = G^\circ(T) + \sum n_i RT \ln P_i$$

Avec :

G° : Enthalpie libre de référence de l'ensemble des gaz pris séparément.

P_i : Pression partielle d'un gaz parfait.

➤ Réaction en phase gazeuse :



$$G_1 = G_1^\circ + RT(a \ln P_A + b \ln P_B)$$

$$G_2 = G_2^\circ + RT(c \ln P_C + d \ln P_D)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Avec :

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

K_p : constante d'équilibre.

➤ Réaction en phase liquide :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

I.4.3 Relation entre (F) et (G)

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$$H = U - PV$$

On obtient,

$$G = U + PV - TS$$

[F] et [G] s'exprime en joule [J] ou calorie [Cal].

Si;

$\Delta G < 0$: Réaction Spontanée.

$\Delta G = 0$: Réaction équilibrée.

$\Delta G > 0$: Réaction impossible.

1.4.4 Coefficients thermoélastiques

Pour connaître les propriétés d'un gaz.

- Coefficient de dilatation isobare, s'exprime en K^{-1} .

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- Coefficient de variation de pression isobare, aussi exprimé en K^{-1} .

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

- Coefficient de compressibilité isotherme, en Pa^{-1} .

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

C'est une caractéristique d'un corps qualifiant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée.

1.4.5 Coefficients Calorimétriques

La capacité thermique isochore C_V ou la capacité calorifique à volume constant s'exprime en (J/K), est une grandeur qui mesure l'énergie qu'il faut lui transférer pour augmenter sa température à 1 K.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n}$$

La capacité thermique isobare C_P en (J/K), ou la capacité calorifique à pression constante.

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n}$$

Le coefficient calorimétrique (l) de dilatation s'exprime en (Pa), est le coefficient de la chaleur latente de dilatation.

$$l = \frac{\partial U}{\partial V} + P$$

Coefficient calorimétrique de pression (h) s'exprime en (m^3) est le coefficient de la chaleur latente de compression.

$$h = \frac{\partial H}{\partial P} - V$$

Avec:

La capacité calorifique molaire :

$$\delta Q_{rev} = C_p dT + h dP$$

Et

La capacité calorifique massique :

$$\delta Q_{rev} = C_v dT + l dV$$

Avec:

$$C_v = \frac{C_v}{n} \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1})$$

Et

$$C_p = \frac{C_p}{n} \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1})$$

On a:

$$C_p - C_v = R$$

Sachant que la relation de Mayer est :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \text{cte}$$

II Chapitre II Propriétés thermodynamiques des substances pures

II.1 Thermodynamique des substances pures

II.1.1 Changement de phase de substance pure

Une substance pure est constituée d'un seul type de particules, que ce soit des atomes ou des molécules.

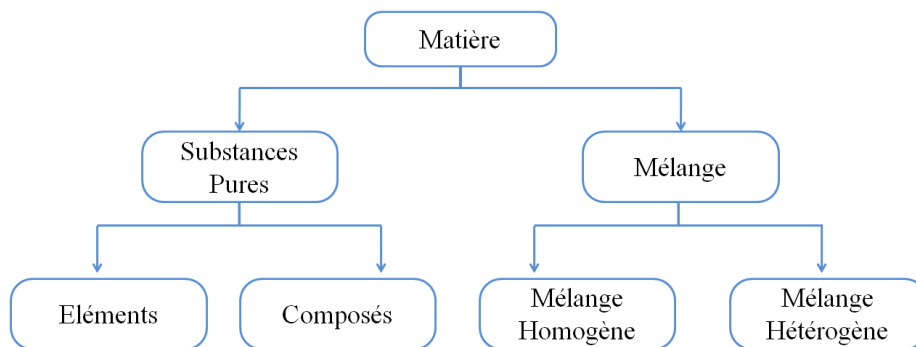


Figure II. 1 Changement de phase de substance pure.

Exemples:

Éléments

Au

N₂

O₂

Composés

NaCl

CuSO₄

NaOH

Chaque corps pur est connu sous trois états physiques: Solide, liquide et gaz.

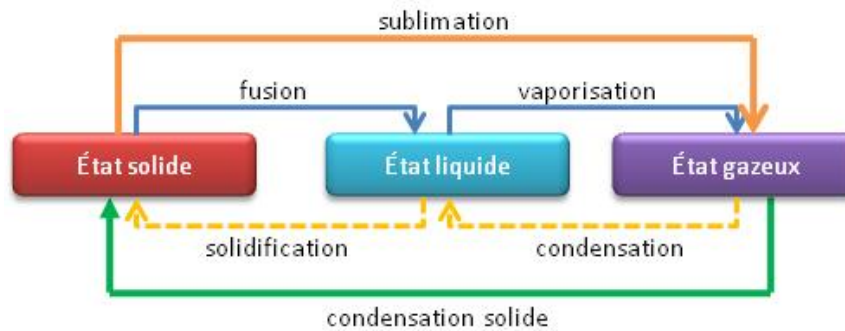


Figure II. 2 Représentation schématique des différentes phases d'un corps.

Sublimation $S \rightarrow G$: exemple : cétone $C_{10}H_{16}O$ sublime à Température à l'aire

II.1.2 Définition d'une substance pure

C'est une substance homogène avec une composition chimique stable, elle peut être une mixture de phases avec une même composition chimique.

II.1.3 Gaz réel

Un gaz parfait, qui se caractérise par l'absence de forces intermoléculaires et le volume évanescents des molécules par rapport au volume occupé par le gaz, et qui obéit à l'équation d'état $PV = nRT$, est une phase virtuelle servant, que dans la situation limite où la pression tend vers zéro ($P \rightarrow 0$), d'une première approximation des propriétés des gaz réels.

Le problème qui se pose est : quelle équation d'état $f(P, V, T) = 0$ faut-il considérer, en dehors de la condition limite, pour la description thermodynamique des gaz réel ? La résolution d'un tel problème nécessite la connaissance de la relation empirique qui lie les paramètres P , V , T et la composition du système.

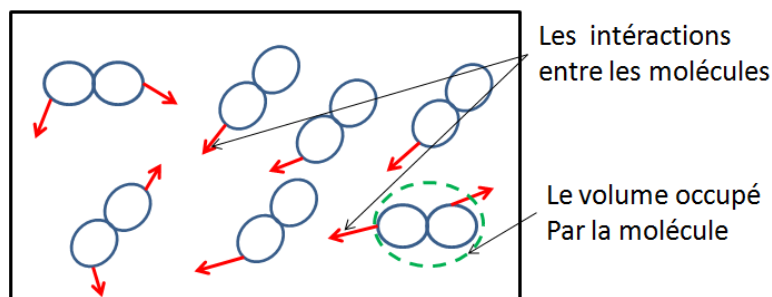


Figure II. 3 Représentation des interactions et le volume occupé dans un système qui contient un gaz réel.

- Les molécules ont un volume propre elles occupent une partie de l'espace.
- Les molécules interagissent entre elles, peuvent s'attirer donc elles diminuant la pression sur les parois du système.
- Il y a deux modèles des gaz réel :
- *Gaz réel de Clausius :*

$$P(V_m - b) = RT$$

Avec:

b= Constante >0 et V_m : Volume molaire.

- *Gaz réel de Van der Waals :*

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

Avec:

a= Constante > 0 .

- *Gaz réel de Clausius:*

Partant de la relation des gaz parfait $PV = nRT$

$$P\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$$

$$P\left(\frac{V - nb}{n}\right) = RT$$

$$P(V - nb) = nRT$$

(-nb): il correspond à l'espace occupé par les molécules et qui démontre bien que ces molécules ont un volume propre.

Importante à retenir (gaz réel)

- Les molécules ont un volume propre $V_m > V_m(GP)$
- Les particules ont des interactions entre elles $P < P(GP)$, l'équation d'état n'est plus $PV = nRT$ mais elle dépend du type de gaz.

II.2 Forces intermoléculaires et comportement réel des gaz

II.2.1 Forces interatomiques

Les forces qui s'exercent à l'échelle moléculaire sont exclusivement dues aux interactions coulombiennes entre les particules chargées et quasi ponctuelles que sont les électrons et les noyaux. Il en résulte d'abord la constitution des atomes et des molécules, ensuite les interactions entre molécules.

Dans les molécules diatomiques AB l'énergie de liaison dépend de la distance interatomique. Pour qu'une molécule soit stable il faut que cette énergie soit négative et que la courbe d'énergie en fonction de la distance interatomique r possède un minimum en r_0 qui la liaison d'équilibre. La **Figure II. 4** représente trois exemples de courbes d'énergie de liaison entre les atomes A et B en fonction de la distance interatomique r avec une échelle logarithmique. L'énergie U a été représentés à l'échelle molaire (KJ/mol)/.

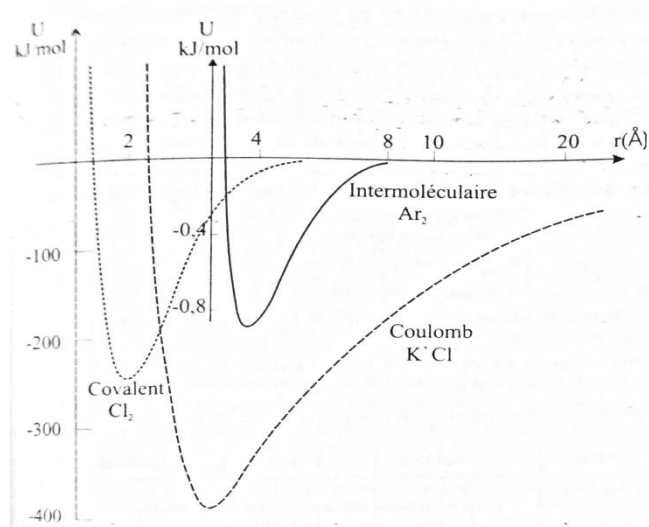


Figure II. 4 Energie d'interaction de deux atomes.

Les formules plus ou moins empiriques qui représentent ces courbes comportent au moins deux termes dont l'un est négatif (attractif) prédominant à moyenne distance, et l'autre positif (répulsif) prédominant à court distance. Ce second terme est due aux forces d'exclusion de Pauli qui interdisent a deux électrons de mêmes nombres quantique d'occuper la même position d'espace. Il est représenté par une formule empirique et il reste très minoritaire au delà de la distance d'équilibre.

A part les gaz rares, les atomes sont instables ils vont donc chercher à saturer leur dernière couche, appelée couche de valence.

Saturer en perdant des électrons → Electropositifs liaison métallique

- Une liaison métallique concerne un très grand nombre d'atomes. Ces atomes mettent en commun un ou plusieurs électrons, appelés Electron libre.
- Liaison covalente molécules A_2 mais aussi AB, l'énergie de liaison provient de la mise en commun des électrons appartenant aux sous-couches atomiques incomplètes des 2 atomes.
- Liaison ionique, la différence d'électronégativité entre A et B est grande. Exemple : les halogènes et les alcalins.

Energie de liaison (KJ/mol) = sommes des énergies

Exemple:

La distance à l'équilibre H-H est 0.074nm, Energie de liaison est de -436 KJ/mol

Pour casser la liaison H-H il faut 436KJ/mol, par effet de chaleur / Rayonnement photolyse.

II.3 Equations d'état des gaz réels

II.3.1 Gaz réel de Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{\left(\frac{V}{n}\right)^2} \right) \left(\left(\frac{V}{n}\right) - b \right) = RT$$

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) \left(\frac{V - nb}{n} \right) = RT$$

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = RT$$

Si;

$b=0 \rightarrow$

$$P = \frac{nRT}{V} - \frac{an^2}{V^2}$$

Comme la pression est plus petite dans le modèle des gaz parfait, les molécules interagissent entre elles et diminue la pression qui existe à l'intérieur de cette enceinte.

II.3.2 Equation de viriel

L'équation d'état du viriel est une équation d'état utilisée pour écrire le comportement des fluides.

