



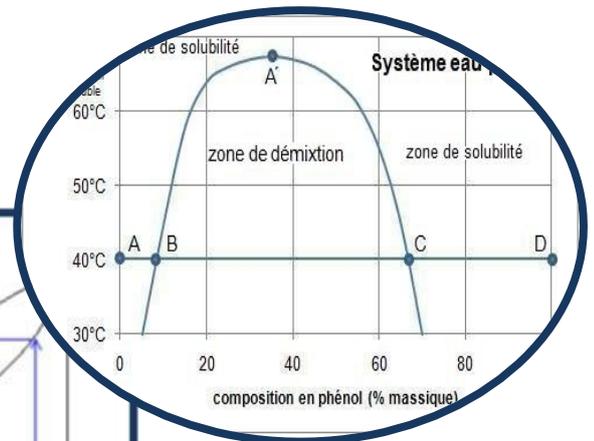
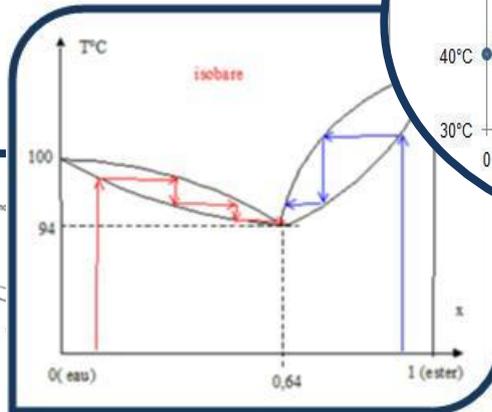
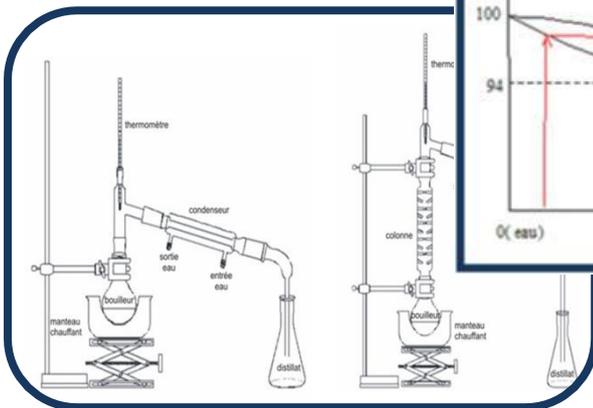
جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Université A.MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Polycopie de Cours Thermodynamique des équilibres

Dr. BERMAD-GUESSOUM Khadoudj

Cours destiné aux étudiants en:
3^{ème} Année Licence
● Génie des Procédés



2024/2025

Préambule

Le présent document est un recueil de cours de thermodynamique des équilibres, que j'ai rédigé en vue de mon inscription à la promotion au grade universitaire (Professeur) à l'université Abderrahmane Mira de Bejaia.

La thermodynamique est une discipline essentielle pour l'étudiant et l'ingénieur, et a des applications dans tous les domaines industriels: toute installation industrielle produit ou consomme de l'énergie, et est le siège de phénomènes physico-chimiques qui évoluent vers un état d'équilibre qui peut être prédit par la thermodynamique.

Ce document rassemble de manière condensée les notions de base essentielles sur la thermodynamique des équilibres. Il est illustré par la présentation de nombreux exemples qui permettent d'apprécier les développements théoriques et pratiques.

Le recueil, conçu en fonction du programme pour les étudiants en LMD génie des procédés (3^{ème} Année Licence). L'ensemble s'articule en cinq chapitres. La première partie de ce cours est consacrée aux généralités ainsi que les différents principes et lois sur la thermodynamique des équilibres chimiques et physiques. Elle est de rappeler le lien entre les différentes grandeurs thermodynamiques, de rappeler quelques relations importantes en génie de procédés, et enfin de présenter la détermination d'un équilibre de phases en introduisant les fonctions thermodynamiques usuelles.

La deuxième partie concerne les équilibres physiques de mélanges de deux composés A et B. Pour décrire les compositions de ces systèmes, l'utilisation des fractions est plus commode. Quelques exercices d'applications sont présentés au fur à mesure des chapitres afin de mettre pratique les notions présentées. Leurs corrigés typiques permettront aux étudiants de tester leurs compréhensions du cours, prolonger leurs réflexions et d'approfondir leurs connaissances notamment sur l'équilibre homogène et hétérogène.

J'espère que cet ouvrage, fruit des travaux de formation que j'avais menés depuis de nombreuses années à la faculté de technologie, département de génie des procédés de Bejaia, sera d'une grande utilité pour les étudiants et leur permettra d'acquérir des bases solides en thermodynamique des équilibres.

Dr. Khadoudj GUESSOUM

Table des matières

Introduction	1
 Chapitre I: Notions Thermodynamique	
I.1. Système	4
I.2. Notions d'actions extérieures et intérieures.....	5
I.3. Nature des échanges.....	5
I.4. Travail des forces.....	6
I.5. La température, la chaleur et ses échanges.....	6
I.5.1. La température.....	6
I.5.2. La chaleur et ses échanges.....	6
I.5.2.1. La chaleur.....	6
I.5.3.2. Les échanges de chaleur.....	7
I.6. État stationnaire d'un équilibre thermodynamique	8
I.7. Changement d'état (Les transformations).....	8
I.7.1. Transformation irréversible.....	9
I.7.2. Transformation réversible (Limite idéale).....	9
I.7.3. Transformation quasi-statique.....	10
I.8. État d'équilibre thermodynamique d'un système.....	10
I.8.1. Équilibre thermodynamique local.....	10
I.8.2. Equilibre vrai.....	11
I.9. Variables d'état ou Paramètres d'état.....	11
I.10. Équation d'état - Fonction d'état.....	12
I.11. Fonctions thermodynamiques et les différents principes de la thermodynamique.....	14
I.11.1. Énergie totale d'un système fermé.....	14
I.11.2. Expression mathématique des différentes formes d'énergie.....	15
I.11.3. Principe zéro de la thermodynamique.....	15
I.11.4. Premier principe de la thermodynamique.....	16
I.11.4.1. Énoncé du premier principe.....	16
I.11.4.2. Expression de la variation d'énergie interne.....	16
I.11.4.3. Cas particulier : Changement d'état physique.....	17
I.11.4.4. Fonction d'enthalpie H.....	18
I.11.4.5. Expressions des compositions.....	18
I.11.5. Second principe de la thermodynamique.....	27
I.11.5.1. Notion d'entropie	27
I.11.5.2. Enoncé du deuxième principe de la thermodynamique	27
I.11.5.3. Critères d'évolution d'un système.....	28
I.11.5.4. Influence de la température sur la signification physique de l'entropie.....	28

II.11.5.5. Application de deuxième principe de la thermodynamique aux transformations...	29
I.11.5.6. Application du deuxième principe à la détente isotherme d'un gaz parfait.....	29
I.11.6. Troisième principe de la thermodynamique (principe de Nernst).....	30
I.12. Fonctions thermodynamiques et les relations de Gibbs.....	31
I.12.1. Energie interne.....	31
I.12.2. Enthalpie	31
I.12.3. Enthalpie libre (Energie de Gibbs).....	32
I.12.4. Energie libre.....	32
I.13. La phase	33
I.14. La règle des phases (la variance ou la règle de Gibbs)	34
I.15. Le corps pur.....	35
I.15.1. Diagramme d'un corps pur.....	35
I.15.2. Variance d'un corps pur.....	36
I.15.3. Phénomène d'ébullition d'un corps pur.....	39
I.16. Le gaz parfait.....	40
I.17. Les gaz réels.....	40
I.17.1. Modèle du gaz réel	40
I.17.2. Equations d'états des gaz réels.....	41
I.17.2.1. Equations d'état de Van der Waals.....	41
I.17.2.2. Equation d'état du Viriel.....	42
I.17.3. Diagramme d'état des gaz réels (Équilibre liquide-vapeur).....	42
I.17.3.1. Isothermes d'Andrews.....	42
I.17.3.2. Diagramme de compressibilité des gaz réels.....	45
I.17.4. Les détentes des gaz réels.....	47
I.17.4.1. Détente de Joule-Gay-Lussac.....	47
I.17.4.2. Détente de Joule-Thomson.....	48

Chapitre II: Thermodynamiques des Solutions

II.1. Comportement d'un constituant dans un mélange.....	50
II.1.1. Espèce chimique et constituant.....	50
II.1.2. Le Mélange.....	50
II.1.3. La solution.....	52
II.2. Grandeurs molaires	52
II.2.1. Grandeur molaire d'un corps pur ou d'un mélange de corps purs.....	53
II.2.2. Etat standard.....	54
II.2.3. Grandeurs molaires standard.....	55
II.2.4. Grandeurs molaires partielles.....	56
II.2.5. Grandeurs massiques partielles.....	57
II.2.6. Grandeurs de mélange.....	58
II.2.7. Grandeurs molaires partielles de mélange.....	59
II.3. Grandeurs d'excès et activité chimique.....	59
II.3.1. Grandeurs d'excès.....	59
II.3.2. Activité chimique.....	60
II.4. Potentiel chimique.....	61

II.4.1. Identité thermodynamique du potentiel chimique.....	61
III.4.2. Influence de la température.....	62
II.4.3. Influence de la pression.....	62
II.4.4. Equilibre entre phase.....	64
II.5. Fugacité et coefficient de fugacité.....	64
II.5.1. Expression de la fugacité à partir du volume molaire.....	65
II.5.2. Fugacité et équilibre.....	66
II.5.3. Fugacité (L'écart à l'idéalité) et activité.....	66
II.5. Les fonctions "potentiel thermodynamique".....	67
II.6. Les modèles de solutions.....	68
II.6.1. Solutions d'électrolytes et de non-électrolytes.....	69
II.6.2. Modèles des solutions idéales.....	70
II.6.3. Loi de Henry et de Raoult.....	71
II.6.3.1. Loi de Henry généralisée.....	71
II.6.3.2. Loi de Raoult généralisée.....	73
II.6.4. Modèle des solutions liquides non électrolytes.....	75
II.6.4.1. Solutions Réelles (l'écart à l'idéalité).....	75
II.6.4.2. L'approche résiduelle.....	77
II.6.5. Modèle des solutions régulières.....	78
II.7. Mélange Gazeux réels et propriétés pseudo-critique.....	79
II.7.1. Les pseudo-composants.....	79
II.7.2. Pression partielle.....	79
II.7.3. Ebullition d'un mélange.....	79
II.7.3.1. Mélange de liquides miscibles.....	79
II.7.3.2. Mélange de liquides non miscibles.....	79
II.7.3.3. Loi de l'ébulliométrie.....	80
II.8. Potentiel chimique de gaz.....	80
II.8.1. Potentiel chimique d'un gaz parfait.....	80
II.8.2. Potentiel chimique d'un mélange idéal de gaz parfaits.....	81
II.8.3. Potentiel chimique d'un mélange gazeux quelconque.....	82

Chapitre III: Equilibre Liquide-Vapeur

III.1. Equilibre d'un mélange binaire idéal.....	91
III.2. Volatilité des liquides.....	91
III.2.1. Volatilité relative (A vis à vis de B)	92
III.2.2. Tension de vapeur des corps purs.....	92
III.2.3. Tension de vapeur des mélanges.....	92
III.2.4. Coefficient d'activité.....	93
III.2.5. Point de rosée.....	93
III.3. Potentiel chimique des phases liquides.....	94
III.3.1. Potentiel chimique des solutions idéales.....	94
III.3.2. Potentiel chimique des solutions diluées.....	94
III.4. Equilibre de solutions quelconques à constituant miscible et non miscible.....	95
III.4.1. Mélanges non-miscibles.....	95

III.4.2. Potentiel chimique dans le cas de non-miscibilité.....	96
III.5. Equilibre liquide-vapeur.....	99
III.5.1. Condition d'équilibre thermodynamique entre phases.....	99
III.5.2. Point de bulle.....	100
III.5.3. Coefficient d'équilibre liquide-vapeur.....	100
III.6. Diagramme liquide-vapeur à pression et à température constante.....	101
III.6.1. Diagramme d'équilibre isotherme idéal.....	101
III.6.2. Diagramme d'équilibre isobare.....	105
III.6.3. Diagrammes binaires non idéaux (équilibre azéotrope).....	109
III.6.4. Diagramme isothermes de liquides non miscibles.....	113
III.6.4. Diagramme isobare de liquides non miscibles.....	114
III.7. Application à la distillation fractionnée et à entrainement de vapeur.....	116
III.7.1. Distillation simple.....	117
III.7.2. Distillation fractionnée.....	118
III.7.2.1. Etage théorique (ou plateau théorique)	118
III.7.2.2. Distillation fractionnée discontinue ou "en batch"	119
III.7.2.3. Distillation fractionnée continue.....	119
III.7.3. Distillation extractive.....	119
III.7.4. Distillation azéotropique.....	121
III.7.5. Distillation à cycle de pression.....	122
III.7.6. Entraînement par la vapeur d'eau.....	122
III.7.7. Distillation continue: Stripping.....	123
III.7.7.1. Bilan autour de la distillation continue.....	124
III.7.7.2. Enthalpie des produits.....	125
III.7.7.3. Exemple de bilan thermique au condenseur d'une distillation.....	125
III.8. Utilisations de la distillation fractionnée.....	126