D'après l'équation de van der Waals

$$\left(P + \frac{a^2}{V^2}\right)(V - nb) = RT$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)V\left(1 - \frac{b}{V}\right) = RT$$

$$PV + \frac{a}{V} = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V}}$$

$$PV + \frac{a}{V} = RT\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1}$$

La formule du binôme de neutron (Formule de Neutron)

$$(1 - x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$$

Si on pose :

$$x = \frac{b}{V}$$

On obtient :

$$\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots$$

$$PV + \frac{a}{V} = RT\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} = RT\left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots\right)$$

$$\frac{1}{RT}\left(PV + \frac{a}{V}\right) = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots$$

$$\frac{PV}{RT} + \frac{a}{VRT} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots$$

2^{eme} démonstration pour l'équation de viriel

Pour un gaz parfait 1 mol $PV = nRT$ d'où $PV/RT = 1$.

Pour les gaz réel $Z = PV/RT$ Facteur de compression, Si

$Z \approx 1$ on a $P \approx 0 \rightarrow$ Sous la basse pression le gaz réel rejoint les gaz parfait.

Donc PV tend vers la limite

$$AT = RT$$

$$T = \left(\frac{1}{R}\right)A$$

$$PV = A + BP + CP^2$$

Avec

$A = RT$, $B = B(T)$ et $C = C(T)$

$$V = \frac{RT}{P} + B + CP \dots$$

II.4 Etats correspondants écarts résiduels et fugacité

II.4.1 Le potentiel Chimique

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j \neq i}}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_{j \neq i}}$$

La dérivée d'une grandeur énergétique par rapport à une quantité de matière avec les autres paramètres constante.

μ_i : Potentiel chimique d'un constituant i dans un système global réactionnel.

∂G : La dérivée de l'enthalpie libre de tout le système.

∂n_i : La dérivée par rapport à la quantité de la matière de constituant i .

Donc « i » est la variation de l'enthalpie libre quand on fait varier la quantité de matière de constitué « i » en générale tous le reste constant.

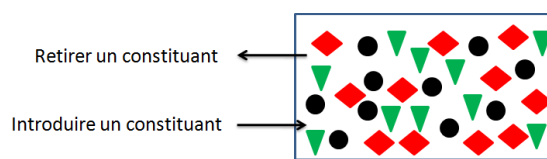


Figure II. 5 La variation de l'enthalpie libre.

Donc le potentiel chimique du constitué « i » c'est le coût en énergie libre G ou la variation qui va subir l'énergie libre lorsque j'introduire une quantité de constitué « i ».

Ou donc le coût énergétique d'introduction d'une mole du constitué « i »

Si le potentiel chimique « μ_i » est élevé il est difficile d'introduire « i ».

Si le potentiel chimique « μ_i » est très faible il est facile d'introduire « i ».

II.4.2 La Fugacité

II.4.2.1 Fugacité et coefficient de fugacité d'un corps pur

Soit les équations des gaz réel :

Equation de van der Waals

$$\left(P + \frac{a^2}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Et de viriel

$$PV = RT \left(1 - \frac{b}{V}\right) + \frac{c}{V^2} + \dots$$

Donc il est noté qu'il est très difficile d'appliquer ces équations par ce qu'à chaque fois il nous faut déterminer les coefficients propres pour chaque gaz et qui ne sont pas généralisés pour tous les gaz.

Pour cette raison, LEWIS a introduit en 1901 une nouvelle fonction appelée Fugacité (f) pour les gaz réels et qui représente une certaine fonction de la pression.

$f = \phi(P)$, analogue aux gaz parfait

Gaz parfait	Gaz réel
$PV = nRT$	$fV = RT$
$G(P) = G^\circ + nRT \ln P$	$G(P) = G^\circ + nRT \ln f$
$\mu = \mu^\circ + RT \ln P$	$\mu = \mu^\circ + RT \ln f$

$$\mu - \mu_{GP} = RT \ln \frac{f}{P}$$

Le rapport f/P est le coefficient de fugacité ϕ ou $\gamma = \frac{f}{P}$ du gaz réel.

II.4.2.2 Coefficient d'activité γ_i ; a_i

Le coefficient d'activité est une mesure des interactions existant entre les particules dans une phase homogène. Il est égal à 1 pour un système pour lequel les interactions entre particules sont considérées comme étant nuls. Dans le cas des systèmes réels, les interactions entre particules deviennent importantes et γ_i ; a_i prend des valeurs généralement compris entre 0 et 1 ; $0 < \gamma_i < 1$.

L'expression du potentiel chimique « μ » n'est applicable qu'à un système homogène gazeux.

L'expression générale :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i$$

Avec

$$a_i = \gamma_i \frac{x_i}{x_{ref}}$$

Pour les gaz l'activité a_i définie par f_i/P_0 .

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln \frac{f_i}{P_0}$$

II.4.3 Expansion des gaz réel

II.4.3.1 Détente des gaz réel

La détente est une transformation au cours de laquelle on impose une diminution de pression.

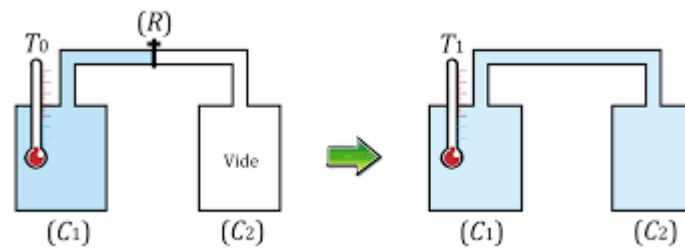


Figure II. 6 Expérience de Joule.

Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz se détend pour occuper le volume total, parois sont rigides et calorifugées pas d'échange d'énergie ni chaleur $Q=0$, ni travail $W=0$ et $dU=0$, donc la détente se déroule à l'énergie interne constante.

Donc

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Et

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V}$$

L'application de l'équation de Van der Waals :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V^2} < 0$$

Cela implique que lorsque V augmente la température T diminue.

Dans une telle détente, les gaz se refroidissent ; ce qui est équivalent à dire que la température T du gaz diminue lorsque son volume augmente.

II.5 Propriétés thermodynamique des états condensés

II.5.1 Introduction aux solutions

Les mélanges homogènes sont généralement appelés solutions, sauf pour les gaz où ce terme est peu utilisé. Sauf indication contraire les solutions étudiées sont des solutions liquides. L'étude thermodynamique des solutions présente des analogies avec celle des gaz (Tableau ci-dessous). Dans les deux cas il existe un modèle de référence "parfait" ou "idéal" dont les états réels s'écartent plus ou moins. Les écarts sont caractérisés par des variables d'écart. Ainsi les coefficients de fugacité des gaz réels sont remplacés chez les solutions par les coefficients d'activité. Les propriétés des états réels sont représentées par des modèles (équations d'état, modèles de solution) qui dépendent d'un ou de plusieurs paramètres.

	Gaz réel	Solution
Modèle de référence	Gaz parfait	Solution idéale
Variable d'écart	Coefficient de fugacité	Coefficient d'activité
Exemples de modélisations des états réels	Équations du viriel Équations de Van der Waals	Solution régulière Solution associée

Solutions gazeuses : Les gaz sont toujours miscibles entre eux et quelque soit leurs nature, ils forment une phase homogène.

Solutions liquides : Un liquide peut contenir en solution un gaz, boisson gazeuse contenant du dioxyde de carbone.

Un liquide : café au lait

Un solide : eau de mer contenant des sels minéraux.

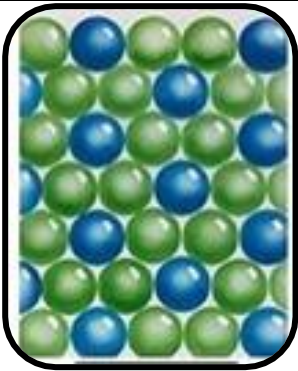
Solutions solides : Un certain nombre d'alliage métallique de fait des propriétés voisines qui caractérisent leurs constituants fortement des mélanges parfaitement homogènes Cu-Ag.

III Chapitre III Equilibre de phase d'une substance pure

Chaque corps pur peut exister, au moins, sous trois formes: Phase solide, phase liquide et phase vapeur. Il faut aussi mentionner l'existence de variétés allotropiques ou polymorphiques d'un même corps. A part H_2 et He ce résultat est en bon accord avec l'expérience.

Une substance pure: une substance pure est une substance dont la composition chimique est homogène et stable : H_2O , N_2 , He , CO . Et aussi constituée de différentes espèces chimiques air (N_2 , O_2).

Tableau III. 1 Représentation des phases d'une substance pure.

Etat solide	Etat liquide	Etat gazeux
		
Réseau cristallin Liaison forte ionique covalente et métallique ou faible Van der Waals et hydrogène propre à leur nature	Si on chauffe la substance les particules vibrent d'avantage les liens du réseau se rompent la substance à l'état liquide	Si on poursuit le chauffage jusqu'au moment où elles se séparent.

III.1 Relations générales d'équilibre (Clapeyron Clapeyron-Clausius)

III.1.1 Liquide comprimé et liquide saturé

Exemple : $H_2O \rightarrow 20^\circ C$ et 1atm 101,325 KPa l'eau se présente sous forme liquide (liquide comprimé) à liquide sous refroidi pour indiquer que l'eau n'est pas sur le point de s'évaporer

à mesure que la chaleur augmente 100°C l'eau est toujours liquide, un liquide sur le point de se transformer en vapeur liquide saturé.

III.1.2 Vapeur saturée et vapeur surchauffée

Une vapeur sur le point de se condenser est appelée (vapeur saturée) saturée d'énergie. Une substance qui se trouve entre les états 2 et 4 liquide-vapeur $\rightarrow$ mélange liquide-vapeur saturé. Une vapeur qui n'est pas sur le point de se condenser est appelée vapeur non saturée (surchauffée), exemple : Air ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) à l'air ambiant fortement surchauffée. Evaluation isobare à pression constante $P = \text{Cte}$ changement de phase liquide-vapeur, Etat 1 $\rightarrow$ 5.

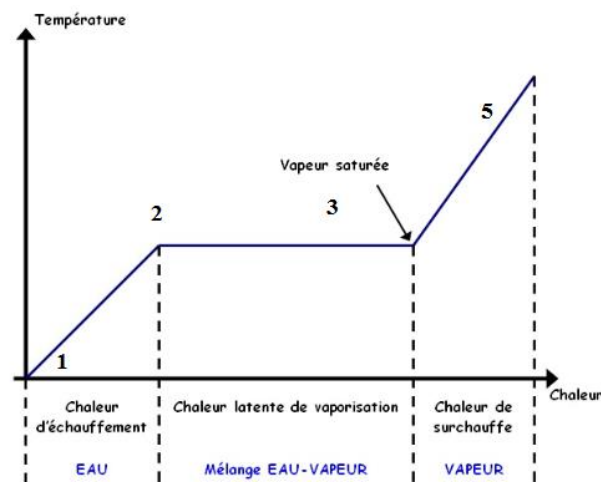


Figure III. 1 Evaluation isobare à pression constante.

III.1.3 La température et la pression de saturation

La température de saturation T_{Sat} est la température à laquelle se produit l'évaporation pour une pression donnée. Exemple : $P = 101.325 \text{ KPa}$; $T_{\text{Sat}} = 99.97^{\circ}\text{C}$.

La pression de saturation P_{Sat} désigne la pression à laquelle se produit la vaporisation pour une température donnée. Exemple : $T = 99.97^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{Sat}} = 101.325 \text{ KPa}$.

Fondre un solide ou évaporer un liquide demande beaucoup de chaleur, cette quantité de chaleur absorbée ou dégagée durant un changement de phase est la chaleur latente.

La quantité de chaleur absorbée par une substance pendant sa fusion est la chaleur latente de fusion. Une substance au cours de sa vaporisation donne une chaleur latente de vaporisation.