Chapitre IV: Thermodynamique des Equilibres liquide-liquide et liquide-solide

IV.1. Mélange binaire liquide -liquide (les liquides ne sont pas tous miscibles).....	129
IV.2. Diagramme liquide -solide.....	131
IV.3. Mélange entre phases solides.....	134
IV.3.1. Solutions solides.....	134
IV.3.2. Solidification.....	135
IV.3.3. Diagrammes de phases à miscibilité totale à l'état solide.....	136
IV.3.4. Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide.....	138
IV.3.4.1. Diagramme avec un point eutectique.....	138
IV.3.4.2. Formes les plus courantes de diagrammes de phases.....	140
IV.3.4.3. Solides à miscibilité partielle : péritectique.....	142
IV.3.4.4. Solides à miscibilité partielle: Eutectoïde, péritectoïde.....	146

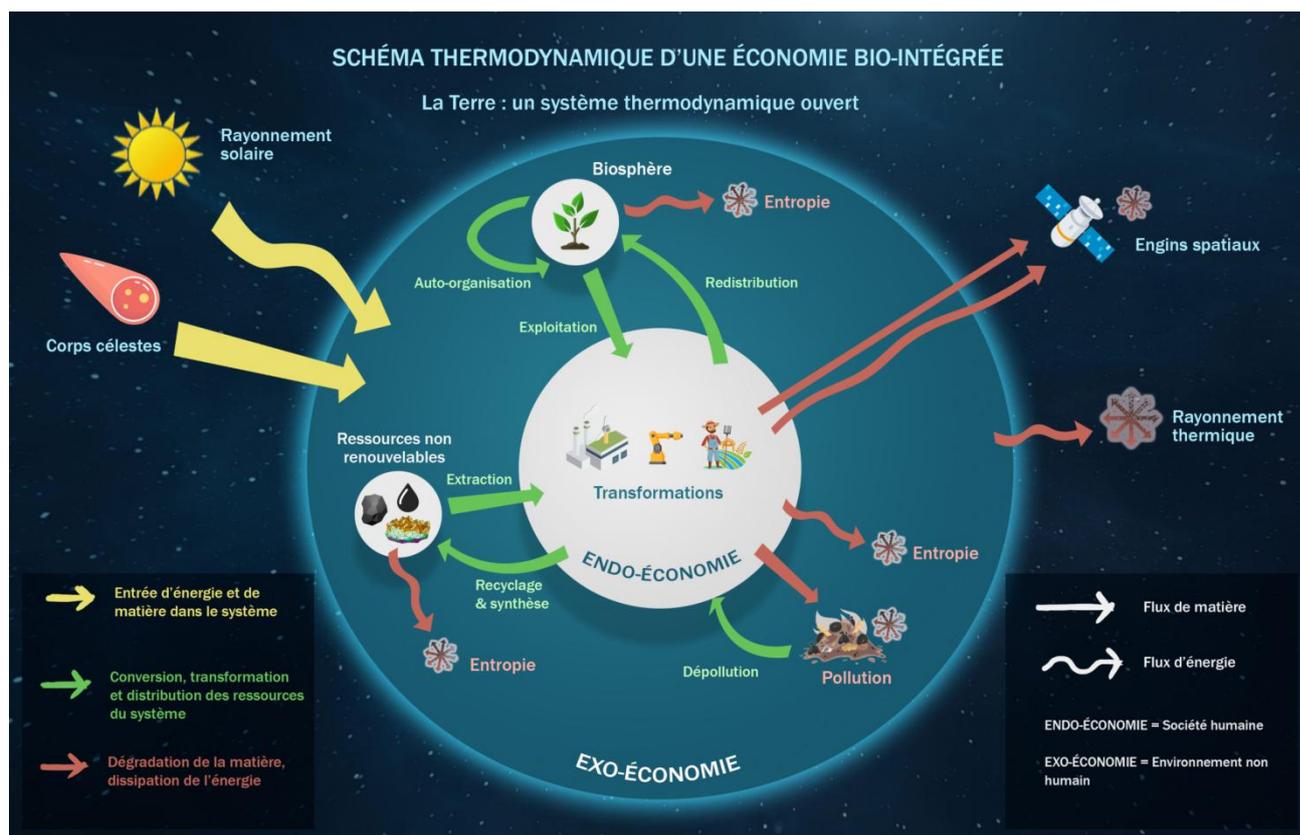
Chapitre V: Thermodynamique des équilibres Chimiques

V.1. Affinité chimique et équilibres chimiques.....	150
V.1.1. Lien avec l'entropie produite par irréversibilité.....	150

V.1.2. Condition d'équilibre.....	151
V.1.3. Critère thermodynamique d'évolution spontanée.....	151
V.1.4. Expression de l'affinité.....	153
V.2. Constante d'équilibre et la loi d'action des masses.....	154
V.3. Critère d'évolution spontanée (de relaxation) d'un système.....	155
V.4. Variation de la constante d'équilibre avec la température (relation de Van't Hoff).....	155
V.5. Equilibres de phase associe à une réaction chimique.....	160
Références Bibliographiques.....	163

Introduction

La thermodynamique a pour objet principal l'étude des phénomènes mécaniques (travail, pression,...) couplés aux phénomènes thermiques (chaleur, température,...), tous deux considérés du point de vue macroscopique. Elle est née au XIX^{ème} siècle de la nécessité de comprendre le fonctionnement des machines thermiques produites au début de l'ère industrielle. En raison du caractère universel des principes produits par la thermodynamique, celle-ci a par la suite dépassé le cadre strict de l'étude des machines, pour toucher tous les domaines de la physique dans lesquels la chaleur joue un rôle (électromagnétisme, optique,...), ainsi que d'autres disciplines scientifiques (chimie, biologie,...). Dans la vie beaucoup de systèmes physiques fonctionnent grâce à la transformation de l'énergie.



Donc, la "thermodynamique" est la partie de la physique qui traite des relations permettant de déterminer formellement les échanges d'énergie sous forme de travail mécanique et de chaleur dans le cadre de l'étude des transformations des états de la matière sous la base d'hypothèses simplificatrices entre un système et son environnement extérieur. Elle permet, à partir d'outils de nature très différente, d'analyser les phénomènes à deux niveaux :

- ❑ **La thermodynamique phénoménologique (ou classique)** : elle est essentiellement macroscopique et elle repose sur un petit nombre de grandeurs mesurables ou repérables (pression, volume, *température* ...). C'est l'étude expérimentale qui a suggéré un nombre restreint de principes fondamentaux. Les outils mathématiques sont simples et l'expérience a toujours confirmé les conséquences de ces principes, dans les limites de la précision des outils de mesure. On doit se rappeler qu'on ne cherche pas à décrire les mécanismes élémentaires et qu'on ignore à ce stade la nature intime de la matière. C'est cette approche qui fait l'objet de ce recueil.
- ❑ **La thermodynamique statistique** : elle se base sur une étude microscopique de la matière. Les constituants interviennent et les interactions entre ces constituants sont prises en compte par le biais, en particulier, de lois de distribution. La théorie cinétique des gaz (Boltzman) permet d'obtenir une interprétation macroscopique des grandeurs comme la pression. La théorie statistique des gaz, plus élaborée et complexe, prend en compte la nature intime des constituants et leurs spécificités propres.

❑ **Connaissances préalables recommandées**

Les séances de cours, de travaux dirigés et de travaux pratiques de la thermodynamique des équilibres accorderont aux définitions l'importance qu'elles méritent, et montreront comment on peut déduire des "**principes**" les lois d'évolution des systèmes. Le bagage en structure de la matière, en cristallographie, en mathématique, en probabilité et statistique nécessaire pour suivre avec fruit ce cours de base est réduit, et qu'il sera toujours fait appel, le plus largement possible, aux leçons de l'expérience.

❑ **Objectifs de la thermodynamique**

L'objectif de la thermodynamique chimique (thermochimie) est l'application des ses principes aux réactions chimiques. Au cours d'une réaction chimique, il peut y avoir: dégagement ou absorption de chaleur, création d'énergie électrique etc... La thermodynamique sert à :

- 1- Etudier l'aspect énergétique des réactions (les échanges entre les systèmes d'étude ou entre les systèmes d'étude et le milieu extérieur),
- 2- Prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différentes substances chimiques sont en équilibre,
- 3- Permet de prévoir l'évolution des systèmes chimiques (les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément),
- 4- Elle est basée sur trois principes fondamentaux : 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} principe,
- 5- Avec un minimum de variables de pouvoir déterminer l'état et les échanges énergétiques d'un système sous des contraintes prédéfinies et souvent considérées comme idéales... et entre états d'équilibre et donc sans faire intervenir le temps,

- 6- La thermodynamique s'intéresse à l'évolution des systèmes, et notamment aux échanges d'énergie entre un système et l'extérieur. Il faut donc identifier l'énergie d'un système, et les formes d'échanges possibles d'énergie avec l'extérieur,
- 7- De trouver les "variables d'état" (définissant l'état du système étudié à l'équilibre thermodynamique), telles que ces différentes informations puissent être obtenues en ne connaissant dans l'idéal que l'état final et initial du système,
- 8- De se débrouiller à ramener les équations toujours à une forme mettant en évidence des variables (variations) facilement mesurables dans la pratique,
- 9- Répondre à des questions importantes par exemple: Comment se transforme l'énergie ? Tous les échanges sont-ils permis ? Qu'est-ce que la chaleur (énergie thermique) ? La chaleur et le travail sont deux formes d'énergie qu'un système peut échanger avec l'extérieur. Peut-on transformer sans limite de la chaleur en travail et inversement ? Si tel n'est pas le cas, dans quelles conditions la transformation chaleur travail peut se réaliser ? Comment peut-on mesurer la limite à cette transformation ? Comment d'écrire un système avec 6.10^{23} éléments ?.....

□ Domaines d'applications

On fait appel à la thermodynamique dans de nombreuses applications techniques, parmi lesquelles:

- Les moteurs thermiques : à combustion interne (moteur à piston, turbine à gaz...) ou externe (cycle à vapeur, Stirling), à air chaud, ...
- La climatisation, la géothermie (machines à fluide diphasique),
- Les cellules solaires et les piles à combustible, notamment pour concevoir de nouveaux systèmes, les dimensionner, optimiser leur rendement...

Chapitre I

Notions Thermodynamique

I.1. Système

Un système macroscopique est la portion d'espace et son contenu limités par une surface fermée réelle ou fictive, contenant la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules), assimilées à des points matériels. Ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**. L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue **l'univers**. La figure I.1 représente un exemple d'un système composé d'une solution et de sa vapeur et de son enceinte fermée par une surface fictive.

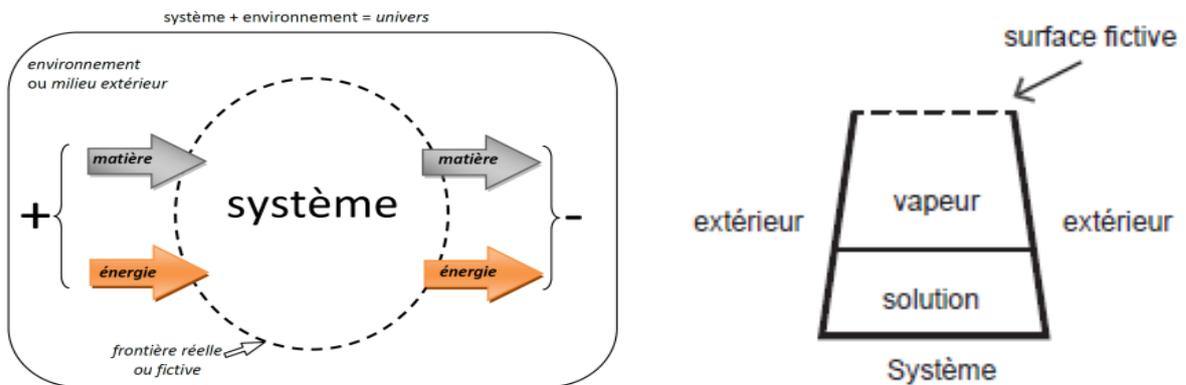
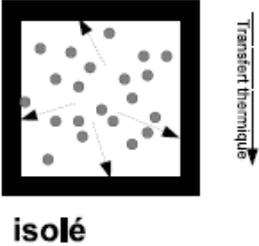


Figure I.1: Exemple d'un système thermodynamique

Selon la nature des échanges possibles entre le système et l'extérieur, on distingue trois types de systèmes selon le tableau I.1:

Tableau I.1: Les différents types de système thermodynamique

<p>Système fermé</p>	<p>Peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieure (par exemple sous forme de travail des forces de pression ou sous forme de chaleur) mais pas de matière. Exemple: Les piles électriques, un réfrigérateur en fonctionnement, les végétaux dans un récipient fermé en verre.</p>	<p>fermé</p>
<p>Système ouvert</p>	<p>Peut échanger de l'énergie et de la matière avec l'extérieur. Exemple: Les êtres vivants, l'eau liquide qui bout dans une casserole, une bougie allumée, un moteur à explosion en fonctionnement.</p>	<p>ouvert</p>

<p>Système isolé</p>	<p>Ne peut échanger ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur. Exemple: Une bouteille isotherme (thermos), un calorimètre, une réaction chimique réalisée dans un calorimètre.</p>	 <p>isolé</p>
<p>Aucun système réel n'est totalement isolé, en dehors de l'Univers pris dans son ensemble puisqu'il n'a pas de milieu extérieur ! Son énergie se conserve en conformité avec le premier principe de la thermodynamique. Parmi les systèmes fermés, on distinguera par la suite des systèmes partiellement isolés :</p>		
<p>Système isolé thermiquement (Système adiabatique)</p>	<p>Aucun échange de chaleur avec l'extérieur (paroi calorifugée). Exemple: une bouteille thermos (un vase Dewar clos) est souvent considérée comme une bonne approximation).</p>	
<p>Système isolé mécaniquement</p>	<p>Aucun échange de travail mécanique avec l'extérieur (la frontière du système est nécessairement indéformable).</p>	

La convention de signe précise bien deux signes d'énergies échangées avec le milieu extérieur (voir la figure I.1).

1. Les quantités (énergie, matière) **reçues par le système** sont comptées **positivement**.
2. Les quantités cédées au milieu extérieur sont comptées négativement.

I.2. Notions d'actions extérieures et intérieures

On distingue deux types d'actions exercées sur le système :

- ✓ **Les forces extérieures** : exercées sur un élément du système par un élément extérieur au système;
- ✓ **Les forces intérieures** : exercées par un élément intérieur au système sur un autre élément intérieur au système.

Il existe aussi, bien sûr, les actions exercées par le système sur l'extérieur. Pour englober sous un même qualificatif des forces (exprimées en N) et des pressions (exprimées en Pa), on utilise le terme d'**actions** (intérieures ou extérieures).

I.3. Nature des échanges

On peut citer trois types d'échanges:

1. **Echanges mécaniques**: dus à des forces de pression ($W..$) ou à d'autres forces comme les forces électromagnétiques...
2. **Echanges thermiques**: dus à des transfères de chaleur (variation de la température),
3. **Echanges chimiques**: dus à des transfères de matière (variation de la masse (m), du nombre de moles (n), ou de potentiel chimique (μ)...).

I.4. Travail des forces

On rappelle que le travail d'une force est le produit scalaire de la force par le vecteur déplacement du point d'application de la force. On montre aisément que le travail de la pression extérieure P_{ext} appliquée à un système dont le volume varie de dV en cours de transformation s'exprime par (Figure I.2):

$$\delta W = -P_{ext} dV.$$

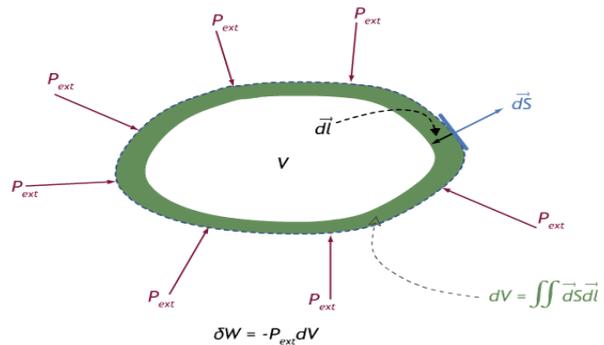


Figure I.2: Travail des forces

Si la pression reste constante tout au long de la transformation, le travail de la force de pression sur l'ensemble de la transformation sera : $W = \int_{V_{Initial}}^{V_{final}} -P_{ext} dV = -P_{ext} \Delta V$

Lorsque le travail des forces extérieures appliquées au système est positif, on dit que le système reçoit de l'énergie mécanique.

I.5. La température, la chaleur et ses échanges

I.5.1. La température

La notion de température est très liée à notre perception : des objets nous paraissent "chauds" ou "froids" au toucher, mais cette sensation est extrêmement subjective. Depuis longtemps, l'homme a appris à construire des thermomètres, qui permettent de donner une indication de la température. L'interprétation physique de la notion de température est par contre longtemps restée mystérieuse...

Nous définissons la température comme étant le potentiel d'un corps à fournir ou recevoir de la chaleur. La température d'un corps est une grandeur qui indique son niveau d'excitation interne. Plus ses molécules possèdent d'énergie cinétique, avec des vitesses de direction différente, et plus sa température sera grande. Lorsque les molécules constituant un corps sont parfaitement immobiles les unes par rapport aux autres, le corps n'a plus de vibration interne : cet état définit la température zéro. À l'inverse, l'échelle de température est ouverte vers l'infini. La température se mesure en kelvins (K), pour lire une température en degrés Celsius :

$$T^{\circ}(C) = T(K) + 273,15$$

I.5.2. La chaleur et ses échanges

I.5.2. 1. La chaleur

Lorsque l'on met deux corps de températures différentes en contact, leurs températures ont tendance à s'égaliser au cours d'un transfert spontané d'énergie. Nous appelons cette forme d'énergie **chaleur**.

La chaleur, notée **Q**, est une forme d'énergie (mesurée en Joules). À l'échelle macroscopique, c'est un transfert d'énergie sous forme chaotique. On peut le provoquer de plusieurs façons, dont les plus pertinentes sont :

- ✓ La perte d'énergie interne d'un corps, par mise en contact avec un corps de température plus basse;
- ✓ Le frottement;
- ✓ La disparition de masse au sein d'une réaction nucléaire;
- ✓ La transformation d'énergie potentielle entre atomes, par réaction chimique (en particulier la combustion d'hydrocarbures avec l'oxygène atmosphérique).

I.5.3.2. Les échanges de chaleur

On constate expérimentalement que le fait de fournir du travail mécanique à un système peut se traduire par une élévation de sa température (frottements).

On peut obtenir la même variation de température du système, sans avoir recours à un travail mécanique, simplement en mettant ce système en contact avec un corps de température plus élevée. Nous disons alors qu'il y a eu transfert d'énergie par échange de chaleur.

La chaleur est un échange d'énergie entre deux systèmes, dont les mécanismes sont :

- ✓ **La conduction** : les deux systèmes qui échangent de la chaleur sont en contact;
- ✓ **La convection** a lieu entre un solide et un fluide. À la surface du solide, le transfert de chaleur se fait par conduction;
- ✓ **Le rayonnement** permet des échanges de chaleur sans contact : les photons infrarouges émis par une source chaude sont absorbés par un corps plus froid et provoquent une augmentation de l'énergie cinétique d'agitation thermique.

Un tel système, plongé dans un milieu dont la température était initialement constante et homogène, ne provoque aucune modification de la température de ce milieu. Nous admettons les propriétés suivantes :

- ✓ La quantité de chaleur reçue par un système de volume constant, ne subissant du fait du transfert de chaleur, aucune autre modification qu'une augmentation de température (en particulier, pas de changement de phase, ni de réaction chimique) s'écrit (Figure I.3):

$$\delta Q_s = M_c \cdot c_c \cdot dT$$

M_c : étant la masse du système et c_c sa capacité calorifique (en J/kg.K).

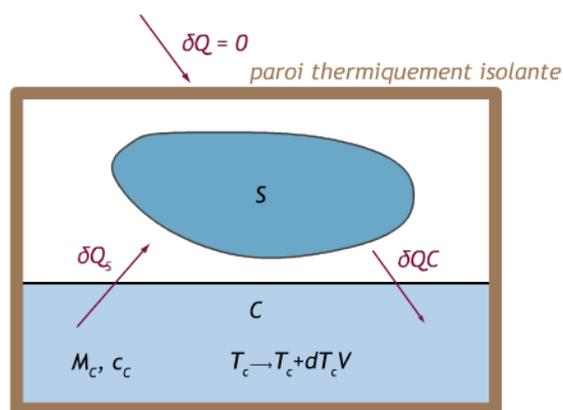


Figure I.3: Echanges de Chaleur

- ✓ La quantité de chaleur reçue par un système thermiquement isolé est nulle.
- ✓ La quantité de chaleur reçue par un système formé d'un ensemble de corps dont aucun ne peut glisser sur les autres, est la somme des quantités de chaleur reçues par chacun de ces corps.

I.6. État stationnaire d'un équilibre thermodynamique

L'état d'un système est dit stationnaire si toutes les grandeurs qui le caractérisent demeurent constantes au cours du temps. Donc, un système est en équilibre thermodynamique si, étant isolé (absence de tout échange avec l'extérieur), son état est stationnaire. Dans le cas contraire (une ou plusieurs variables d'état évoluent dans le temps), le système subit une transformation (ou évolution).

I.7. Changement d'état (Les transformations)

Un principe ne se démontre pas mais l'expérience montre que ses conséquences sont toujours vérifiées. L'énergie ne peut être ni créée ni détruite. L'énergie ne peut que se transformer d'une sorte en une autre. Il y a transformation si, entre **deux observations**, l'une quelconque des **propriétés** macroscopiques du système **varie**. La transformation peut s'accompagner d'échanges de travail et (ou) de chaleur avec le milieu extérieur.

Une transformation est dite **fermée (ou cyclique)** si elle amène toutes les variables d'états à reprendre leur valeur initiale, elle est dite **ouverte** lorsque l'état final diffère de l'état initial.

Les principales transformations considérées seront souvent **isothermes** (la température est constante: $\Delta T = 0$), **isobare** (à pression constante: $\Delta P = 0$), **isochore** (à volume constant: $\Delta V = 0$) ou **adiabatique** (sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur: $Q = 0$).

On peut également citer le cas d'une transformation **monobare** ($P_i = P_f : \Delta P = 0$), mais P peut varier entre l'état initial et l'état final et d'une transformation **monotherme** ($T_i = T_f : \Delta T = 0$), mais T peut varier entre l'état initial et l'état final.

Toutes ces transformations peuvent être effectuées de différentes façons. Par exemple transformation quasi-statique, transformation brusque.

Lors d'une transformation, le système suit une trajectoire dans l'espace des variables d'état : la connaissance de la trajectoire et de la vitesse à laquelle elle est décrite définissent la transformation thermomécanique qui peut être effectuée de manière réversible, irréversible ou quasi statique. En notant que:

1. Une transformation élémentaire est une transformation infinitésimale (l'état final est infiniment proche de l'état initial).
2. Les paramètres d'état du système vérifient son équation d'état, si et seulement si le système est à l'équilibre : si l'évolution du système se fait selon une suite d'états d'équilibre, il sera commode de représenter ces états sur un diagramme PV.

Donc, les transformations étudiées en thermodynamique font intervenir, le plus souvent, des échanges d'énergie thermique (Q) et d'énergie mécanique (W). On parle alors de transformations thermomécaniques. On peut citer plusieurs transformations thermomécaniques ainsi que leurs significations:

I.7.1. Transformation irréversible

C'est une transformation brusque du milieu extérieur: le système évolue vers un état d'équilibre final en passant par des états intermédiaires mal définis car hors équilibre, et pour lesquels il est difficile sinon impossible de préciser les valeurs des variables indépendantes selon la figure I.4.

En particulier, les variables intensives du système ne sont plus définies: pression et température prennent momentanément des valeurs différentes à divers points à l'intérieur du système. Si, partant de l'état d'équilibre final, le milieu extérieur est ramené à son état initial, le système retrouve lui aussi son état initial, mais sans passer par les mêmes états intermédiaires. Les transformations réelles sont presque toujours irréversibles.

I.7.2. Transformation réversible (Limite idéale)

Le terme « réversible » vient de ce que, la transformation étant constituée d'une suite d'états d'équilibre, il est toujours possible, parti d'un état 1 pour aller vers un état 2, de revenir en arrière à l'état 1, en suivant exactement le même chemin qu'à l'aller. Pour de telles transformations, le sens d'écoulement du temps est indifférent. C'est le cas limite de la transformation quasi-statique : elle est constituée d'une succession d'états d'équilibre infiniment voisins.

Ainsi à chaque instant au cours de la transformation, le système se trouve dans un état d'équilibre différent, et ses variables d'état intensives sont définies et uniformes dans le système : tout au long de la transformation on vérifie les équilibres mécanique et thermique du système et de l'extérieur. Ce modèle implique :

- Que la pression P et la température T du système soient uniformes,
 - D'avoir à chaque instant $P_{\text{syst}} = P_{\text{ext}}$ et $T_{\text{syst}} = T_{\text{ext}}$,
 - Que la transformation soit extrêmement progressive,
 - Qu'il soit possible de revenir en arrière à chaque instant.
- Dans un diagramme de Clapeyron (voir la figure ci-contre), à la différence des deux cas précédents, c'est le chemin entier qu'il est possible de représenter, par une ligne continue joignant les états initial et final.
 - Les trajets « aller » et « retour » coïncident : le système repasse par les mêmes états d'équilibre intermédiaires au retour qu'à l'aller.