➤ Chaleur latente de fusion L_{fusion} : Solide $\rightarrow$ Liquide

- Chaleur latente de vaporisation $L_{Vaporisation}$: Liquide $\rightarrow$ Gaz
- Chaleur latente de fusion $L_{Sublimation}$: Solide $\rightarrow$ Gaz

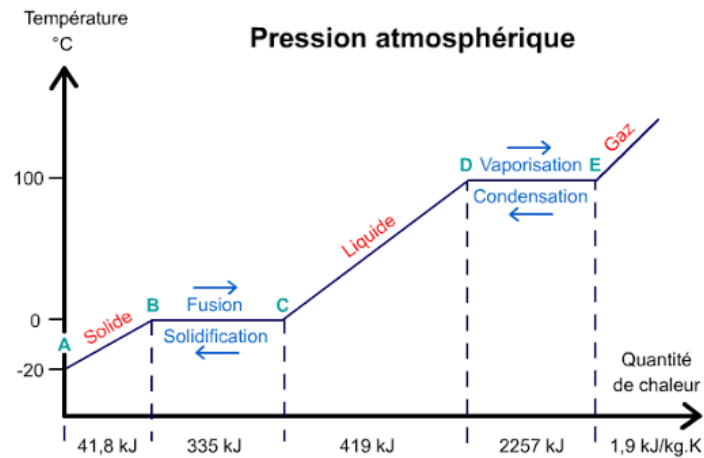


Figure III. 2 Evaluation isobare à pression constante et les différentes phases.

Correspond au nombre de paramètre intensifs indépendants définissent l'état du système,
Formule générale est : $\nu = C + 2 - \emptyset$

$\emptyset$: Nombre de phase dans le système.

C : Nombre de constituants.

Pour les équilibres :

$$\nu = N - R + 1 - \emptyset$$

$$\nu = N - R + 2 - \emptyset$$

N : Le nombre de composant.

$R = 2$: La réaction en phase gazeuse.

$R = 1$: La réaction est mélange de phase.

+1 ou +2 : Nombre de mole du gaz (Produits)- Nombre de mole du gaz (Réactifs) = 1

Utilisant la formule suivante :

$$\nu = N - R + 1 - \emptyset$$

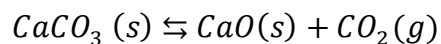
Nombre de mole du gaz (Produits)- Nombre de mole du gaz (Réactifs) $\neq 1$

Utilisant la formule suivante :

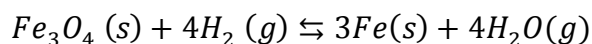
$$\nu = N - R + 2 - \emptyset$$

Exemple d'application :

Calculer la variance des systèmes suivants :



$\nu = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$: C'est un système monovariant.



$\nu = 4 - 1 + 1 - 3 = 1$: C'est un système monovariant.

On a aussi :

$\nu = 0$: Invariant

$\nu = 2$: Divariant

$\nu = 3$: Trivariant

III.1.4 Equilibre de phases du corps pur – Diagrammes Unaires

Le diagramme unaire est l'étude des états d'équilibre d'un système formé par un corps pur.

III.1.4.1 Equation de Clapeyron

Le corps pur a un état physique Solide, Liquide ou Gaz.

Le solide → exister sous plusieurs formes allotropiques différents, exemple : Carbone graphite et le diamant. Chaque état est caractérisé par son potentiel chimique.

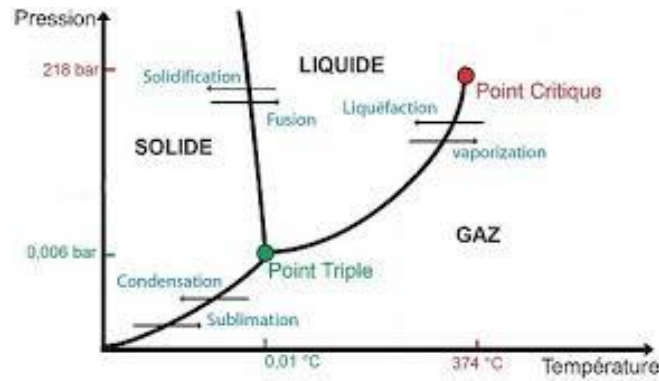


Figure III. 3 Diagramme unaire.

La forme la plus stable est celle qui a le potentiel chimique le plus faible. Le passage d'une forme allotropique à l'autre est changement d'état. On a donc une relation entre les variables intensives pression P et température T , on obtient un diagramme en (Fourche).

Au point triple t , il y a un équilibre entre les trois phases (S, L et V) c'est un invariant du système.

Soit un système dans deux états d'équilibre différents :

$$G = H - TS$$

$$\text{Etat 1 : } dG_1 = V_1 dP - S_1 dT$$

$$\text{Etat 2 : } dG_2 = V_2 dP - S_2 dT$$

$$\text{A l'équilibre } \Delta G = 0 \rightarrow dG_2 - dG_1 = 0$$

$$V_2 dP - S_2 dT = V_1 dP - S_1 dT$$

A l'équilibre la même température T et même pression P :

$$(V_2 - V_1) dP = (S_2 - S_1) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dS}{dV}$$

A pression constante $P = \text{cst}$

$$dS = \frac{dV}{dT}$$

Avec

$$dH = VdP - TdS$$

D'où la loi de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

III.1.4.2 Tension de vapeur

La tension de vapeur d'un corps pur à l'état liquide ou solide est la pression de la vapeur provenant respectivement de l'ébullition ou de la sublimation de ce corps pur.

III.1.5 Equilibre entre phases condensées et la vapeur

$S \rightleftharpoons V$ et $L \rightleftharpoons V$

La tension de vapeur d'un liquide ou d'un solide augmente lorsque la température T augmente.

$S \rightleftharpoons V$ et $L \rightleftharpoons V$, $P=f(T^\circ)$ est croissante, on peut vérifier ça par l'équation de Clapeyron.

Pour l'équilibre $S \rightleftharpoons V$ est une sublimation ;

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{T\Delta V_{sub}} = \frac{\Delta H_{sub}}{T(V_g - V_s)}$$

$\Delta H_{sub} > 0$ Pour vaincre les forces de Van der Waals $V_g \gg V_s$.

$\Delta V > 0$ et $T > 0$ donc $\frac{dP}{dT} > 0$ et la courbe $P=f(T)$ est croissante.

III.1.6 Equilibre entre deux phases condensées

$S \rightleftharpoons L$ (Une fusion)

C'est un phénomène qui se fait avec dilatation en général et parfois avec contraction (Cas de l'eau).

➤ 1^{er} cas : Fusion avec dilatation :

Le liquide occupera un volume plus grand que le solide de départ, la courbe $P=f(T)$ est Croissante.

$P \nearrow \rightarrow V \searrow$ et $L \rightarrow S$

$$P \searrow \rightarrow V \nearrow \text{ et } S \rightarrow L$$

$$T \nearrow \rightarrow V \nearrow \text{ et } S \rightarrow L$$

$$T \searrow \rightarrow V \searrow \text{ et } L \rightarrow S$$

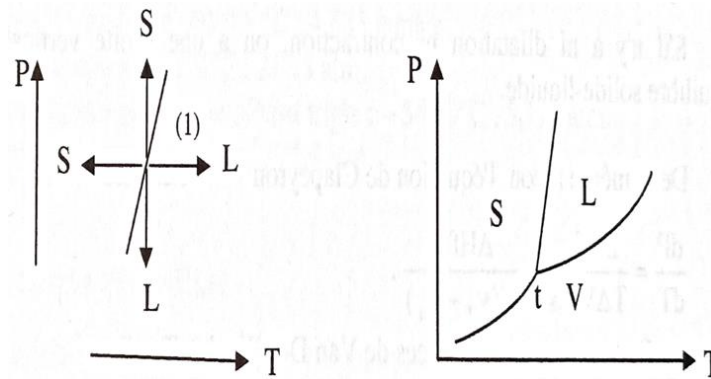


Figure III. 4 La croissement de la courbe $P=f(T)$ et digramme unaire.

➤ 2^{ème} cas : Fusion avec contraction :

Le liquide occupera un volume plus petit que le solide de départ, la courbe $P=f(T)$ est décroissante.

$$P \nearrow \rightarrow V \searrow \text{ et } S \rightarrow L$$

$$P \searrow \rightarrow V \nearrow \text{ et } L \rightarrow S$$

$$T \nearrow \rightarrow V \searrow \text{ et } S \rightarrow L$$

$$T \searrow \rightarrow V \nearrow \text{ et } L \rightarrow S$$

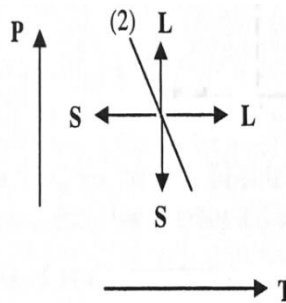


Figure III. 5 La décroissement de la courbe $P=f(T)$.

III.1.7 Formule de Clausius-Clapeyron

Est une formule simplifiée de la formule de Clapeyron permettant son intégration dans le cas $L \rightleftharpoons V$.

$$\frac{d \ln P_{sat}}{d 1/T} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R}$$

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{P_{sat} \Delta H_{vap}}{RT^2}$$

III.1.8 Activité chimique et coefficient d'activité

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) = RT \ln a_i$$

Avec :

$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}$: Fugacité dans les conditions standards.

➤ Pour les gaz (a_i) :

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{f_i}{P_0} \right)$$

D'où

$$f_i = \chi_i \frac{P_i}{P_0}$$

➤ Pour les solutions :

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{\chi_i C_i}{C_0} \right)$$

III.1.9 Point critique

Le point critique est un point particulier de l'équilibre liquide-vapeur

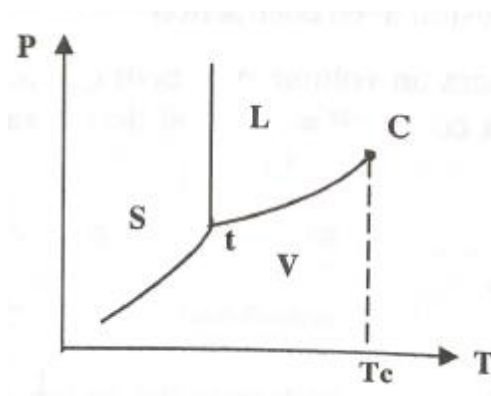


Figure III. 6 Représentation du point critique dans un diagramme unaire.

Sur la courbe t_c , le liquide est en équilibre avec la vapeur. On a donc deux phases distinctes. Au dessus de la température T_c , le liquide et la vapeur sont deux fluides non différenciables. Le ménisque entre les deux phases disparaît. C'est l'état supercritique ou hypercritique.

Au point C, on a 3 phases (L, V et fluide hypercritique), ainsi la variance est nulle ($v = 3 - 3 = 0$).

Exemple :

Eau : Point triple : $0,0099^\circ\text{C}$; 4,585 mmHg.

Point critique : 374°C ; 217,5 atm.

Anhydride carbonique : Point triple : $-56,60^\circ\text{C}$; 5,112 atm.

Point critique : $31,01^\circ\text{C}$; 72,9 atm.

III.1.10 Allotropie cristalline

L'allotropie cristalline ou le polymorphisme correspond à la possibilité pour un corps pur d'exister sous deux ou plusieurs formes solides différentes.

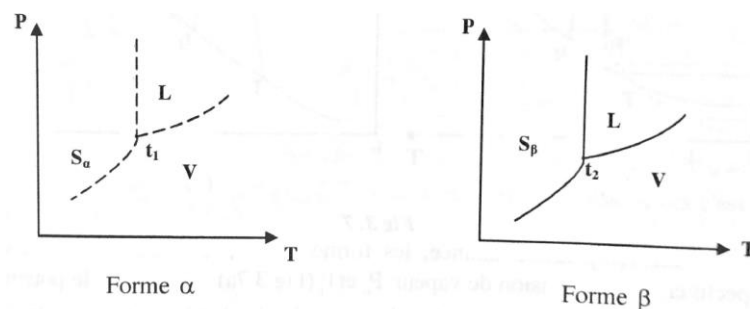


Figure III. 7 Diagrammes unaire des deux formes cristallines d'un corps pur.

On a donc superposition partielle de deux diagrammes. Soit α et β les deux formes cristallines d'un corps pur, on a les deux diagrammes suivants :

En fait, les phases liquides et vapeur dans les deux diagrammes sont identiques, donc les courbes d'ébullition sont confondues.

Alors, deux possibilités se présentent :

- Les courbes de sublimation se coupent.
- Les courbes de sublimation ne se coupent pas.

III.1.11 Enantiotropie

Les courbes de sublimation se coupent au point T

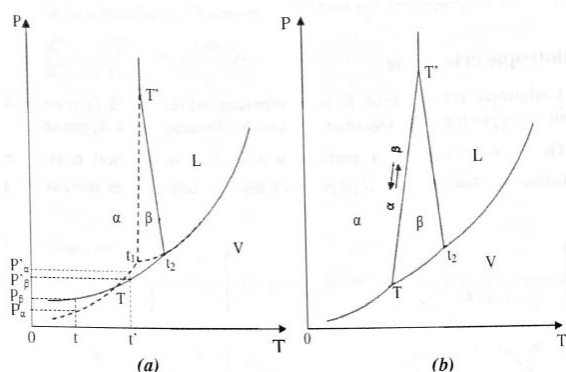


Figure III. 8 Diagrammes d'un corps enantiotropie.

A une température donnée, les formes α et β peuvent exister et on respectivement une tension de vapeur P_α et P_β .

Celle qui a le potentiel chimique le plus faible ou la tension de vapeur la plus faible est la forme la plu stable (en rappelant que $\mu = \mu_0 + RT \ln P$).

A la température t , $P_\alpha < P_\beta$, la forme α est la plus stable.

A la température t' , $P_\beta < P_\alpha$, la forme β est la plus stable.

Ainsi, on obtient le diagramme final sur La Figure III.8.

Sur TT' on a: $\alpha \rightleftharpoons \beta$ dans les deux sens d'où le non d'énantiotropie.

Ailleurs, on a : forme métastable $\rightarrow$ forme stable.

Il y a trois points triples stables : $T (\alpha, \beta, V)$, $T' (\alpha, \beta, L)$ et $t_2 (\beta, L, V)$ Exemple:

Soufre α (orthorhombique) $\rightleftharpoons$ Soufre β (monoclinique)

III.1.12 Monotropie

Les courbes de sublimation ne se coupent pas.

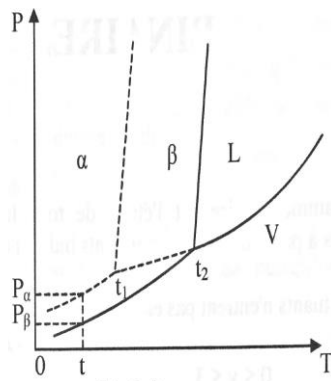


Figure III. 9 Diagramme unaire d'un corps monotropie.

A une température t donnée, on a $P_\beta < P_\alpha$. Donc α est métastable quelque soit la température t . Et on a toujours $\alpha \rightarrow \beta$ dans un seul sens. Alors c'est une monotropie

Il y a deux points triples : $t_2(\beta, L, V)$ stable et $t_1(\alpha, L, V)$ métastable. Exemple :

Phosphore blanc (métastable) $\rightarrow$ Phosphore rouge (stable).

III.2 Equilibre stables et instables et transition de phase

III.2.1 Transformation isobares

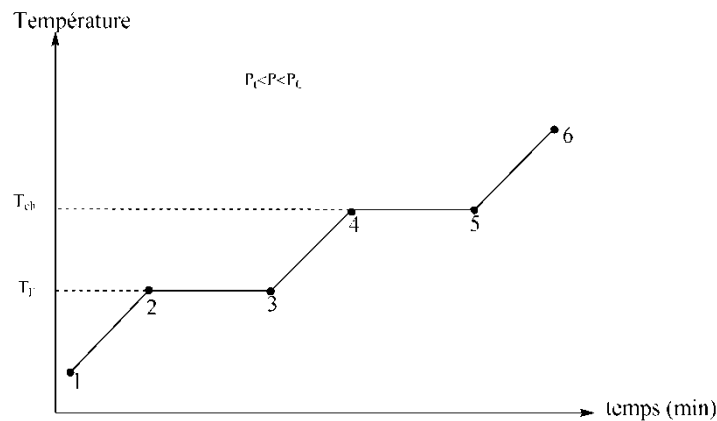


Figure III. 10 Diagramme générale d'une transformation isobare.

1-2 : Chauffage du solide A.

Au point 2 : Apparition de la première goutte du liquide.

2-3 : Fusion

Au point 3 : Disparition du dernier cristal.

3-4 : Chauffage du liquide.

Au point 4 : Apparition de la première bulle de vapeur

4-5 : Vaporisation.

Au point 5 : Disparition de la dernière goutte du liquide

5-6 : Chauffage de la vapeur.

III.2.2 Transformation isothermes

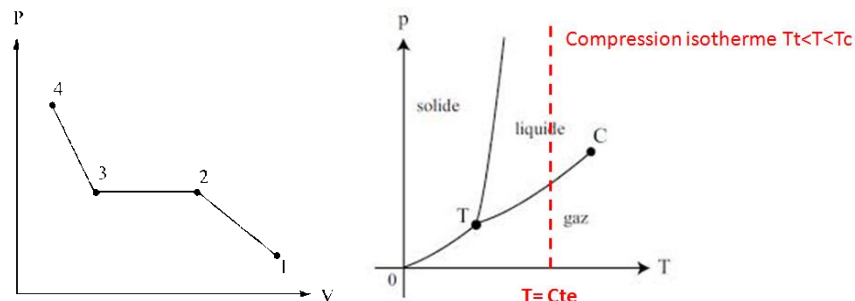


Figure II.11 Courbe d'analyse thermique isotherme d'un corps pur.

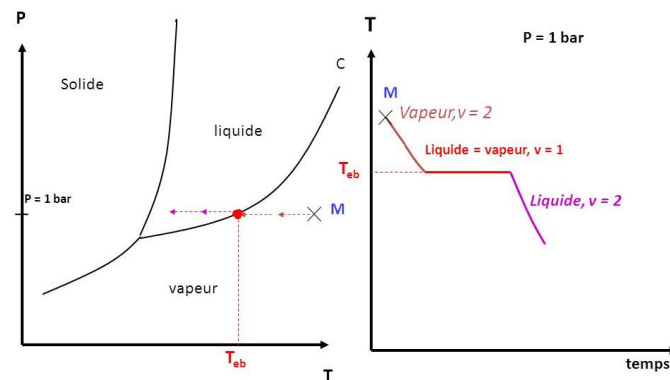


Figure III.12 Courbe d'analyse thermique isobare d'un corps pur.

1-2 : Compression isotherme du gaz.

Au point 2 : Apparition de la première goutte du liquide.

2-3 : Palier de liquéfaction transformation $V \rightarrow L$

Au point 3 : Dernière goutte du liquide.

3-4 : Compression isotherme du liquide.

En répétant l'expérience précédente pour plusieurs températures toutes comprises entre T_t et T_c , on obtient le diagramme (P, V) appelé diagramme de Clapeyron.

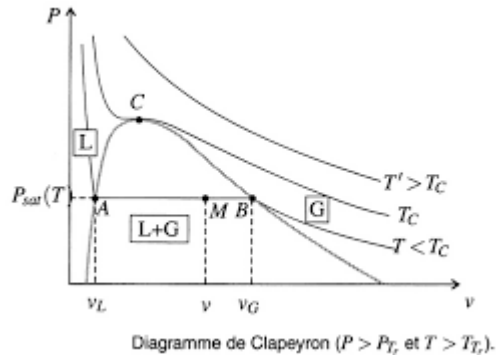


Figure II.13 Diagramme de Clapeyron.

III.2.3 Diagramme des systèmes binaires

Le but est de proposer un diagramme permettant de déduire la composition d'un mélange binaire en équilibre en fonction des contraintes imposées (T, P).

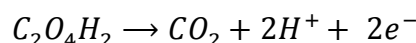
On appelle mélange binaire un mélange de deux corps purs, qui nous noterons par la A et B, supposés non réactifs entre eux.

Rappels de quelque définition

- Une solution est une phase homogène peuvent contenir plusieurs constituants. On distingue le solvant (Composé en excès) et le /ou les solutés composé en défaut ; ces composés peuvent être solide, liquide ou gaz.

Une solution de NaCl à 5% : 5g NaCl et 100g H₂O totale 105g ou 5g NaCl et 95g H₂O (100g de solution).

- Molarité est le nombre de moles de soluté rapporté au nombre de litre de la solution 1 mole de NaCl/litre soit 58.8g de NaCl par litre de solution.
- Normalité est le nombre d'équivalent-grammes par litre de solution, il est liée a un type de réaction Oxydoréduction ; Acide-Base



$1M \rightarrow 2N$

Fraction molaire : $\chi_i = \frac{n_i}{n_T}$ avec $\chi_1 + \chi_2 + \dots = 1$

Pression partielle :

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT$$

Et

$$P_B V = n_B RT$$

$$P_B = \frac{n_B}{V} RT$$

$$\frac{P_A}{P} = \frac{n_A}{n} = \chi_A$$

Avec :

$$P_A = P \chi_A \quad \text{et} \quad P_B = P \chi_B$$

$$P_A + P_B + \dots = P$$

III.3 Equilibres liquide-vapeur, liquide-solide et solide-vapeur

III.3.1 Diagramme binaire Liquide-Vapeur

Equilibre $L \rightleftharpoons V$ cas des solutions idéales :

La solution liquide est homogène, la miscibilité des constituants est totale.

Diagramme (P, χ_B) pression- composition à température T constante.

La solution appliqué la loi des gaz parfaits.

$$PV = nRT$$

Et

$$P_A = P_A^\circ \chi_A^L$$

P_A° : Tension de vapeur.

$$P = P_A + P_B$$

$$P_A = P_A^\circ \chi_A^L$$

$$P_B = P_B^\circ \chi_B^L$$

Avec

$$\chi_A^L + \chi_B^L = 1$$

On a :

$$P_A = P_A^\circ \chi_A^L = P_A^\circ (1 - \chi_B^L)$$

Et

$$P_B = P_B^\circ \chi_B^L = P_B^\circ (1 - \chi_A^L)$$

$$P = P_A + P_B = P_A^\circ \chi_A^L + P_B^\circ (1 - \chi_A^L) = P_B^\circ + (P_A^\circ - P_B^\circ) \chi_A^L$$

$$P = P_A + P_B = P_A^\circ + (P_B^\circ - P_A^\circ) \chi_B^L$$

$$P = P_A^\circ + (P_B^\circ - P_A^\circ) \chi_B^L$$

La relation est sous forme d'une droite : $y = b + ax$

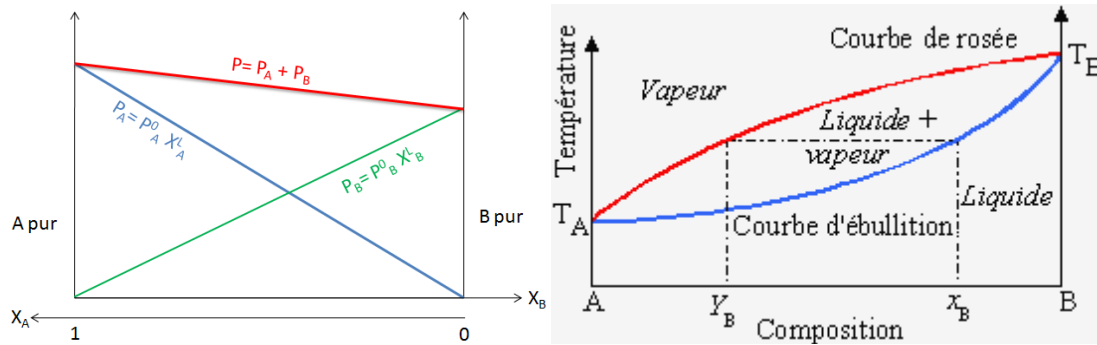


Figure III. 14 Diagramme binaire Liquide-Vapeur.