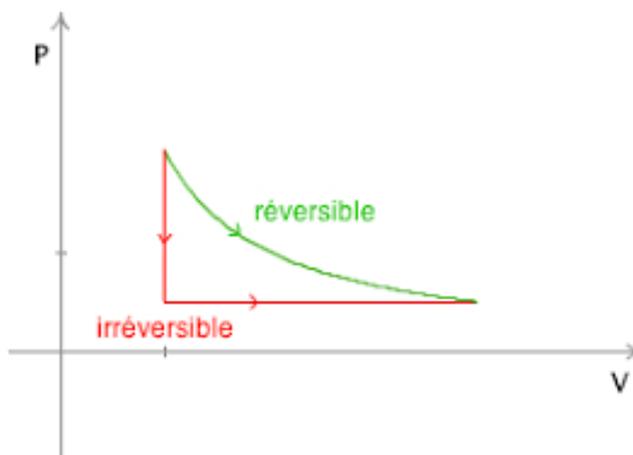


Figure I.4: Etats d'équilibres dans un diagramme PV

I.7.3. Transformation quasi-statique

Elle correspond à une modification progressive du milieu extérieur, laissant le temps au système de retrouver l'équilibre entre chaque étape suivant la figure I.5.

- ✓ On peut la voir comme une succession de « petites » transformations irréversibles, passant par des états d'équilibre intermédiaires très proches les uns des autres.
- ✓ Lors du retour, le système repasse par les mêmes états d'équilibre intermédiaires, à condition bien sûr de modifier le milieu extérieur en conséquence.

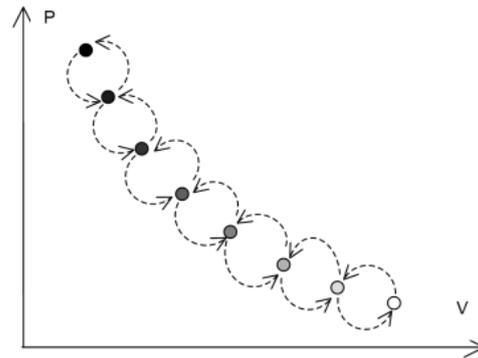


Figure I.5: Transformation quasi-statique

I.8. État d'équilibre thermodynamique d'un système

Différentes catégories d'équilibre thermodynamique existe, on cite quelques exemples ci-dessous:

I.8.1. Équilibre thermodynamique local

Une façon de résoudre ce problème peut consister à définir des sous-systèmes de taille très petite (en fait **infinitésimale**), pour lesquels l'hypothèse d'équilibre thermodynamique est localement réalisée.

Donc un système est dit en équilibre thermodynamique lorsque ses paramètres d'état ont une valeur identique en tout point du système. Dans le cas des systèmes thermo-élastiques, et dans la mesure où on peut négliger l'influence du champ de pesanteur, l'état d'équilibre implique de respecter simultanément trois conditions :

- **L'équilibre thermique** : la température T est la même en tout point du système, et ne varie pas au cours du temps.
- **L'équilibre mécanique** : la pression P est la même en tout point, et ne varie pas au cours du temps.
- **L'équilibre chimique** : la composition chimique du système ne varie pas.

□ Remarque

1. Le système n'échange ni chaleur ni travail avec l'extérieur, donc les équilibres thermique et mécanique impliquent: $T_{\text{système}} = T_{\text{extérieur}}$ et $P_{\text{système}} = P_{\text{extérieur}}$.
2. La thermodynamique classique ne traite que des systèmes en état d'équilibre et des possibilités de passage d'un état d'équilibre à un autre. Dans le cas des systèmes hors-équilibres la thermodynamique classique n'est d'aucun secours.
3. Rappel : la « pression du système » ou la « température du système » ne peuvent avoir un sens que si le système est à l'équilibre!

4. L'équilibre est défini à l'échelle macroscopique : au niveau microscopique, les particules sont toujours animées d'un mouvement désordonné (agitation thermique, chaos moléculaire).

I.8.2. Equilibre vrai

La notion équilibre vrai est elle même étroitement liée à celle de transformation réversible. C'est un état d'équilibre pour lequel toutes les variables d'état restent constantes au cours du temps. Mais, tous les flux, y compris celui d'énergie doivent être nuls donc c'est l'uniformité de la température sur le système.

Le système ne doit pas être bloqué par les frottements (faux équilibre) et sa tendance à l'évolution doit être compensée uniquement par la valeur déterminée des actions qu'il subit à l'extérieur. L'équilibre vrai doit être bien distingué des états stationnaires, qui impliquent des flux, bien que les valeurs des variables d'état y restent aussi constantes au cours du temps.

I.9. Variables d'état ou Paramètres d'état

Pour décrire un système, on réalise un certain nombre de mesures, qui se traduisent par des valeurs numériques caractéristiques : on parle de variables d'état tel que : le volume, la pression, la température, la masse ou encore la composition du système (fraction molaire,...).

Les **variables d'état** sont appelés aussi **paramètres d'état** ou **grandeurs d'état** et qui sont des variables mesurables qui définissent l'état du système et qui ne dépendent que de l'état macroscopique observable qui caractérise ce système. Ces derniers doit être précisément délimitée.

Une variable d'état caractérise un état, non une évolution entre deux états : toute grandeur assimilable à une vitesse (une dérivée par rapport au temps) n'est pas une variable d'état. En fait elle décrit non pas un état, mais le passage d'un état à un autre (transformation).

Les variables d'état caractérisent le système lui-même par contre les mesures des interactions d'un système avec l'extérieur ne sont pas des variables d'état.

❑ Remarque

- Une variable d'état peut être locale (définie en chaque point du système) ou globale (définie pour l'ensemble du système). Pour décrire convenablement les systèmes et leur transformations, il faut définir un ensemble de variables d'état le plus réduit possible, mais pertinent,
- Il faut en particulier que les variables d'état soient indépendantes. Les propriétés dont les valeurs découlent des variables d'état choisies sont des fonctions d'état.
 - **Exemple:** on choisit la masse m et le volume V d'un système comme variables d'état, sa masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$ devient une fonction d'état.

I.10. Équation d'état - Fonction d'état

La description des systèmes thermodynamiques et l'étude de leurs variations se fait à l'aide d'équations à plusieurs variables : **les équations d'état**.

On est conduit à introduire des fonctions de ces variables d'état qui permettent en particulier de décrire les propriétés énergétiques du système, comme par exemple l'énergie interne, l'enthalpie ou l'enthalpie libre. Ces fonctions sont des fonctions d'état.

A titre d'exemple, l'équation d'état d'une quantité déterminée de fluide (liquide ou gaz) sera de la forme : $f(P, V, T) = 0$.

On appelle alors **équations d'état** les équations reliant entre elles **les fonctions d'état**.

□ Exemple d'application

Pour n moles de gaz parfait, il suffit de connaître deux variables à choisir entre pression, volume ou température pour décrire l'état du système :

$$PV - nRT = 0$$

Soit encore : $(P, V, T, n) = 0$

Pour un système fermé : $(P, V, T) = 0$, n (mole) est constant

Trois nouvelles équations peuvent être extraites :

$$V = (T, P) \text{ qui s'écrit ici } V = \frac{nRT}{P}$$

$$P = (T, V) \text{ qui s'écrit ici } P = \frac{nRT}{V}$$

$$T = (P, V) \text{ qui s'écrit ici } T = \frac{PV}{nR}$$

Dans chacune de ces équations, les grandeurs V , T , P apparaissent alternativement comme variable et comme fonction d'état. Toute variable d'état est donc aussi fonction d'état. Inversement, toute fonction d'état est une variable d'état. Sachant que R est la constante du gaz parfait: $R = 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

□ Caractéristiques d'une fonction d'état

On note que la variation d'une fonction d'état ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Pour une transformation infiniment petite (**Infinésimale**), la variation d'une fonction d'état est une différentielle totale exacte. Alors pour la fonction d'état $V = V(T, P)$:

$$\Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Nous rappelons que du point de vue mathématique, **les dérivées croisées sont égales**:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right]_P$$

Il existe deux grandes catégories de variables et de fonctions d'état: les grandeurs **extensives** et les grandeurs **intensives**. Parmi les paramètres décrivant l'état d'un système en thermodynamique macroscopique (comme des grandeurs mesurables, obligatoirement de nature macroscopique):

1. Certains ont une définition locale, celles qui sont invariantes lorsque l'on change les dimensions du système, que l'on qualifie d'**intensives** et on les appelle **variables de tension** (définie en chaque point d'un système et est indépendante de la quantité de matière), telles que la température, la pression, masse volumique, tension d'un fil, potentiel électrique ...

- Ces grandeurs sont non additives.
2. D'autres paramètres n'ont de sens que par extension à une partie du système, ils ont une valeur pour l'ensemble du système égale à la somme des valeurs pour les différentes parties. Celles qui dépendent des dimensions du système, que l'on qualifie d'**extensives** (proportionnelle à la quantité de matière, définie pour l'ensemble du système), telles que le volume, la masse, quantité de matière, charge électrique ou l'énergie interne...
- Ces grandeurs sont:
 - Additives (U,S,H,G, F) .
 - Indestructibles (conservation de la masse).

❑ Remarque

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive:

$$\text{Intensive} = \frac{\text{Extensive}}{\text{Extensive}}$$

Par exemple la masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$ est une fonction d'état intensive.

❑ Exemples d'applications

1. Considérons deux systèmes rigoureusement identiques, et réunissons-les pour en faire un seul selon la figure I.6.
 - Certaines variables vont doubler par rapport à chacun des deux systèmes initiaux (masse, volume, nombre de moles) : on dit qu'il s'agit de variables **extensives** ;
 - D'autres variables vont garder la même valeur (pression, température, densité, concentrations) : on dit qu'il s'agit de variables **intensives**.

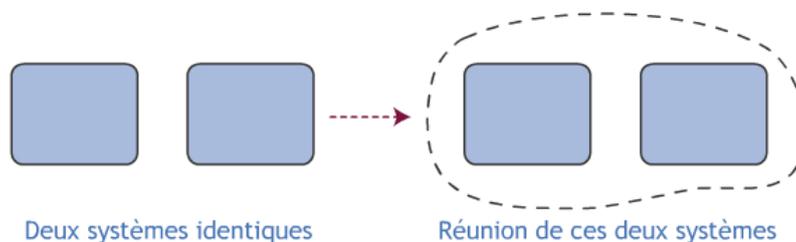


Figure I.6: Réunion de deux systèmes identiques.

2. L'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$
 Cette équation permet d'exprimer V en fonction des autres variables d'état n , T et P :

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

Dans les conditions normales de température et pression (CNTP) : $P = 1$ atmosphère à 0°C . Le volume molaire $V = 22,4$ L.

3. Le volume étant une fonction d'état, sa variation entre les états 1 et 2 ne dépend pas de la manière dont la transformation a été réalisée, mais uniquement des paramètres de l'état initial et de l'état final à savoir P_1 , P_2 , T_1 , T_2 . La variation de volume sera donc la même dans les deux cas :

$$V_2 - V_1 = \Delta V = n \cdot R \cdot \left(\frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1} \right)$$

Cette propriété, d'apparence anodine, va se révéler capitale pour l'étude des transformations thermodynamiques.

I.11. Fonctions thermodynamiques et les différents principes de la thermodynamique

I.11.1. Énergie totale d'un système fermé

L'énergie est une grandeur physique dont les variations peuvent se manifester sous diverses formes: calorifique, mécanique, électrique, chimique, lumineuse....D'une manière générale, un système thermodynamique peut être au repos ou bien se déplacer à une vitesse non nulle, et changer d'altitude.

Le terme d'énergie interne est la somme de toutes les énergies contenues dans le système.

$$\left\{ \begin{array}{l} E \\ \text{Energie Totale} \end{array} \right. = \left\{ \begin{array}{l} E_c \\ \text{Energie Cinétique} \end{array} \right. + \left\{ \begin{array}{l} E_p \\ \text{Energie Potentielle} \end{array} \right. + \left\{ \begin{array}{l} U \\ \text{Energie Interne} \end{array} \right.$$

Énergie interne: Elle apparaît comme la somme de quatre termes :

$$U = U_{masse} + U_{liaison} + U_{interaction} + U_{agitation\ thermique}$$

- U_{masse} : Énergie de masse: Elle est donnée par la relation d'Einstein donnant l'équivalence masse – énergie (pour N particules) : $U_{masse} = N \cdot m \cdot c^2$.
- $U_{liaison}$: Énergie de liaison: C'est l'énergie de liaison des atomes constituant les molécules. La formation d'une liaison à l'intérieur d'un système diminue les énergies d'interaction et augmente l'énergie cinétique microscopique (donc T augmente !), l'énergie totale du système ne changeant évidemment pas.
- $U_{interaction}$: Énergie d'interaction entre les molécules: Il existe entre les molécules du gaz, des forces d'attraction découvertes par Van der Waals. Ces forces sont à l'origine de l'énergie d'interaction intermoléculaire.
- $U_{agitation\ thermique}$: Énergie cinétique microscopique des molécules: Dans un gaz, les molécules possèdent deux formes d'énergie cinétique :
 1. Une énergie cinétique due à leur mouvement de translation ;
 2. Une énergie cinétique due à leur mouvement de rotation sur elles-mêmes.

L'expression de l'énergie interne des gaz réels est souvent complexe. Elle se simplifie grandement si l'on utilise le modèle idéal du gaz parfait : on néglige alors :

1. Les interactions entre molécules,
2. Le volume propre des molécules.

□ Remarque

L'énergie interne ne dépend que de l'état du système à l'instant considéré : U est donc une fonction d'état. Ce qui nous intéresse, ce n'est pas la valeur absolue de U, mais sa variation: ΔU qui chiffre l'évolution du système.

I.11.2. Expression mathématique des différentes formes d'énergie

En règle générale, chaque fois que l'on sera présence d'un ensemble système-milieu extérieur, subissant une transformation quasi-statique, l'expression de l'énergie échangée par le système pourra être explicitée par :

$$\delta W = X dx$$

Où **X** est une variable de tension qui a la même valeur pour l'ensemble système milieu extérieur et **dx** la variation algébrique de l'extensité correspondante du système.

Nous rappelons dans le tableau suivant les **formes** d'énergie les plus courantes ainsi que les expressions des travaux élémentaires correspondantes reçus par un système en équilibre avec le milieu extérieur (échanges quasi-statique).

Tableau I.2: Les formes d'énergie et les expressions des travaux élémentaires les plus courantes

Forme d'énergie	Variable de tension du système	Variable d'extensité du système	Travail élémentaire $\delta W = X dx$
Mécanique	Force F	Longueur l	F dl
	Tension superficielles A	Surface s	Ad s
	Pression P	Volume V	-PdV
	Couple C	Angle α	Cdα
	Potentiel électrique V	Charge q	Vdq
Électrique	Champs électrique E	Moment électrique M	EdM
Magnétique	Induction magnétique B	Moment magnétique m	Bdm
Gravifique	Potentiel gravifique gH	Masse m	gHdm
Cinétique	Vitesse v	Quantité de mouvement mv	vdmv

Généralement, les molécules emmagasinent de l'énergie. Celle ci peut être restituée sous forme de:

1. Chaleur quand on brûle un combustible.
2. Travail mécanique quand on brûle le combustible dans un moteur.
3. Travail électrique quand une réaction chimique pompe des électrons dans à travers un circuit.

En chimie, les réactions peuvent être exploitées pour produire de la chaleur ou du travail dont les produits sont intéressants mais pas l'énergie libérée. La thermodynamique permet de discuter de façon rationnelle ce sujet.

I.11.3. Principe zéro de la thermodynamique

Le **principe zéro** de la thermodynamique s'énonce comme suit :

- Si deux systèmes thermodynamiques **A** et **B** sont chacun en équilibre thermique avec un troisième système **C**, alors **A** et **B** sont en **équilibre thermique** entre eux.
- Le principe zéro de la thermodynamique est établi de façon empirique, c'est à dire qu'il est basé sur des observations expérimentales. Il montre qu'il existe nécessairement une variable d'état commune aux trois systèmes A, B et C.

Par définition, on appelle cette variable d'état la **température**, laquelle possède par conséquent les propriétés suivantes (qui découlent directement du principe zéro) :

1. Tous les systèmes en équilibre thermique ont la même température;
2. Les systèmes qui ne sont pas en équilibre thermique ont des températures différentes.

La température est donc bien la variable caractérisant l'état thermique d'un système thermodynamique.

I.11.4. Premier principe de la thermodynamique

I.11.4.1. Énoncé du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique postule, qu'il ne se crée pas d'énergie, qu'il n'en disparaît pas. Un système isolé ne peut pas échanger d'énergie avec l'extérieur : d'après le premier principe, son énergie totale ne varie pas \Rightarrow L'énergie totale d'un système isolé se conserve au cours de ses transformations: $\Delta E_t = 0$. Si ce système est au repos macroscopique ($E_c = E_p = 0$), il vient : un système isolé : $\Delta U_{(\text{système isolé})} = 0$

La figure I.7 représente la variation ΔU de cette fonction pour passer d'un état A à un état B qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

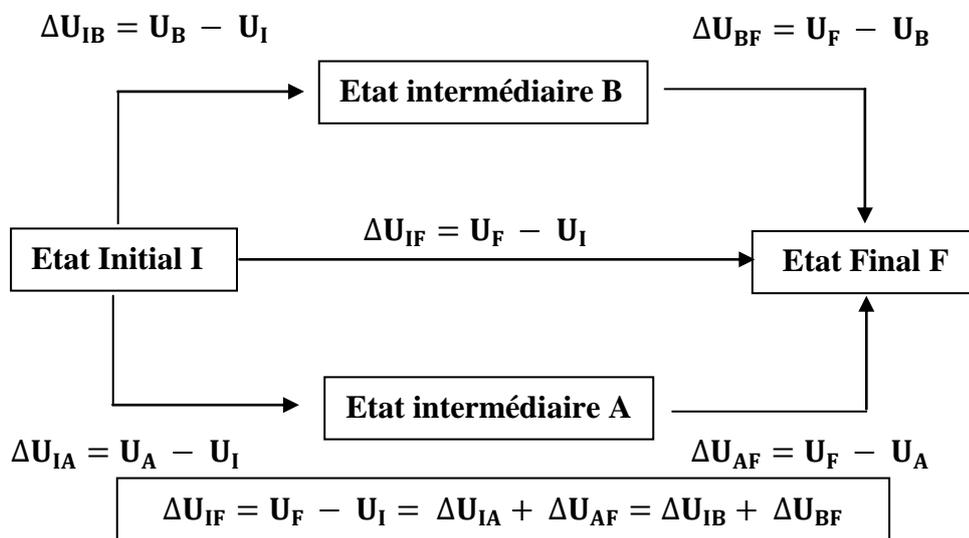


Figure I.7: La variation d'énergie interne pour passer d'un état A à un état B

On résume que:

- U est une grandeur d'état extensive (proportionnelle à la quantité de matière). Elle s'exprime en Joule.
- Cette énergie n'est pas mesurable; seule la variation d'énergie interne ΔU peut être déterminée.

I.11.4.2. Expression de la variation d'énergie interne

La variation d'énergie interne peut résulter de transferts de travail, de chaleur et de matière entre le système et le milieu extérieur. Lorsqu'un système échange les transferts thermique Q et de travail W avec le milieu extérieur, son énergie interne varie de ΔU telle que:

$$\Delta U = W + Q + W'$$

Ou la notation différentielle pour une transformation infinitésimale:

$$dU = \delta W + \delta Q + \delta W'$$

- δW est le travail des forces s'exerçant sur le système au cours de la transformation élémentaire.
- δQ est la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur au cours de la transformation élémentaire.
- $\delta W'$ comprend les énergies échangées sous une autre forme (électrique, lumineuse par exemple) au cours de la transformation élémentaire.

Dans ce cours, nous nous limitons au cas où les seules énergies W et Q sont échangées. On a alors, pour une transformation élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q$.

La fonction d'énergie interne (U) est définie comme la somme du travail (W) et de la chaleur (Q) : $\Delta U_{\text{syst}} = W_{\text{éch}} + Q_{\text{éch}}$

Pour une transformation infinitésimale (élémentaire), l'énoncé du 1^{er} principe devient :

$$dU_{\text{syst}} = \delta W + \delta Q$$

Sachant que:

- Q est la quantité de chaleur qui passe d'un corps à un autre, sous l'effet d'une différence de température, on la mesure en Joules.
- Une transformation adiabatique se fait sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur : $\delta Q = 0$.
- On distinguera deux cas pour Q selon que la transformation se fait:
 1. à pression constante = transformation **isobare**
 2. à volume constant = transformation **isochore**
- Deux systèmes d'unités différents peuvent être utilisés :
 1. Soit molaire (C_p est exprimé en $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
 2. Soit massique (C_p est exprimé en $J \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

En rappelant que:

1. L'énergie interne est une fonction d'état: sa variation sur une transformation est indépendante du chemin suivi pour aller d'un état 1 à un état 2. Il n'en est pas de même pour les échanges énergétiques W et Q .
2. L'énergie interne peut être définie en chaque point d'une transformation dès qu'il existe un ensemble de variables permettant de décrire l'état du système. Ce n'est le cas ni de W , ni de Q : parler d'échange énergétique en un point d'une transformation n'a pas de signification.

➤ Convention de signe

1. $Q < 0$: **Réaction exothermique** (le système dégage de la chaleur, exp: NaOH dans l'eau).
2. $Q > 0$: **Réaction endothermique** (le système absorbe de la chaleur, exp : KNO₃ dans l'eau).
3. $Q = 0$: **Réaction athermique** (pas d'absorption ou dégagement de chaleur, exp: équilibre d'estérification).

I.11.4.3. Cas particulier : Changement d'état physique

L'énergie interne n'est pas la seule fonction d'état qui joue un rôle important en thermodynamique. Le premier principe affirme la conservation de l'énergie interne U , mais, il ne renseigne pas sur le sens dans lequel les transformations s'effectueront. On peut être amené à introduire une autre fonction : l'**enthalpie (H)**.

La quantité de chaleur Q_P reçue par un système, à pression constante, peut entraîner un changement d'état physique, sans changement de température qu'on appelle **Enthalpie H**.

L : est la chaleur latente de changement d'état qui représente la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une masse m d'un corps: $Q = m L$. Elle est exprimée dans ces conditions de température et de pression en $J. mol^{-1}$ ou en $J. kg^{-1}$, on l'appelle aussi **l'enthalpie de changement d'état** (Fusion, Vaporisation, Sublimation ...).

Le diagramme triangulaire en face (Figure I.8) précise le vocabulaire employé pour désigner les divers changements d'état.

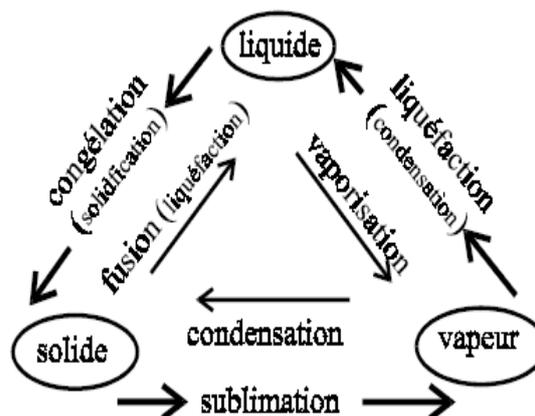


Figure I.8: Diagramme triangulaire des divers changements d'état

I.11.4.4. Fonction d'enthalpie H

La quantité de chaleur Q_p reçue par un système, à $P = C^{te}$, peut entraîner un changement d'état physique, sans changement de température qu'on appelle Enthalpie H. Cette fonction est aussi une fonction d'état. La variation de l'enthalpie ΔH pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

A l'énergie interne s'ajoute l'énergie PV dont les variations correspondent à l'énergie d'expansion ou de compression du système, H est toujours supérieure à U. C'est aussi une fonction d'état.

Cette fonction d'enthalpie est définie par : $H = U + PV$, donc $dH = dU + PdV + VdP$.

Or $dU = \delta Q + \delta W$ et $\delta W = - PdV$.

d'où : $dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$.

donc $dH = \delta Q + VdP$.

- Si la transformation est isobare ($P = C^{te}$, $dP = 0$) soit $dH = \delta Q_p = C_p dT$
- ΔH correspond donc à la quantité de chaleur mise en jeu quand la réaction est effectuée à pression constante, donc: $\Delta H = Q_p$.

On distinguera deux cas pour Q selon que la transformation se fait:

1. $P = C^{te}$: transformation isobare => Chaleur de réaction pour une transformation isobare:

$$\delta Q_p = n. C_p. dT \Rightarrow Q_p = \int n. C_p dT$$

2. $V = C^{te}$: transformation isochore => Chaleur de réaction pour une transformation isochore:

$$\delta Q_v = n. C_v. dT \Rightarrow Q_v = \int n. C_v dT$$

I.11.4.5. Expressions des compositions

Un grand nombre des expressions des grandeurs thermodynamiques sont établies uniquement à l'équilibre. Seulement pour les transformations réversibles ces expressions sont exploitables, pas pour les transformations irréversibles.

➤ **Coefficients calorimétriques et thermo-élastiques**

a. Coefficients calorimétriques

Les coefficients calorimétriques et thermo-élastiques sont des coefficients permettant d'exprimer, pour les premiers, la chaleur absorbée par un système thermodynamique et, pour les seconds, les variations de volume et de pression de ce système. Ces coefficients sont définis pour les corps purs comme pour les mélanges. Les transformations étudiées pour les établir s'effectuent sans changement de composition ni de phase.

Ces coefficients sont liés aux potentiels thermodynamiques, dont ils sont les dérivées secondes. Il est ainsi possible d'établir le signe des capacités thermiques et des coefficients de compressibilité, ainsi que diverses relations, notamment les relations de Clapeyron, relation de Mayer ...

Les coefficients calorimétriques sont liés aux variations de l'entropie du système. Les coefficients thermoélastiques permettent d'établir son équation d'état.

Soit une transformation infinitésimale où le système passe d'un état (P, V, T) à $(P + dP, V + dV, T + dT)$ en recevant de l'extérieur une quantité de chaleur δQ . On suppose $dT \neq 0$ et on définit la capacité thermique du système dans les conditions expérimentales considérées comme :

$$C_{C.E} = \frac{\delta Q}{dT}$$

$C_{C.E}$ caractérise la "réponse" (en température) du système à un afflux de chaleur. Sont très souvent utilisées :

1. La capacité thermique isochore (C_V : la capacité à volume constant) se définit par la dérivée partielle de l'énergie interne U par rapport à la température T calculée à volume V constant, soit :

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

Comme l'énergie interne, c'est une grandeur extensive, qui s'exprime en J/K. Elle dépend en général de la température T et du volume V . L'énergie interne est indépendante du volume V , et la capacité thermique isochore d'un gaz parfait monoatomique est dans ce cas particulier égale à une constante :

$$C_V = \frac{3}{2} RT$$

L'énergie interne $U(T, V)$ étant en général une fonction de la température T et du volume V , la capacité thermique isochore s'introduit naturellement dans la forme différentielle :

$$dU = C_V dT + (l - P) dV$$

Où l est un coefficient calorimétrique.