III.3.2 Construction par analyse thermique

Le but est de déterminer la forme du diagramme isobare d'équilibre à partir de l'expérience. Il suffit de réaliser l'échauffement isobare d'un mélange liquide (de composition fixée et connue) et de suivre sa température au cours du temps : courbe d'analyse thermique. A la différence d'un corps pur où l'on observe un palier de vaporisation (température d'ébullition fixée à pression fixée), on observe désormais toujours une rupture de pente mais un segment oblique puisque le système diphasique est divariant et qu'il lui reste un degré de liberté à pression fixée. Grâce à un chauffage régulier, le liquide s'échauffe et au point N apparaît la première bulle de vapeur : on note T_N pour la composition étudiée, qui appartient donc à la courbe dite d'ébullition. La vaporisation étant endothermique, le chauffage sert désormais simultanément au changement d'état et à l'échauffement du système : la pente diminue.

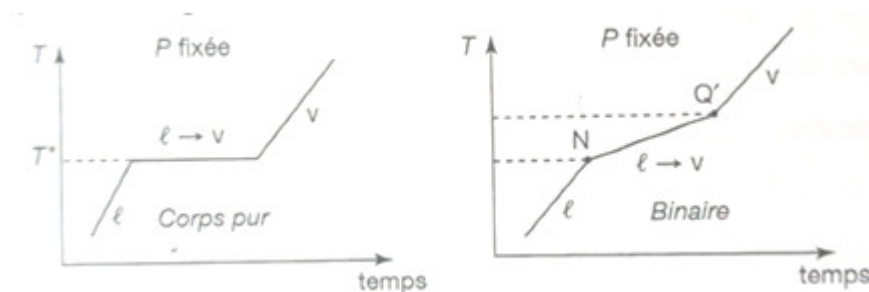


Figure III.15 Un digramme isobare d'équilibre entre deux phases d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyses thermiques.

En Q' disparaît la dernière goutte de liquide. Remarquons que si nous étions partis d'un même mélange initialement vapeur et que nous avons réalisé un refroidissement isobare, Q'aurait correspondu à l'apparition de la première goutte de liquide. On note $T_{Q'}$ pour la composition étudiée, qui appartient donc à la courbe dite de rosée.

En recommençant l'expérience à la même pression mais avec des mélanges de composition différente, on obtient ainsi point par point un diagramme isobare, représenté en figure 10. Cette forme en fuseau étroit correspond à un cas Idéal où A1 et A2 sont parfaitement miscibles et ont des structures voisines. La phase liquide correspond bien entendu aux plus basses températures. Les mélanges usuels présenteront des écarts par rapport à cette forme de fuseau.

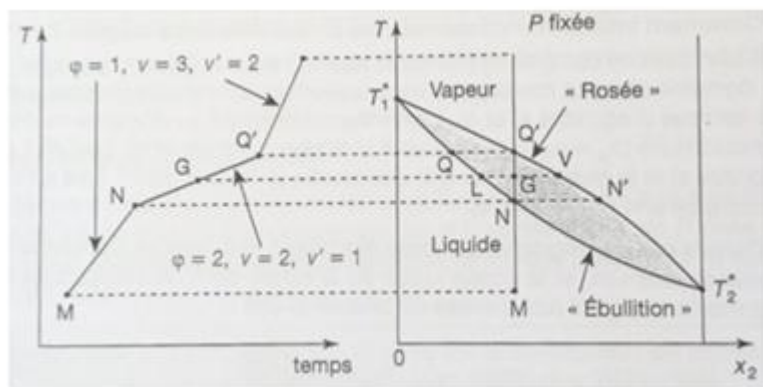


Figure III.16 Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique en indiquant le nombre de degrés de liberté du système sur chaque partie de la courbe.

III.3.3 Distillation

III.3.3.1 Distillation simple

Soit le binaire liquide présenté (Figure III.9) par le point $M(x_2, T_0)$. Par chauffage, le point représentatif va décrire la verticale x_2M jusqu'au point L. A ce moment, le liquide va entrer en ébullition et la phase vapeur en équilibre avec le liquide aura la composition du point V.

On constate sur le graphe que la vapeur s'est appauvrie en A₂, donc enrichie en A₁: la vapeur est plus riche en constituant le plus volatil ($T^*_1 > T^*_2$).

La condensation de la vapeur, à l'aide d'un réfrigérant, donne donc un distillat D qui s'est enrichie en A₁ (constituant le plus volatil) par rapport au liquide initial. On réalise une distillation simple: cette opération d'analyse immédiate ne permet pas de séparer les corps purs d'un mélange.

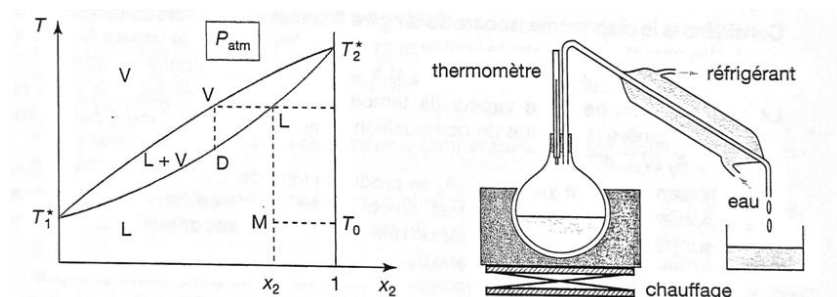


Figure III.17 Interprétation d'une distillation simple à l'aide des diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur.

III.3.3.2 Distillation fractionnée

La distillation fractionnée est une méthode de séparation des constituants d'un mélange homogène liquide par changement d'état liquide-vapeur

III.3.3.3 Procédé en laboratoire

On utilise une colonne à distiller favorisant les équilibres successifs liquide-vapeur, surmontant un ballon de chauffe. Il s'établit un gradient de température et un double flux de matière au niveau de chaque point: condensation avec rechute de liquide, et ascension d'une vapeur toujours plus riche en composé le plus volatil.

Considérons le diagramme isobare de la Figure III.9 et un mélange initialement liquide en M. Par chauffage isobare, le liquide entre en ébullition en L₁, la vapeur (V₁) étant plus riche en composé le plus volatil A₂ et s'élevant dans la colonne à distiller.

La condensation de cette vapeur (la température diminue en montant dans la colonne) régénère un liquide de composition L₂ et une vapeur toujours plus riche en volatil A₂ (V₂), ect.

L'enrichissement de la vapeur en A₂ se produit le long de la colonne, et si sa hauteur et son efficacité sont suffisantes on obtient en tête de colonne A₂ sous forme de vapeur pure que l'on évacue par un réfrigérant: le distillat obtenu est A₂ liquide pur (T₂* indiquée par thermomètre).

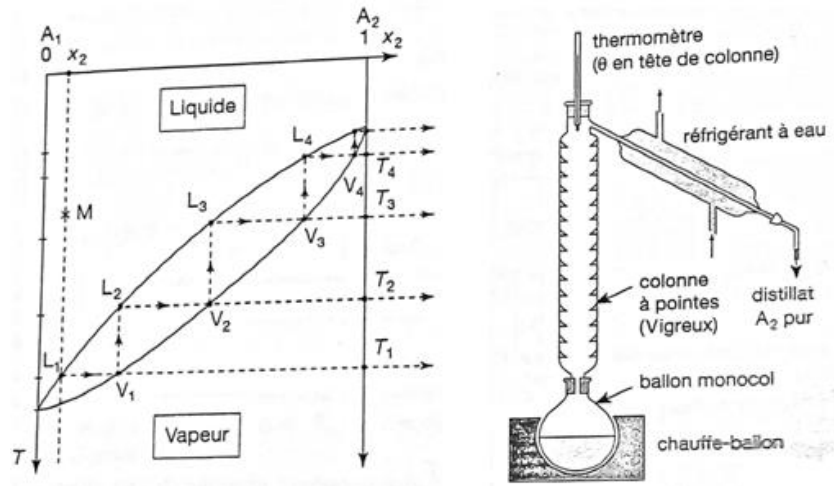


Figure III.18 Les colonnes à distiller du laboratoire ont soit des pointes (colonne vigreux), soit un garnissage en billes ou tortillons de verre.

III.3.3.4 Procédé en industrie

On utilise une colonne (tour cylindrique) plateaux surmontant une chaudière. Au niveau de chaque plateau, un système de trop-plein fait refluer le liquide au plateau inférieur, tandis que la vapeur s'élève vers le plateau supérieur et donne lieu à un nouvel équilibre liquide-vapeur (cloche de barbotage).

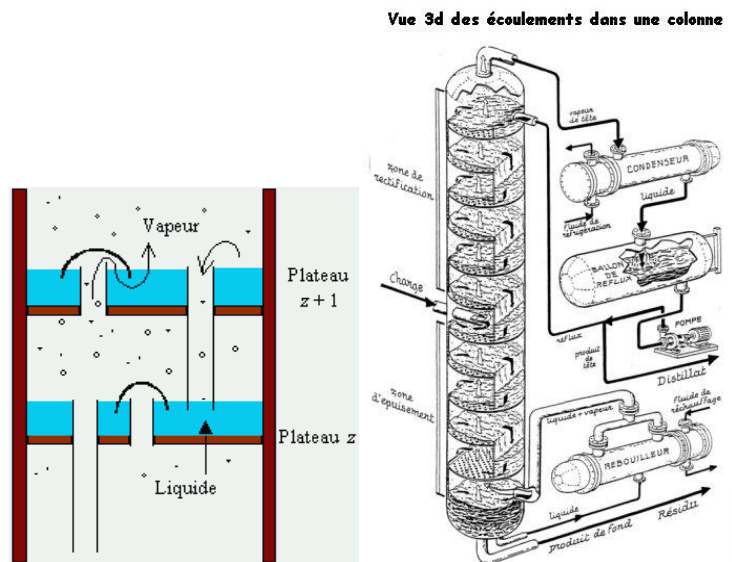


Figure III.19 Représentation d'une colonne à distillation industriel.

III.3.4 Interférence des diagrammes liquide-vapeur et liquide-liquide

Trois cas sont à distinguer:

Premier cas:

Les deux liquides des deux constituants ne sont pas miscibles en toutes proportions, toute fois la vapeur apparaît, quelque soit la composition du mélange, à une température supérieure à celle du point critique.

Exemple :

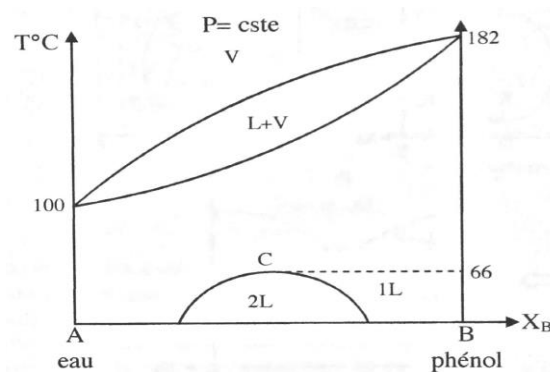


Figure III.20 Diagramme eau-phénol.

Les interactions de type A-B sont faibles entraînant une démixtion.

La solution étant idéale, on n'a pas d'azéotrope.

On distingue quatre domaines :

- Le domaine d'existence de la phase vapeur ($\nu = 2$).
- Le domaine d'existence d'une phase liquide ($\nu = 2$).
- Un domaine biphasé liquide + vapeur ($\nu = 1$).

A pression constante, les variations des températures d'ébullition et de condensation du mélange en fonction de la composition constituent respectivement les courbes d'ébullition et de rosée.

- Un domaine biphasé liquide + liquide ($\nu = 1$).

A pression constante et à l'échauffement, dans le domaine (2L), la variation de la température de disparition des deux phases liquides en fonction de la composition constitue les courbes de solubilité concourantes au point critique C.

Deuxième cas :

Les liquides des deux constituants ne sont pas miscibles en toutes proportions et il y a ébullition avant que le point critique ne soit atteint.

C'est ainsi, le cas de l'interférence entre le diagramme L-L et le diagramme L-V (azéotrope à minimum par exemple) Figure III. 21.

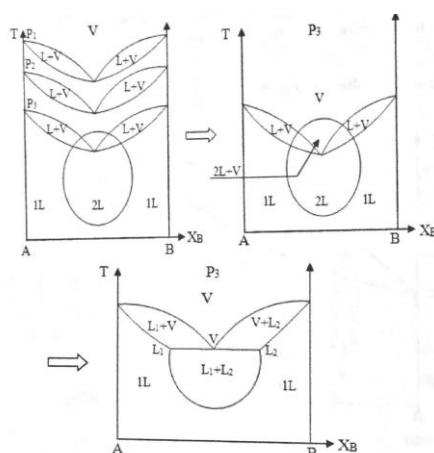


Figure III.21 Diagramme des deux constituants non miscibles.

Si on abaisse la pression ($P_1 > P_2 > P_3$) la courbe de démixtion ne se déplace pas et la courbe L-V va se déplacer vers le bas jusqu'à l'interférence des deux diagrammes (à P_3).

Pour que ça soit conforme à la loi des phases, le domaine $2L+V$ se réduit à un segment de droite horizontal $L_1 \ V \ L_2$ pour lequel la température est constante, la pression est constante et la variance est nulle ($\nu = 2 + 1 - 3 = 0$). La température est déterminée. C'est un invariant. Les compositions des deux phases liquides et celle de la phase vapeur sont données respectivement par les points L_1 , L_2 et V .

Troisième cas :

Les liquides des deux constituants sont totalement insolubles l'un dans l'autre. C'est la forme limite du diagramme lorsque la courbe de démixtion se rapproche des axes (Figure III.22).

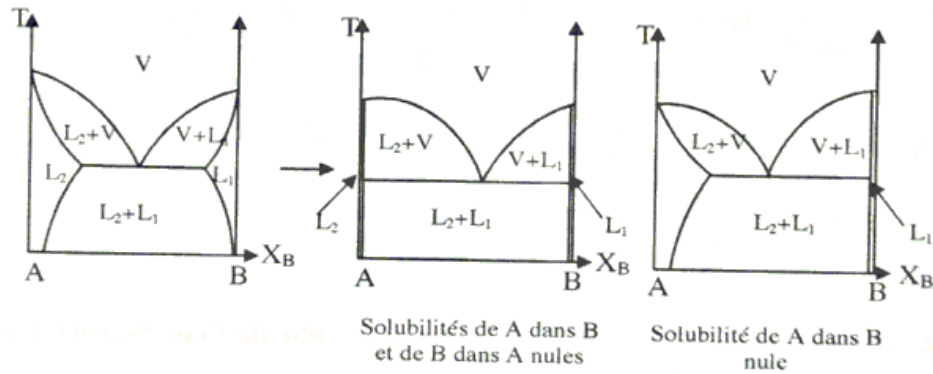


Figure III.22 Diagramme des deux constituants totalement insolubles l'un dans l'autre.

III.3.5 Construction du diagramme

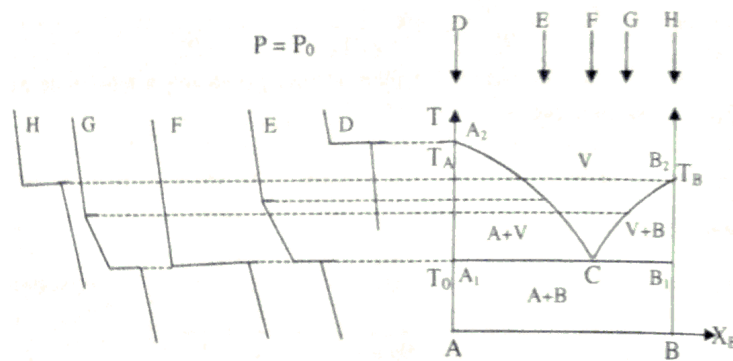


Figure III.23 La construction d'un diagramme binaire.

Le diagramme est tracé à partir des courbes de refroidissement pour différentes compositions (Figure III.23).

Les deux axes sont d'abscisses $X_A = 1$ (A pur) et $X_B = 1$ (B pur).

La température T_0 représente celle de l'ébullition commençante du mélange, sous la pression P_0 , et elle est indépendante de la composition du mélange liquide.

Le point C donne la composition de la phase vapeur obtenue

$$X_B^V = \frac{P_B^0}{P_A^0 + P_B^0}$$

Lorsqu'on porte le système à ébullition et aussi longtemps qu'il y a deux phases liquides.

Les points A_2 et B_2 donnent respectivement, les températures d'ébullition des corps purs A et B sous la pression P_0 . Les courbes A_1A_2 et B_2B_1 constituent les courbes d'ébullition. Les courbes A_2C et B_2C constituent les courbes de rosée.

En étudiant les courbes de refroidissement de quelques cas (précédemment représentés). On remarque que le mélange correspondant à la composition du point figuratif C (mélange F) se comporte comme un corps pur puisque le mélange boue à une température constante (T_0).

Une des applications de ce diagramme, c'est l'entraînement à la vapeur d'eau de certaines substances. Il permet la distillation de ces substances à une température inférieure à celle de leur décomposition (elles se décomposent avant la température d'ébullition), ce qui s'avère particulièrement précieux dans certains cas en chimie organique. En outre, les deux liquides étant immiscibles, il est très aisé, après décantation, de récupérer dans le distillat la fraction purifiée intéressante.

Il est très important d'évoquer l'analogie de tels diagrammes avec ceux des systèmes liquide-solide (avec la non miscibilité à l'état solide) qu'on va étudier.

III.3.6 Diagrammes des systèmes binaires liquide-solide

Les phases solides sont constituées par les solutions solides de A dans B et de B dans A (miscibilité partielle à l'état solide).

A pression fixe, la représentation la plus courante du diagramme binaire est encore celle de la variation de la température en fonction de la composition du constituant B ($T = f(X_B)$).

Le diagramme dans le cas de l'eutexie est représenté sur la figure (Figure III.24).

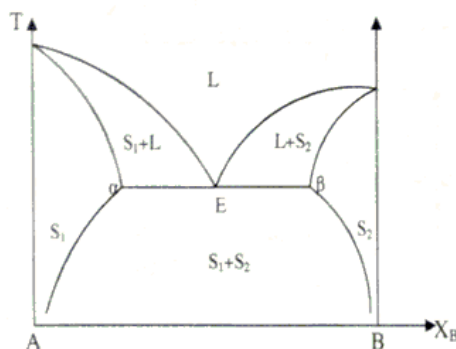


Figure III.24 Diagramme d'un système binaire L-S.

- Le point E est l'eutectique. Il est défini en température $T = T_E = \text{constante}$.
- Le système, en ce point, est constitué de trois phases L, S_1 , et S_2 .
- La composition de chacune des trois phases est connue.
- La phase liquide L a la même composition que l'eutectique E.
- La phase solide S_1 a la composition du point α .
- La phase solide S_2 a la composition du point β .

Le sous système constitué des deux phases solides a la même composition que la phase liquide (point E). Au point E, la variance est nulle ($v = 0$) et la composition du liquide est égale à celle du mélange solide

$$X_B^L = X_B^{S_1+S_2}$$

La proportion des deux phases solides est donnée par la règle des moments :

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{E\beta}{E\alpha}$$

IV Chapitre IV Equilibres Chimiques

IV.1 Affinité d'une réaction chimique

L'affinité chimique en thermodynamique est une fonction d'état permettant de prévoir le sens de l'évolution d'une réaction chimique.

Etant donnée une réaction chimique écrite sous la forme $\sum \nu_i M_i = 0$, soit n_i la quantité de M_i et μ_i son potentiel chimique. Pour une variation $d\xi$ de l'avancement ξ l'énergie chimique reçue est $dU_{ch} = \sum \mu_i dn_i$ avec $dn_i = \nu_i d\xi$ d'où;

$$dU_{ch} = \left(\sum \nu_i \mu_i \right) d\xi$$

Dans cette relation la somme entre parenthèses est le potentiel chimique de la réaction dont l'opposé est l'affinité chimique. Ainsi que la relation s'écrit;

$$dU_{ch} = -A d\xi \text{ avec } A = - \sum \nu_i \mu_i$$

IV.1.1 Relation de l'affinité avec l'enthalpie libre G

On définit l'affinité de la réaction par:

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{TP} = -\Delta G_R$$

La condition d'évolution d'une transformation chimique s'écrit :

$$A \cdot d\xi \geq 0$$

ξ : Avancement de la réaction.

IV.1.2 Evolution et équilibre d'un système chimique

La fonction entropie nous donne un critère d'évolution des systèmes isolés.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} > 0$$

Mais les systèmes chimiques sont rarement isolés, ils sont le plus souvent fermés, rappelons l'inégalité de Clausius appliquée à un système non isolé:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

Lorsque cette inégalité est respectée le système évolue de façon spontanée. Dans le cas contraire le système évolue avec l'assistance du milieu extérieur.

IV.1.3 Enthalpie libre

Considérons une réaction chimique effectuée à la température T et à la pression P constantes. Le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Soit Q_p la chaleur mise en jeu par le système. Donc à pression constante, la variation d'enthalpie du système est égale à la chaleur mise en jeu:

$$\Delta H_{sys} = Q_p$$

La condition d'évaluation d'une transformation chimique à température et pression constante est obtenue par application de deuxième principe.

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{ext} > 0$$

Comme la chaleur fournie par le système est reçue par le milieu extérieur et réciproquement, la variation d'entropie du milieu extérieur s'écrit:

$$dS_{ext} = \frac{dH_{ext}}{T} = -\frac{dH_{sys}}{T}$$

Bilan entropique:

$$dS_{tot} = dS_{sys} - \frac{dH_{sys}}{T} > 0$$

$$dH_{sys} - TdS_{sys} < 0$$

Soit

$$d(H_{sys} - TS_{sys}) < 0$$

En posant:

$$G = H - TS$$

On obtient une nouvelle fonction définissant une condition d'évolution spontanée.

$$dG_{\text{sys}} < 0$$

La fonction G est une fonction d'état énergétique appelée enthalpie libre du système ou fonction de Gibbs.

Pour une transformation finie effectuée à température et pression constante :

$$\Delta G_{(T,P)} = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Une réaction chimique évolue à température et pression constantes de manière à diminuer l'enthalpie libre du mélange réactionnel:

$$dG_{\text{sys}} < 0$$

L'équilibre est atteint lorsque $dS(\text{totale}) = 0$ (maximum d'entropie totale) et à ce moment $dG_{TP} = 0$ (minimum d'enthalpie libre).

IV.1.4 Différentielle de la fonction G

Etude d'un système fermé de composition chimique constante. L'enthalpie libre G , d'un système est définie par la relation:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

L'expression élémentaire de l'enthalpie libre est:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Les principes de la thermodynamique permettent d'écrire :

$$dU = TdS - PdV$$

Par conséquent pour un processus réversible à l'équilibre

$$dG = VdP - SdT$$

La fonction G dépend donc de deux variables: P et T

Cette relation montre que la variation infinitésimale de l'enthalpie libre d'un système de volume V et d'entropie S dépend des variations des deux paramètres intensifs T et P qui caractérisent l'état du système dont la composition reste constante.

dG est une différentielle totale exacte qui s'écrit:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

Par identification:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Et

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

IV.1.5 Variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression (d'un corps pur)

La dérivée de G par rapport à P s'écrit dans le cas d'une mole :

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_T = V_i$$

IV.1.6 Application pour un gaz parfait

$$V_i = \frac{RT}{P} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_T$$

Pour une transformation isotherme d'un gaz parfait, nous obtenons donc :

$$dG = RT \frac{dP}{P}$$

Intégrons entre la pression de référence P° et la pression P .

$$\int_{P^\circ}^P dG = RT \int_{P^\circ}^P \frac{dP}{P}$$

Pour un gaz parfait, l'enthalpie libre molaire à toute pression est donnée par :

$$G_T^P = G_T^\circ + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

G_T^P : Est l'enthalpie libre molaire à la température T et sous la pression P.