L'énergie interne U étant une fonction d'état, la forme différentielle précédente est une différentielle exacte, et on en déduit la relation :

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

La thermodynamique permet de montrer par ailleurs que le coefficient calorimétrique l est égal à :

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

2. La capacité thermique isobare (C_P : la capacité à pression constant)

On montre facilement que (avec $P = P_{\text{ext}}$):

$$C_P = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P$$

où $H = U + P V$ est l'enthalpie du système. Ce sont des quantités extensives, et on travaille fréquemment avec des capacités thermiques molaires (C_P et C_V) ou par unité de masse (c_P et c_V).

□ Pour un gaz parfait, la relation de **Mayer** est: $C_P - C_V = R$.

Lors d'une transformation à pression constante avec $P = P_{\text{ext}}$ la quantité de chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie ($Q = \Delta H$). Il est également utile de mémoriser que pour l'eau à 1 atm, $C_P(T = 15^\circ\text{C}) = 1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (voir la figure I.9). La capacité thermique C_P de l'eau a le comportement ci-dessous (à 1 atm). On fait souvent l'approximation $C_P = C_V = 1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour toute température et toute pression.

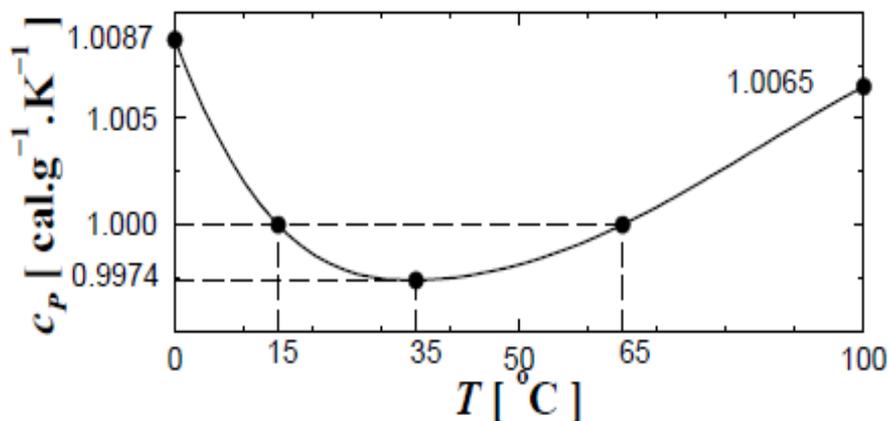


Figure I.9: La capacité thermique (C_P) de l'eau

La thermodynamique statistique permet de déterminer les valeurs des capacités thermiques molaires des gaz monoatomiques et diatomiques.

- Pour les premiers, on obtient : $C_P = 5/2 R = 20,785 \text{ kJ/kmol}$ $C_V = 3/2 R = 12,471 \text{ kJ/kmol}$
- Pour les gaz diatomiques usuels, à la température ambiante, on obtient : $C_P = 7/2 R = 29,1 \text{ kJ/kmol}$ $C_V = 5/2 R = 20,785 \text{ kJ/kmol}$.

La figure ci-dessous donne les évolutions de C_p pour quelques gaz typiques mono-, bi- et triatomiques.

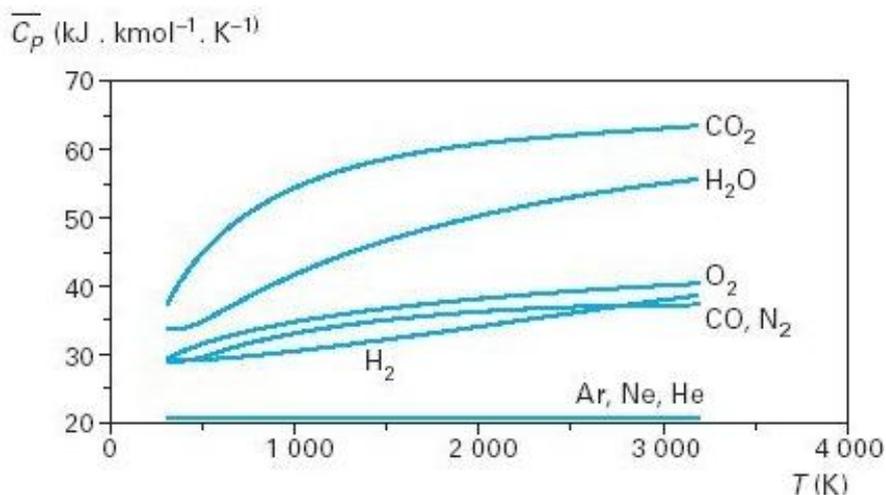


Figure I.10: Les évolutions de C_p pour quelques gaz

3. Coefficient de Laplace

En définissant, le coefficient de Laplace ou l'indice adiabatique d'un gaz (corps pur ou mélange), aussi appelé coefficient adiabatique, exposant, noté γ , est défini comme le rapport de ses capacités thermiques à pression constante (isobare) et à volume constant (isochore): $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

Cette grandeur sans dimension apparaît notamment dans la loi de Laplace: pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait, en supposant que ne dépend pas de la température. Cela donne (toujours pour un gaz parfait):

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad , \quad C_P = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$$

Pour un gaz parfait monoatomique ce coefficient vaut toujours $\frac{5}{3}$. Pour un gaz parfait diatomique il vaut $\frac{7}{5} = 1.4$ dans des conditions usuelles de température.

➤ Récapitulatif

L'identité fondamentale $dU(T, V)$ peut s'écrire:

$$T dS = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

Pour 1 mole de matière: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ chaleur molaire à $V=Cte$.

En posant $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = l$ on peut écrire : $TdS = C_V dT + l dV$

On obtient deux expressions analogues en choisissant (T, P) ou (P, V) comme jeu de variables indépendantes:

$$TdS = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \quad \text{soit: } TdS = C_P dT + h dP$$

Et : $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$ donc : $TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$.

Le tableau I.3 résumant les propriétés de divers modèles de fluides. Il est tiré de l'ouvrage de S. Olivier et H. Gié ("Thermodynamique", Technique et documentation, Lavoisier 1996).

Tableau I.3: Les propriétés de divers modèles de fluides

	Gaz parfait Mono atomique	Gaz parfait quelconque	Gaz parfait Di-atomique	Phase condensée
Equation d'état	$PV = nRT$	$PV = nRT$	$PV = nRT$	$V \approx C^{ste}$
U	$\frac{3}{2} nRT + U_0$	$n \times \text{fct}(T)$ $dU = C_V(T) dT$	$\frac{5}{2} nRT + U_0$	$dU \approx C_V(T) dT$
$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	$\frac{3}{2} nR$	$C_V(T) \geq \frac{3}{2} nR$	$\frac{5}{2} nR$	$C_V(T) \approx C_P(T)$
H = U + PV	$\frac{5}{2} nRT + U_0$	$n \times \text{fct}(T)$ $dH = C_P(T) dT$	$\frac{7}{2} nRT + U_0$	$dH \approx C_P(T) dT$
$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$	$\frac{5}{2} nR$	$C_P(T) \geq \frac{5}{2} nR$	$\frac{7}{2} nR$	$C_P(T) \approx C_V(T)$
$\gamma = C_P / C_V$	$\frac{5}{3}$	$\gamma(T)$	$\frac{7}{5} = 1.4$	≈ 1

➤ **Par convention**

1. Pour une réaction endothermique (qui se fait avec absorption de la chaleur) $\Rightarrow \Delta H > 0$.
2. Pour une réaction exothermique (qui se fait avec dégagement de la chaleur) $\Rightarrow \Delta H < 0$.
 - Si U joue un rôle particulier dans les transformations isochores, H joue un rôle dans les transformations isobares très utile en chimie.
 - Une transformation adiabatique se fait sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur: $\delta Q = 0$.

b. Coefficients thermo-élastiques

Pour un fluide quelconque, l'équation d'état est comme suit: $f(\mathbf{P}, \mathbf{V}, \mathbf{T}) = 0$. Donc, l'état d'équilibre donne deux variables thermodynamiques indépendantes. Soit: $P = f(V, T)$ ou $T = f(P, V)$ ou encore $V = f(T, P)$. On caractérise les propriétés thermo-élastiques par les coefficients positifs suivants:

1. Coefficient de dilatation à pression constante: α

Le coefficient de dilatation isobare (à pression constante), est une grandeur intensive exprimée en K^{-1} . Il représente la variation relative de volume due à une variation de température à pression constante : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

2. Coefficient d'augmentation de pression à volume constant: β

Le coefficient de compression isochore (à volume constant), est une grandeur intensive exprimée en K^{-1} . Il représente la variation relative de pression due à une variation de température à volume constant : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

3. Coefficient de compressibilité isotherme: χ_T

Le coefficient de compressibilité isotherme (à température constante), est une grandeur intensive exprimée en Pa^{-1} . Il représente la variation relative de volume due à une variation de pression à température constante: $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

➤ **Récapitulatif**

Les trois coefficients thermo-élastiques servent à exprimer la variation de volume ou de pression d'un corps pur ou d'un mélange à composition constante lors d'une transformation réversible:

$$\frac{dV}{V} = -\chi_T dP + \alpha dT$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{1}{P\chi_T} \frac{dV}{V} + \beta dT$$

En notant que la relation suivante est vérifiée: $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1$

Et compte tenu de : $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}$ on peut montrer que :

$$\chi_T \beta = \frac{\alpha}{P}$$

❑ Exemple d'application

- Pour un gaz parfait: $V = n R T / P \implies \alpha = 1 / T$.

$$P = n R T / V \implies \beta = 1 / T, \text{ donc } \chi_T = 1 / P$$

- Pour un gaz de Van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \implies \beta = \frac{R}{P(V-b)}$$

c. Relations de Clapeyron

En thermodynamique, les relations de Clapeyron, ou formules de Clapeyron, sont des relations établies par Émile Clapeyron. Les deux premières concernent deux des six coefficients calorimétriques et sont appelées collectivement relations de Clapeyron. La troisième concernant la pression de changement d'état est également appelée formule de Clapeyron.

1. Première relation de Clapeyron

Dans une transformation réversible, la chaleur Q absorbée par un corps pur ou un mélange de composition constante peut être exprimée à l'aide des coefficients calorimétriques selon :

$$\delta Q = T dS = C_V dT + l dV$$

Le coefficient de dilatation isotherme est une grandeur intensive exprimée en pascals, Pa. Il représente la chaleur absorbée rapportée à la variation de volume du corps engendrée par cette transformation ; on a, à température constante :

$$\delta Q_T = T dS = l dV$$

On a par conséquent, par définition :

$$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

En considérant la relation de Maxwell :

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

On obtient la première relation de Clapeyron : $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

Avec P la pression. Ceci implique la relation : $\frac{l}{T} = P\beta$

Avec le coefficient de compression isochore: $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

Pour un gaz parfait, selon la loi des gaz parfaits, la pression vaut : $P = \frac{nRT}{V}$, avec n la quantité de matière. On a ainsi, pour un gaz parfait : $l = P$.

2. Deuxième relation de Clapeyron

Dans une transformation réversible, la chaleur Q absorbée par un corps pur ou un mélange de composition constante peut être exprimée à l'aide des coefficients calorimétriques selon :

$$\delta Q = T dS = C_P dT + h dP$$

Le coefficient de compression isotherme est une grandeur extensive exprimée en mètres cubes. Il représente la chaleur absorbée rapportée à la variation de pression du corps engendrée par cette transformation ; on a, à température constante :

$$\delta Q_T = T dS = h dP$$

On a par conséquent, par définition : Coefficient de compression isotherme : $h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$

En considérant la relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Avec V est le volume. Ceci implique la relation :

$$\frac{h}{T} = -V\alpha$$

Avec le coefficient de dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Pour un gaz parfait, selon la loi des gaz parfaits, la pression vaut : $P = nRT/V$, avec n la quantité de matière. On a ainsi, pour un gaz parfait : $h = -V$.

3. Troisième relation de Clausius-Clapeyron (Formule de Clapeyron)

Cette relation différentielle établit, de façon implicite, la relation entre température et pression pour l'équilibre entre deux phases α et β .

Considérons deux phases α et β caractérisées par des entropies molaires absolues $S_{m,\alpha}$ et $S_{m,\beta}$, des volumes molaires $V_{m,\alpha}$ et $V_{m,\beta}$ et des enthalpies molaires $H_{m,\alpha}$ et $H_{m,\beta}$. La condition d'équilibre entre les deux phases s'écrit :

$$\mu_{\alpha}^{\circ}(T, P) = \mu_{\beta}^{\circ}(T, P).$$

L'égalité des deux fonctions implique l'égalité des différentielles :

$$d\mu_{\alpha}^{\circ}(T, P) = d\mu_{\beta}^{\circ}(T, P).$$

Soit : $-S_{m,\alpha}dT + V_{m,\alpha}dP = -S_{m,\beta}dT + V_{m,\beta}dP$.