G_T° : Est l'enthalpie libre molaire de référence.

Cas ou le corps pur est solide ou un liquide

Dans ce cas le volume molaire du corps pur est très petit, il en résulte que :

$\left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_T =$ Valeur très petite et on obtient :

G_T^P (Solide ou liquide) $\approx G_T^\circ$ (Solide ou liquide)

Il en résulte que, comme les fonctions U et H, l'enthalpie libre G d'un solide ou d'un liquide varie très peu avec la pression.

IV.1.7 Variation de l'enthalpie libre avec la température

IV.1.7.1 Relation de Gibbs-Helmholtz

Lors d'une évolution élémentaire sans réaction chimique, la variation d'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP$$

et

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Il est souvent utile de relier la variation de G en fonction de température T à l'enthalpie de la réaction.

Reportons alors l'expression de l'entropie dans la définition de l'enthalpie, on obtient :

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

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

Soit après division par : $-T^2$

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

On reconnaît dans le premier membre de la dérivée partielle du quotient G/T , par rapport à la température car :

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

Relation de Gibbs-Helmholtz est :

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

Pour une variation macroscopique (réaction finie) cette relation devient :

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

Relation de Gibbs-Helmholtz : Cette relation permettra d'établir la relation de van't Hoff qui exprime l'influence de la température sur la constante thermodynamique d'équilibre.

IV.2 Chaleur d'une réaction chimique et lois de Hess et de Kirchoff

IV.2.1 Sens d'évolution d'un système chimique

Le sens d'évolution d'une réaction est donné par le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(\xi)$.

$\Delta_r G(\xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{TP}$ Traduit la pente de la courbe au point ξ .

Si :

- $\Delta_R G < 0$, $d\xi > 0$, évolution spontanée $\Rightarrow$ sens direct ($\rightarrow$).
- $\Delta_R G > 0$, $d\xi < 0$, évolution spontanée, $\Rightarrow$ sens inverse ($\leftarrow$).
- $\Delta_R G = 0$, état d'équilibre, le système n'évolue pas.

IV.2.2 L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta G_{R(T)}$

Rappelons que :

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R = \sum_i \nu_i \mu_i$$

A l'état standard :

$$\Delta G_{R(T)} = \Delta H_{R(T)} - T\Delta S_{R(T)}$$

Dans le cas où tous les corps seraient dans leur état standard :

$$\Delta G_{R(T)} = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_{TP} = \sum_i \nu_i \mu_{i(T)}^\circ$$

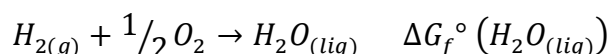
ΔG_R° est uniquement fonction de température T, quelle que soit la grandeur extensive G, ce qui signifie que ΔG_R° ne dépend pas de l'avancement ξ de la réaction. C'est une grandeur calculable lorsque l'on dispose de tables thermodynamiques.

IV.2.3 Enthalpie libre standard de formation ΔG_f°

L'enthalpie libre standard de formation ΔG_f° d'une substance chimique est la variation d'enthalpie libre standard de la réaction de formation d'une mole de ce corps à partir de ses éléments pris sous leur forme la plus stable, (chaque élément étant dans l'état standard de référence).

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$$

L'enthalpie libre standard de formation de l'eau liquide correspond à la variation d'enthalpie libre standard de la réaction :



Les tables de données thermodynamiques donnent :

$$S^\circ(H_2O_{(liq)}) = 70 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ(H_{2(g)}) = 130 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S^{\circ}(O_{2(g)}) = 205 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(H_2O_{(liq)}) = -286 \text{ KJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

On en déduit selon la loi de HESS:

$$\begin{aligned} \Delta G_f^{\circ}(H_2O_{(liq)}) &= \Delta H_f^{\circ}(H_2O_{(liq)}) \\ &= -T[S^{\circ}(H_2O_{(liq)}) - S^{\circ}(H_{2(g)}) - 1/2 S^{\circ}(O_{2(g)})] \end{aligned}$$

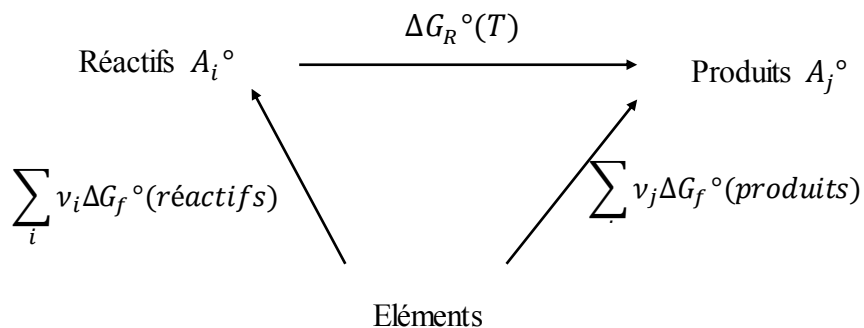
$$\Delta G_f^{\circ}(H_2O_{(liq)}) = -237,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

La réaction est spontanée : mélange stœchiométrique explosif.

IV.2.4 Calcul des enthalpies libres standard de réaction ΔG_R°

L'enthalpie libre standard de réaction ΔG_R° peut être calculée de plusieurs façons :

a) Soit à partir des enthalpies libres standards de formation ΔG_f° des substances :



$$\Delta G_R^{\circ}(T) = \sum_i v_i \Delta G_f^{\circ}(\text{produits}) - \sum_i v_i \Delta G_f^{\circ}(\text{réactifs})$$

ΔG_f° : Eléments simples dans leur état standard=0.

b) soit à partir de la relation :

$$\Delta rG^{\circ}_{(298)} = \Delta H_R^{\circ}_{(298)} - T \Delta S_R^{\circ}_{(298)}$$

Pour une température différente de 298K, on calcule :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T) - T \Delta S_R^\circ(T)$$

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_R C_P^\circ dT$$

$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_R C_P^\circ \frac{dT}{T}$$

IV.2.5 Influence de la température sur les grandeurs standards de réaction

IV.2.5.1 L'enthalpie standard de réaction $\Delta G_R^0(T)$

On utilise les capacités calorifiques molaires C_{Pi}° comme dans la première relation de Kirchhoff :

$$\frac{dT}{T} (\Delta H_R^\circ(T)) = \Delta_R C_P^\circ$$

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_R C_P^\circ dT$$

IV.2.5.2 L'enthalpie standard de réaction à la température T

On obtient de même l'entropie standard de réaction à la température T, à partir de la relation :

$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_R C_P^\circ \frac{dT}{T}$$

Ces expressions ne sont valables que s'il n'y a aucun changement d'état entre les températures considérées.

Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_R G^\circ(T)$:

a) On peut aussi calculer enthalpies libres standards de réaction $\Delta_R G^\circ(T)$ à partir sa définition même :

$$\Delta G_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T) - T \Delta S_R^\circ(T)$$

b) On peut aussi calculer enthalpies libres standards de réaction $\Delta_R G^\circ(T)$ à partir des potentiels chimiques standards à 298K, puis utiliser les entropies molaires standards par exemples :

$$\frac{dT}{T} (\Delta H_{R(T)}^\circ) = -\Delta S_{R(T)}^\circ$$

D'où :

$$\Delta G_{R(T)}^\circ = \Delta G_{R(298)}^\circ - \int_{298}^T \Delta S_{R(T)}^\circ dT$$

Si l'entropie standard de réaction ne dépend pas trop de la température, on obtient :

$$\Delta G_{R(T)}^\circ \cong \Delta G_{R(298)}^\circ - \Delta S_{R(298)}^\circ (T - 298)$$

c) Enfin la relation de Gibbs-Helmholtz permet d'utiliser la seule enthalpie standard de réaction.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_R G_T^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta_R H_T^\circ}{T^2}$$

Il faut cependant calculer $\Delta G_{R(298)}^\circ$ pour avoir la constante d'intégration, puis former $\Delta G_{R(T)}^\circ = f(T)$ et enfin intégrer et organiser les valeurs numériques.

IV.3.5.3 Approximation d'Ellingham

$$\Delta G_{R(T)}^\circ \cong \Delta H_{R(298)}^\circ - T \Delta S_{R(298)}^\circ$$

Dans ce cas on a :

$$\frac{d}{dT} (\Delta G_{R(T)}^\circ) = -\Delta S_{R(298)}^\circ = \text{constante}$$

IV.2.6 L'équilibre chimique et constant d'équilibre

Expression générale :

Pour un système siège d'une réaction chimique :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

$$\Delta G_R(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \xi)$$

Et

Donc :

$$\Delta G_R(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

$$\Delta G_R(T, P, \xi) = \Delta G_R^\circ(T) + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta G_R(T, P, \xi) = \Delta G_R^\circ(T) + RT \ln(\Pi_i a_i^{\nu_i})$$

$\Delta G_R^\circ(T)$ Enthalpie libre standard, (enthalpie libre propre), de la réaction ; elle ne dépend que de la loi stœchiométrique et des substances mises en jeu, pas de la variable chimique.

$(\Pi_i a_i^{\nu_i})$: Produit stœchiométrique des activités appelé quotient de réaction Q_r , il dépend de la composition du mélange, donc de la variable chimique. Dans le cas d'un gaz :

$Q_r = (\Pi_i P_i^{\nu_i})$ Hors équilibre.

L'activité a_i peut prendre comme valeurs :

a) $a_i = P_i/P^\circ$ système gazeux

$P_i = X_i P$, où P est la pression totale.

P° est la pression standard, $P^\circ = 1$ bar.

b) $a_i = c_i/c^\circ$, pour une solution diluée idéale, c_i est la concentration en mol/l du constituant i .

c° est la concentration standard : $c^\circ = 1$ mol/l.

c) $a_i = 1$, pour un solide ou liquide pur seul dans sa phase.

d) $a_i = X_i$, mélange idéal de liquides (ou solide).

x_i est la fraction molaire du constituant i définie par $X_i = n_i/n_{tot}$

IV.2.7 La loi d'action des masses est obtenue à l'équilibre

$$\Delta G_R(T, P, \xi) = \Delta G_R^\circ(T) + RT \ln(\Pi_i P_i^{\nu_i}) = 0$$

Soit :

$$\Delta G_R(T) = -RT \ln(\Pi_i P_i^{\nu_i})$$

Lorsqu'un système chimique est dans son état d'équilibre, le quotient de réaction $Q_{r,f}$ a une valeur égale à celle de la constante d'équilibre K , indépendante des conditions initiales.

A l'équilibre, à T : Loi d'action des masses

$$Q_{r,f} = (\Pi_i P_i^{\nu_i})_{eq} = K(T)$$

On peut donc lier l'enthalpie libre standard de réaction à la constante d'équilibre : expression générale de la constante d'équilibre

$$K(T) = \exp \frac{-\Delta G_R^\circ}{RT}$$

Pour une transformation donnée, le taux d'avancement final dépend uniquement de la constante d'équilibre et de l'état initial du système.

Si la valeur de Q_r est différente de celle de K , cela signifie que le système n'est pas dans son état d'équilibre.

IV.2.8 Propriétés de la constante $K(T)$ à l'équilibre

$$Q_{r,f} = (\Pi_i P_i^{\nu_i})_{eq} = K(T)$$

$$\Delta G_R^\circ(T) + RT \ln K(T) = 0$$

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}}$$

K dépend uniquement de T ; et $Q_{r,f}$ dépend de P et de ξ ; $\xi = \xi(T, P)$

IV.2.9 Sens d'évolution spontanée

Pour une réaction chimique spontanée, il est possible de prévoir le sens d'évolution par comparaison du quotient de réaction à l'état initial avec la constante d'équilibre :

$Q_{r,i} < KQ_r$ augmente jusqu'à atteindre la valeur de K . la réaction évolue dans de sens direct ($\rightarrow$).