Cette relation, dite de Clausius-Clapeyron se met sous la forme :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}.$$

La chaleur latente de changement d'état $L_{\alpha \rightarrow \beta}$ à la température T est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse du corps pur (à la température T et à la pression d'équilibre P) pour le faire changer d'état à la même température et à la même pression.

La valeur de $L_{\alpha \rightarrow \beta}$ est liée à la pente de la courbe de pression de vapeur saturante par la formule de Clapeyron : $\frac{dP}{dT} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T\Delta V}$.

Avec :

- $L_{\alpha \rightarrow \beta}$: chaleur latente égale à $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ (variation d'enthalpie) de changement d'état effectué à pression constante ;
- ΔV : variation du volume molaire V au cours du changement de phase.

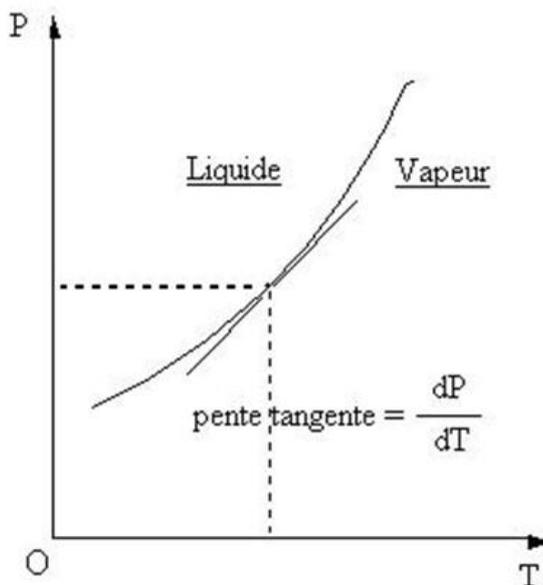
$$\text{Donc : } \frac{dP}{dT} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T\Delta V} \text{ ou } \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = T\Delta V \frac{dP}{dT}.$$

□ Remarque

Pour la fusion, la pente de la courbe $P = f(T)$ est très forte car ΔV est petit \Rightarrow le liquide et le solide ayant des volumes peu différents c-à-d la température de fusion varie peu avec la pression selon la figure I.11. Donc L ou ΔH est toujours positif pour la fusion (on doit chauffer) et le signe de la pente est positif en général car $V_{\text{liquide}} > V_{\text{solide}}$.

Plusieurs expressions de cette relation peuvent être proposées pour les différents changements d'état et noter que pour la vaporisation, $\Delta V = \frac{RT}{P} = V_G - V_L \approx V_G$ (pour une mole).

$$\text{Donc } \frac{dP}{dT} = \frac{L_{\text{vap}}}{RT^2} P \text{ soit } \frac{dP}{P dT} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{L_{\text{vap}}}{RT^2}.$$

Figure I.11: La courbe $P = f(T)$

Pour la vaporisation d'un corps, cette formule s'écrit: $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{L_{\text{vap}}}{RT^2}$, P étant la pression de vapeur saturante. Pour tous les corps purs L_{fusion} , L_{vapor} et L_{subli} sont supérieurs de 0 puisque $V_{\text{vapeur}} > V_{\text{liquide}} > V_{\text{solide}}$ donc on peut déduire qu'au point triple on a $L_{\text{subli}} = L_{\text{vapor}} + L_{\text{fusion}}$.

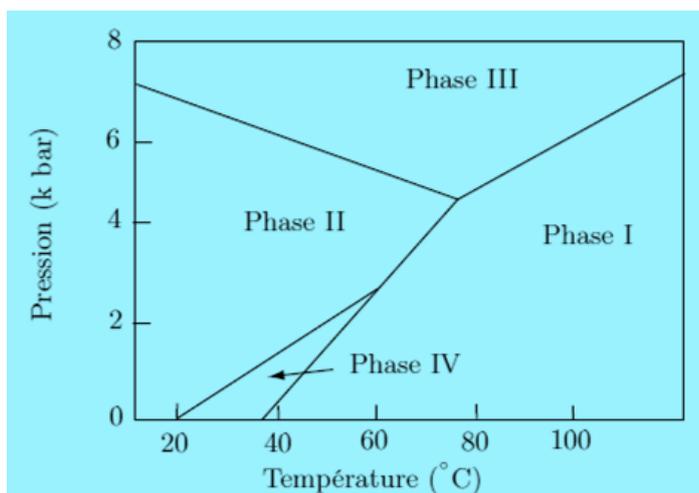
Le long de la courbe de vaporisation, comme $L_{\text{vap}} > 0$ la relation de Clapeyron entraîne que l'on a toujours $\frac{dP}{dT} > 0$. Idem pour la courbe de sublimation. Par contre cela n'est pas toujours valable pour la courbe de fusion car il arrive que le liquide soit plus dense que le solide.

En particulier, pour l'eau c'est l'inverse et la pente est négative $(\frac{dP}{dT})_{\text{fusion}} < 0$ (Cas des glaçons flottent sur le liquide).

□ Exercice d'application

Le PTFE est un polymère qui présente un diagramme de phase complexe puisque quatre formes allotropiques différentes ont pu être décelées en fonction de la température et la pression.

1. Que représentent les frontières $P=f(T)$ des différents domaines?
2. On se place à l'équilibre entre deux phases α et β .



On note $\mu^*_\alpha(T, P)$ et $\mu^*_\beta(T, P)$ le potentiel chimique du corps pur dans chacune des deux phases. Même s'il s'agit de phases condensées, ces potentiels chimiques dépendent de T et P .

- a. Quelle relation existe-t-il entre $\mu^*_\alpha(T, P)$ et $\mu^*_\beta(T, P)$ sur la courbe d'équilibre correspondante?

b. On se déplace de dP et dT tout en se maintenant sur la courbe d'équilibre, en déduire une relation entre dP , dT , les volumes molaires V^*_α , V^*_β et les entropies molaires S^*_α , S^*_β des corps purs.

c. En déduire l'expression de la chaleur latente de changement de phase des deux phases et de la pente de la courbe. $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H = T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S / \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sur la courbe d'équilibre}}$ (relation de Clapeyron).

3. Que signifie une pente positive?

4. Quels sont les changements de phase du PTFE observables sous la pression 1 bar?

□ Corrigé

1. La température de changement d'état d'un corps pur est fixée dès lors que l'on impose la pression. Vice versa, la pression pour laquelle le changement d'état intervient est fixée si l'on impose la température. Les frontières $P = f(T)$ sur le diagramme représentent la relation qui existe entre pression et température à l'équilibre de changement de phase:

□ Sur la frontière, on a équilibre entre les phases concernées;

□ En dehors de ces frontières on a rupture d'équilibre. On se trouve alors dans le domaine d'existence d'une seule phase.

2. a. A l'équilibre du changement de phase $\alpha = \beta$, on a égalité des potentiels chimiques:

$$\mu^*_\alpha(T, P) = \mu^*_\beta(T, P).$$

b. Tant que l'on se maintient sur la courbe d'équilibre $P = f(T)$, cette égalité reste vraie. En différenciant par rapport aux variables T et P , sur la courbe de changement d'état, on a $d\mu^*_\alpha = d\mu^*_\beta$. Soit: $V^*_\alpha dP - S^*_\alpha dT = V^*_\beta dP - S^*_\beta dT$.

c. On tire de l'égalité précédente que, sur la courbe de changement d'état du corps pur:

$$dP/dT = (S^*_\beta - S^*_\alpha) / (V^*_\beta - V^*_\alpha) = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S / \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V.$$

Par ailleurs, l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre du changement de phase :

$$\mu^*_\alpha(T, P) = \mu^*_\beta(T, P)$$

$$\text{Donne: } H^*_\alpha - T S^*_\alpha = H^*_\beta - T S^*_\beta \Leftrightarrow (H^*_\alpha - H^*_\beta) = T (S^*_\alpha - S^*_\beta).$$

$$\text{Soit: } \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H = T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S.$$

On déduit la formule de Clapeyron: $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sur la courbe d'équilibre}} = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S / \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H / T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V$.

$$\Leftrightarrow \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H = T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sur la courbe d'équilibre}} .$$

3. Si, par rapport à une frontière le domaine β apparaît à droite du domaine α , il faut augmenter la température (à pression constante) pour passer de α à β , le changement de phase est alors endothermique: $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H > 0$.

Si, par ailleurs, la pente de la courbe $P = f(T)$ est positive, on peut en déduire que $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V > 0$: le volume molaire de la phase β est donc plus grand que celui de la phase α ou encore, puisque: volume molaire = masse molaire / masse volumique, la masse volumique de β est plus faible que celle de α .

4. On trace une horizontale pour $P = 1$ bar. On observe les changements de phase:

- II \rightarrow IV vers 38°C;
- IV \rightarrow I vers 44°C.

I.11.5. Second principe de la thermodynamique

Le premier principe traduit le très général principe de conservation de l'énergie dans un système mais l'expérience montre que certaines transformations qui satisferaient le premier principe ne se produisent pas en réalité par exemple:

- L'énergie thermique n'est pas transférée d'un corps froid à un corps chaud; le transfert se fait toujours spontanément du chaud vers le froid.
- Un système subissant des évolutions cycliques ne peut transformer de la chaleur en travail (moteur thermique) s'il ne peut être en contact avec au moins deux milieux extérieurs à températures différentes...etc.

Le premier principe est donc insuffisant pour rendre compte de tous les phénomènes thermodynamiques et qu'il est donc nécessaire d'introduire un second principe.

I.11.5.1. Notion d'entropie

La notion de minimum ou de maximum est relative puisqu'il suffit de changer le signe dans la définition de la fonction pour changer la nature de l'extremum.

Le second principe de la thermodynamique postule l'existence de cette fonction et l'appelle entropie. Sa notation habituelle est **S**. La fonction entropie **S** est **maximale** pour un système thermodynamique isolé. L'entropie est une fonction d'état (énergie) qui mesure le désordre moléculaire. Elle est extensive et non conservative pour caractériser les systèmes en évolution.

I.11.5.2. Enoncé du deuxième principe de la thermodynamique

L'entropie de l'univers (**système + milieu extérieur**) ne peut pas diminuer au cours de son évolution (voir la figure I.12). L'univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps. La variation ΔS peut s'écrire pour un système isolé ou pas entre deux temps t_1 et t_2 par la somme de deux termes:

$$\Delta S = S_{\text{échangé}} + S_{\text{créé}} \quad \text{d'ou:}$$

$$S_{\text{échangé}} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{avec } S_{\text{créé}} \geq 0.$$

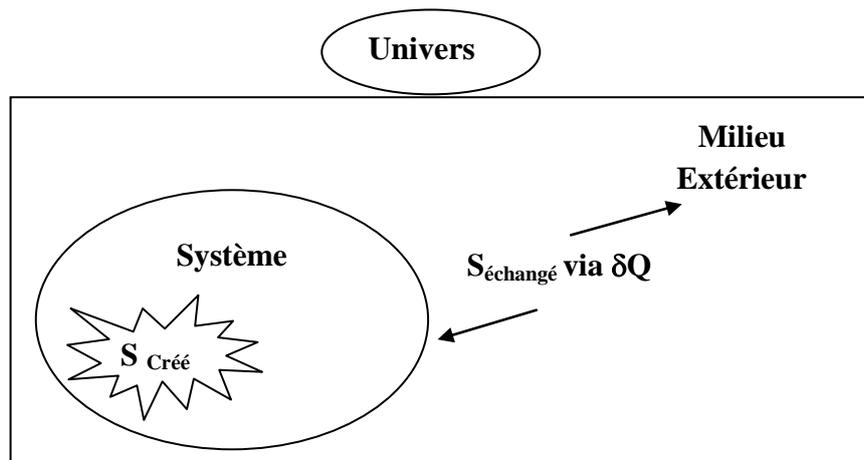


Figure I.12: Schéma descriptif du deuxième principe de la thermodynamique

D'où:

- $\Delta S_{\text{interne}}$: l'entropie créée dans le système.
- $\Delta S_{\text{échange}}$: l'entropie échangée entre le système et le milieu extérieur: $S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q_{\text{éch}}}{T}$.

$\Delta S_{\text{interne}}$ et $\Delta S_{\text{échange}}$ dépendent de la nature de transformation.

L'entropie S est en fonction de l'état microscopique (le nombre d'état microscopique (Ω)) qui mesure le désordre à l'échelle moléculaire, d'où: $S = k_B \ln(\Omega)$ (formule due à **L. Boltzmann**)
Une convention théorique définit sa dimension : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$. La définition n'est valide qu'à l'équilibre. Ces considérations sur le désordre microscopique ouvrent le champ de la thermodynamique statique.

I.11.5.3. Critères d'évolution d'un système

Pour une variation élémentaire (transformation infinitésimale):

$$dS_{\text{système}} = \delta S_{\text{interne}} + \delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T} + \delta S_{\text{interne}}$$

- $\delta S_{\text{interne}} = 0 \Rightarrow$ une transformation réversible (Equilibre thermodynamique).
- $\delta S_{\text{interne}} > 0 \Rightarrow$ une transformation irréversible (Transformation naturelle ou spontanée).