$Q_{r,i} > KQ_r$ diminue jusqu'à atteindre la valeur de K . la réaction se produit en sens inverse ($\leftarrow$).

Une réaction chimique spontanée est une réaction chimique pouvant se dérouler sans apport d'énergie du milieu extérieur.

IV.2.10 Relation de Van't Hoff

Si les valeurs de C_p ne sont pas disponibles, on peut utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz qui prédit que ΔG d'une réaction varie avec la température selon :

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

Cette relation de Gibbs-Helmholtz permettra d'établir la relation de Van't Hoff qui exprime l'influence de la température sur la constante thermodynamique d'équilibre.

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

Donc :

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K)_p = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$$

Soit la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_R H^\circ(T)}{RT^2}$$

Si on suppose que $\Delta_R H^\circ$ est indépendant de la température, l'intégration donne :

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = - \frac{\Delta_R H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Mesure de $\Delta_R G^\circ$

$$\Delta_R G^\circ(T) = \Delta_R H^\circ(T) - T \Delta_R S^\circ(T) = -RT \ln K_{eq}$$

$$\ln Keq = -\frac{\Delta_R G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_R H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_R S^\circ}{R}$$

Soit :

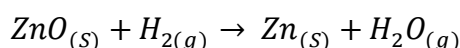
$$\ln Keq = -\frac{\Delta_R H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_R S^\circ}{R}$$

Si on trace $\ln Keq$ en fonction de $1/T$ on obtient une droite de pente égale à $-\frac{\Delta_R H^\circ}{R}$ et intercepte $\frac{\Delta_R S^\circ}{R}$.

IV.2.11 Constante d'équilibre pour une réaction hétérogène

Ces réactions sont industriellement nombreuses et économiquement importantes, elles incluent les réactions de décomposition d'oxydes, de carbonates, d'hydrates salins,...

Considérons la réaction :



L'expression générale de la constante d'équilibre est :

$$K_T = K_P = \frac{P(H_2O_{(g)})}{P(H_{2(g)})}$$

L'activité d'un solide pur ou d'un liquide pur est égale à l'unité jusqu'à de hautes pressions et à toutes températures.

IV.3 Loi d'action de masse et déplacement de l'équilibre chimique

IV.3.1 Influence de la pression sur l'équilibre

Sachant que :

$$\Delta G_R = \sum_i v_i \mu_i$$

On peut donc écrire :

$$\frac{\partial}{\partial P} (\Delta G_R)_{T,n,i} = \sum_i v_i \left(\frac{d\mu_i}{dP} \right)_{T,n,i}$$

Avec :

$$\frac{\partial}{\partial P} = V$$

Et

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = V_{m,i}$$

Donc :

$$\frac{\partial}{\partial P} (\Delta G_R)_{T,n,i} = \sum_i \nu_i V_{m,i} = \Delta V_R$$

Soit :

$$d\Delta G_R = \Delta V_R \cdot dP$$

On déduit de cette relation que :

Si le volume augmente au cours de la réaction ($\Delta_r V > 0$) ; et si la pression diminue ($dP < 0$), alors ($\Delta_r G < 0$) et $\Delta_r G$ diminue. C'est-à-dire que la transformation sera favorable.

De même, si le volume augmente au cours de la réaction ($\Delta_r V > 0$) et si la pression augmente ($dP > 0$), alors ($\Delta_r G > 0$) et $\Delta_r G$ augmente. C'est-à-dire que la transformation sera défavorable.

Conclusion :

Si à T=constante la pression augmente, le système évolue dans le sens qui entraîne une diminution du volume du système ou encore dans le sens d'une diminution de la variation du nombre de molécules gazeuses.

Si à T= constante la pression diminue, le système évolue dans le sens qui entraîne une augmentation du volume du système ou encore dans le sens d'une augmentation de la variation du nombre de molécules gazeuses.

IV.3.2 Loi de le Chatelier

« Une augmentation de pression (totale) à température constante déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles, de gaz inversement ». La nature fait en sorte de s'opposer à toute contrainte extérieure.

IV.3.3 Influence de la température sur la constante d'équilibre

IV.3.3.1 Interprétation de la relation de Van't Hoff

Relation de Van't Hoff :

$$\frac{d}{dT} (\ln K)_P = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$$

Ou

$$d(\ln K) = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2} dT$$

Donc :

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = -\frac{\Delta_R H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

L'évolution de la constante de réaction **K** avec la température dépend donc du signe de $\Delta_R H^\circ$.

Si la réaction est *exothermique*, $\Delta_R H^\circ < 0$ alors **K** diminue lorsque la température augmente.

Si la réaction est *endothermique*, $\Delta_R H^\circ > 0$ alors **K** augmente lorsque la température augmente.

IV.3.4 Loi de Van't Hoff

Une augmentation de température d'un système en équilibre chimique provoque un déplacement de cet équilibre dans le sens de la réaction endothermique, $\Delta_R H > 0$.

Inversement, quand la température diminue à pression constante, le système évolue naturellement dans le sens de la réaction exothermique $\Delta_R H < 0$.

IV.3.5 Notion de température d'inversion

La température d'inversion est la température pour laquelle :

$$\Delta_R G^\circ(T) = 0, \text{ soit : } K(T) = 1$$

IV.3.6 Influence de l'addition d'un des constituants sur l'équilibre

Généralités :

Variation de l'enthalpie libre de réaction par ajout d'une quantité de matière.

On part de la relation donnant l'enthalpie libre de réaction en fonction du potentiel chimique :

$$\Delta G_R = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Si on ajoute une quantité de matière n_j d'un constituant A_j .

a) Température et pression constante :

$$\frac{\partial}{\partial P} (\Delta G_R)_{T,P} = \sum_i \nu_j \left(\frac{d\mu_j}{dP} \right)_{T,P}$$

b) Température et volume constant :

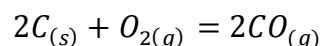
$$\frac{\partial}{\partial P} (\Delta G_R)_{T,V} = \sum_i \nu_j \left(\frac{d\mu_j}{dP} \right)_{T,V}$$

IV.3.6.1 Introduction d'un composant actif miscible

« Toute addition d'un des constituants provoque de déplacement de l'équilibre dans le sens de la disparition de l'espèce ajoutée. »

Exemple:

Soit l'équilibre suivant :



Si on ajout à T et V constants :

$C_{(s)}$ Déplacement dans le sens 1 ($\rightarrow$).

$O_{2(g)}$ Déplacement dans le sens 1 ($\rightarrow$).

$CO_{(g)}$ Déplacement dans le sens -1 ($\leftarrow$).

Si on élimine à T et V constants :

$C_{(s)}$ Déplacement dans le sens -1 ($\leftarrow$).

$O_{2(g)}$ Déplacement dans le sens -1 ($\leftarrow$).

$CO_{(g)}$ Déplacement dans le sens 1 ($\rightarrow$).

IV.3.6.2 Addition d'un composant actif non miscible au système initial

Il n'y a pas d'interaction entre le constituant ajouté et le système initial. Les potentiels chimiques μ_i du système initial ne varient pas par ajout de n_j moles d'un constituant :

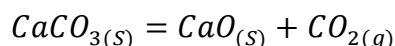
$$\left(\frac{d\mu_i}{dn_j} \right)_{T,P} = 0$$

Donc :

$$\frac{\partial}{\partial n_j} (\Delta G_R)_{T,P} = 0$$

Il n'y a donc pas d'effet sur l'équilibre (donc sur la composition du système) lorsqu'un constituant solide ou liquide non miscible est ajouté au système initial.

Exemple :



Si on ajoute $CaO_{(s)}$ ou $CaCO_{3(s)}$, tous les deux forment une phase indépendante. Il n'y aura pas d'influence sur la pression du dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$.

IV.3.6.3 Influence de l'addition d'un constituant interne sur l'équilibre

Si on ajoute à P et T constantes un gaz inerte (qui ne réagira donc pas avec les constituants de l'équilibre), les nombres de moles de chacun des constituants restent inchangés, seul varie le

nombre total de moles. Tout se passe comme si le volume augmentait, ce qui est équivalent à une diminution de pression.

IV.3.6.4 L'addition d'un constituant inerte

A température et pression constantes provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens qui entraîne une augmentation du nombre de moles de gaz. A température et volume constantes, il n'y a pas d'influence sur l'équilibre.

Bibliographie

Ouvrages d'introduction

Alain Gruger, Thermodynamique et équilibres chimiques, Hermann, 1999.

Paul-Louis Fabre, Thermodynamique et cinétique chimique, Ellipses, 1998.

B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, Thermodynamique, Eyrolles 2007.

Ouvrages généraux

Hervé Lemarchand, François Guyot, Laurent Jousset et Ludovic Jullien, Thermodynamique de la chimie, Hermann, 1999.

Kenneth S. Pitzer, Thermodynamics, McGraw-Hill, 1995.

G.N. Lewis et M. Randall, Thermodynamics, McGraw-Hill, 1961.

I. Prigogine et R. Defay, Thermodynamique chimique, Desoer, 1950.

E.A. Guggenheim, Thermodynamique, Dunod, 1965.

M. Chabanel, Thermodynamique chimique, Ellipses, 1986.

M. Karapétiantz, Thermodynamique chimique, Mir, 1978.

Ouvrages spécialisés

I. Prigogine et D. Kondepudi, Thermodynamique : des moteurs thermiques aux structures dissipatives, Odile Jacob, 1999.

Robert C. Reid, M. Prauznits et Bruce E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, 1987.

Jean Vidal, Thermodynamique - Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Technip, 1997.

J.H. Hildebrand et R.L. Scott, The solubility of non electrolytes, Dover, 1964.

Y. Marcus, Introduction to Liquid State Chemistry, John Wiley & Sons, 1977

G. Kortum, Treatise on electrochemistry, Elsevier, 1965.

C Kittell, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod, 1972.

A. Pacault. Eléments de thermodynamique statistique, Masson, 1963. Ihsan Barin, Thermochemical data of pure substances, 2 vol., VCH, 1999.

DR. Stull and H. Prophet, JANAF thermochemical tables, 20e ed. US National Bureau standards, 1971.

J. BARES, C.CERNY, F.FRIED et J.PICK Physique, Gauthier-Villars, Paris 1966.

DRUCE. H. MAHAN, *Thermodynamique Chimique*, Inter-Editions, Paris 1977.

M. CHABANEL, *Thermodynamique Chimique*, Ellipses, Paris 1986.

CLYDE R METZ, *Chimie Physique I*, Mc Graw Hill Paris 1982.

Ch. FERRADINI. M. GARDES ALBERT, E. HUSSON, *Thermodynamique Chimique*, Armand Colin, Paris 1974.

Educauf et Culturel Inc., Montréal 1971.

C. GERMAIN, R. MARI, D. BURNEL, *Chimie Générale*, Masson, Paris 1977.

M. KARAPETIANTZ, *Thermodynamique Chimique*, Editions Mir, Moscou 1978.

V KIREEV. *Cours de Chimie Physique*, Editions Mir, Moscou 1975.

V. LAUFENBURGER, *polycopié 'introduction à la thermodynamique Chimique'*, Office des Publications Universitaires, Alger 1983.

I MESPLEDE, J. L QUEYREL, *Précis de Chimie*, Bréal, Montréal 1986.

MICHAEL M. ABBOTT, HENDRICK C. VAN NESS, *Théorie et Applications de la Thermodynamique*, Mc Graw Hill, Paris 1978.

R. QUAHES, B. DEVALEZ, *Chimie Générale*, S.N.E.D, Alger 1981.

W. J. POPIEL, *Polycopié 'Thermodynamique Chimique*, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Alger 1967.

W. J. POPIEL, *Polycopié Introduction à la Chimie Physique*, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Alger 1970.

L. SCHUFFENCKER, *Polycopié de Thermodynamique Chimique*, Office des Publications Universitaires, Alger 1983.

P. SOUHAY, *Thermodynamique Chimique*, Masson et Cie Editeurs, Paris 1967