Donc, le terme de création interne d'entropie est toujours positif ou nulle.

1. Pour une transformation réversible on a donc : $dS_{\text{syst}} - \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = 0$.

$$\Rightarrow dS_{\text{syst}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

2. Pour une transformation irréversible: $dS_{\text{syst}} - \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} > 0 \Rightarrow dS_{\text{syst}} > \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$.

- dS est différentielle totale exacte alors que $\delta S_{\text{échange}}$ et $\delta S_{\text{interne}}$ ne le sont pas en général.

I.11.5.4. Influence de la température sur la signification physique de l'entropie

On en déduit que si on passe d'un état ordonné à un état désordonné, l'entropie augmente selon deux aspects:

- **Aspect qualitatif** : L'entropie S augmente quand la température T augmente. Passage de solide à liquide puis gaz, (S augmente).
- **Aspect quantitatif** : L'entropie d'un corps augmente lorsque l'agitation moléculaire augmente (la température s'élève à pression constante), c'est-à-dire à pression P constante et en l'absence de transformation de matière: $dS = \frac{C_p dT}{T}$

Soit pour une mole de corps pur: $dS_i^* = \frac{C_{pi} dT}{T}$

Par intégration : $S_i^*(T) = S_i^*(298K) + \frac{C_p \ln T}{298}$

- Plus le désordre augmente \Rightarrow plus S croît et $\Delta S > 0$.
- Plus le désordre diminue \Rightarrow plus S décroît et $\Delta S < 0$.

La figure I.13 montre que pour une substance donnée, les particules sont plus ordonnées à l'état solide qu'à l'état liquide. Le désordre est maximal à l'état gazeux.

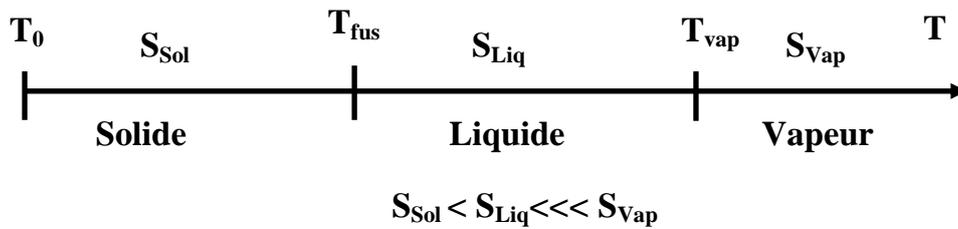


Figure I.13: Schéma descriptif l'ordre de désordre entre les états de la matière

II.11.5.5. Application de deuxième principe de la thermodynamique aux transformations

L'entropie d'un système est toujours supérieure à la somme des entropies des corps purs car le mélange introduit du désordre.

- ✓ **Conséquence:** Une difficulté pour calculer la variation d'entropie accompagnant une réaction chimique.

a. Transformation réversible ($\delta S_{\text{int}} = 0$)

Pour une transformation réversible quelconque de 1→2:

- ✓ D'après le 2^{ème} principe: $dS = \frac{\delta Q}{T}$
- ✓ D'après le 1^{er} principe: $\delta Q = dU + PdV \Rightarrow dS - \frac{dU}{T} - \left(\frac{p.dV}{T}\right) = 0$
 - Si $V=Cte \Rightarrow TdS - dU = 0$.
 - Si $P=Cte \Rightarrow TdS - dH = 0$.

b. Transformation irréversible ($\delta S_{\text{int}} > 0$)

Pour une transformation irréversible quelconque de 1→2: $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} < \Delta S$.

$\Delta S = 0$ pour deux sources de températures.

Finalement, on peut écrire: $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{int}}$

- ✓ D'après le 1^{er} et 2^{ème} principe : $\Rightarrow dS - \frac{dU}{T} - \left(\frac{p.dV}{T}\right) > 0$
 - Si $V=C^{te} \Rightarrow TdS - dU > 0$.
 - Si $P=C^{te} \Rightarrow TdS - dH > 0$.

D'un point de vue microscopique, une augmentation de l'entropie s'interprète par une augmentation du désordre du système.

I.11.5.6. Application du deuxième principe à la détente isotherme d'un gaz parfait

a. Transformation réversible ($\delta S_{\text{int}} = 0$)

- ✓ D'après le premier principe : $dU = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}}$
- ✓ D'après le deuxième principe : $dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$

$$\Rightarrow dS = -\frac{\delta W_{\text{rév}}}{T} = P \frac{dV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

La variation d'entropie du système gazeux passant de 1 → 2: $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$.

b. Transformation irréversible ($\delta S_{int} > 0$)

Sachant que: $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{int}$

Variation d'entropie du système: $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ car S est une fonction d'état ($\Delta S_{rév} = \Delta S_{irrév}$)

Variation d'entropie échangée avec le milieu extérieur: Au cours d'une détente isotherme à ($T = T_{ext}$) passant de $1 \rightarrow 2 \Rightarrow$ Le système reçoit de la chaleur: $Q_{irrév} = -W_{irrév}$ et $\Delta U = 0$.

On en déduit: $\Delta S_{échange} = \frac{Q_{irrév}}{T} = -\frac{W_{irrév}}{T} = \frac{P_{ext}(V_2 - V_1)}{T}$.

Par contre l'entropie créée à l'extérieur du système:

$$\Delta S_{int} = \Delta S_{syst} - \Delta S_{échange} = -\frac{W_{rév}}{T} + \frac{W_{irrév}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{P_{ext}(V_2 - V_1)}{T} > 0.$$

Sachant qu'au cours de la détente: $|W_{rév}| > |W_{irrév}| \Rightarrow$ Il y a une création d'entropie lors d'une transformation irréversible.

➤ **Récapitulatif**

Le tableau I.4 résumant les différentes caractéristiques et variations d'entropie.

Tableau I.4: Les différentes caractéristiques et variations d'entropie

Transformations	Caractéristiques	Variation d'entropie
isochore	$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow \delta W = 0$ $\Rightarrow n C_V dT = T dS$	$dS = n C_V \frac{dT}{T} \Leftrightarrow \Delta S = n C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$
isobare	$P = C^{te}$	$dS = n C_P \frac{dT}{T} \Leftrightarrow \Delta S = n C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$
isotherme	$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = 0$	$dS = \frac{PdV}{T} = nR \frac{dV}{V} \Leftrightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
adiabatique	$\delta Q = 0$	$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S = 0$

I.11.6. Troisième principe de la thermodynamique (principe de Nernst)

L'entropie molaire de tout corps pur parfaitement cristallisé dans son état stable est nulle au zéro absolu (à la température absolue : $T = 0 \text{ K}$) soit :

$$S(\text{Cristal parfait}, 0\text{K}) = 0$$

La signification de ce principe est qu'il n'y a aucun désordre dans un cristal pur parfait à $T = 0\text{K}$, c'est-à-dire il n'y a aucune agitation thermique à cette température.

Sachant que:

- Si le cristal existe sous plusieurs formes allotropiques. $S(0\text{K}) = 0$ pour la forme la plus stable. $S(0\text{K}) = 0$
- Si le cristal présente des défauts (Interstitiels, Lacunes, Dislocations....): $S(T) > 0$
 $S(0\text{K}) > 0$

Si on chauffe de 0 à T K, l'agitation thermique fait déplacer certains atomes qui laissent leurs sites vides (\square : Lacunes) et se mettent en position interstitielle. Dans ce cas là: le désordre augmente et par la suite l'entropie augmente (plus la température augmente \Rightarrow plus le désordre augmente).

Considérant les trois états de la matière, l'entropie augmente lors de la fusion. Elle augmente nettement lors de la vaporisation. Ce principe énonce l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu (le record atteint est $\approx 10^{-10}$ K).

1.12. Fonctions thermodynamiques et les relations de Gibbs

Les systèmes chimiques ont les propriétés suivantes:

1. La pression et la température sont uniformes dans tout le système. On appellera P la pression du système et T sa température;
2. Les équilibres thermiques et mécaniques sont réalisés;
3. Chaque phase est uniforme en composition;
4. Les compressions et les détentes peuvent être représentées par le modèle quasi statique.
5. Le travail reçu par le système est alors: $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ ou P_{ext} est la pression associée à la force des contraintes extérieures.
 - Dans ces conditions, l'expression de la forme différentielle de l'énergie interne est: $dU = \delta Q - P_{\text{ext}} dV \Leftrightarrow dU = T_{\text{ech}} dS - T_{\text{ech}} dS_c - P_{\text{ext}} dV$.
 - L'équilibre thermique étant réalisé $T = T_{\text{ech}}$ et $dU = T dS - T dS_c - P_{\text{ext}} dV$.
 - U étant une fonction d'état, on peut choisir un chemin réversible pour calculer dU. Si la transformation est réversible $P_{\text{ext}} = P$ et $dS_c = 0$, il vient: $dU = T dS - P dV$. Cette relation est la relation fondamentale pour un système fermé de composition constante.

I.12.1. Energie interne

La fonction énergie interne ou l'équation fondamentale de Gibbs est donnée par :

$$U = U(S, V).$$

Relation très utile où la pression est constante et la variation de chaleur se fait par celle de l'entropie. La variation infinitésimale de la fonction d'état de l'énergie interne dU s'écrit:

$$dU(S, V) = T dS - P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV.$$

$$\text{Donc: } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \text{ et } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

I.12.2. Enthalpie

L'enthalpie d'un fluide homogène est définie par : $H = H(S, P) = U + PV$.

La différentielle: $dH = dU + VdP + PdV$. et y injectant (premier principe): $dU = \delta Q - PdV$. Si la transformation est isobare ($P = \text{Cte}$) \Rightarrow dH représente alors uniquement la quantité de chaleur reçue par le système fermé: $dH = \delta Q + VdP$.

Et en y injectant l'entropie (deuxième principe): $dH = TdS + VdP$. Ainsi:

- $H = PV + U$ fonction d'état où nous maîtrisons la pression et l'entropie comme variables indépendantes
- Pour U seule, nous maîtrisons l'entropie et le volume en tant que variables indépendantes. Nous allons donc utiliser les deux relations suivantes qui vont nous être utiles:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

La variation infinitésimale de la fonction d'état de l'enthalpie dH s'écrit en fonction de l'entropie S et la pression P :

$$dH(S, P) = TdS + VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

$$\text{Donc: } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \text{ et } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

I.12.3. Enthalpie libre (Energie de Gibbs)

On définit alors une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs, qui pourra rendre compte des deux principes de la thermodynamique. C'est une grandeur extensive, dimensionnée : enthalpie libre G (Joule): $G = G(T, P) = H - TS$.

Compte tenu de l'expression de dU déjà établie pour un système fermé de composition constante, on a la différentielle: $dG = T dS - PdV + d(PV) - d(TS)$, soit : $dG = V dP - S dT$

Par conséquent on tire: $dG(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$.

$$\text{Donc: } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ et } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T.$$

I.12.4. Energie libre

Les relations écrites précédemment, si elles sont très simples à obtenir, ont l'inconvénient de ne pas être d'utilisation pratique, ne serait-ce que parce que l'entropie S apparaît comme une variable décrivant l'état du système. On préfère utiliser des variables d'état plus palpables ! C'est pourquoi on a introduit une nouvelle fonction appelée énergie libre.

L'énergie libre F , ou **fonction de Helmholtz**, du nom du physicien allemand H. Helmholtz est définie par la relation : $F = F(T, V) = U - TS$.

Cette fonction donne simplement la différence entre l'énergie interne et l'énergie calorique dissipée à cause de l'entropie à une température donnée. L'idée étant cette fois de contrôler le volume et la température comme variables indépendantes. Nous avons donc pour l'énergie libre la forme différentielle: $dF = dU - SdT - TdS$.

En y injectant le premier principe et deuxième principe:

$$dF = (\delta Q - PdV) - SdT - TdS = (TdS - PdV) - SdT - TdS = -PdV - SdT$$

La différentielle de la fonction d'énergie libre s'écrit: $dF = T dS - P dV - d(TS)$ qui donne par la suite: $dF(T, V) = -SdT - PdV = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$

$$\text{Donc: } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \text{ et } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

□ Remarque

Les deux fonctions de l'énergie libre et l'énergie de Gibbs permettent donc de déterminer l'évolution d'un système soumis à une transformation dans le cas où seules les forces pressantes travaillent :

- ✓ à volume et température constants, F diminue.
- ✓ à pression et température constantes, G diminue.

L'enthalpie libre est donc une fonction d'importance capitale en chimie, puisque la plupart du temps, on se place dans des conditions de pression constante, et que la connaissance de G nous permet de déterminer l'évolution du système ainsi que les conditions d'équilibre (lorsque G est constante et minimale). Lors d'une transformation isotherme réelle, on a : $\Delta_T F \leq W$.

- L'égalité étant bien sûr obtenue si la transformation est réversible.
- Cette relation montre que l'énergie libre d'un système représente le travail maximal que ce système peut fournir à l'extérieur, lors de transformations isothermes.
- Par conséquent, dans le cas d'une transformation isotherme et isobare la variation d'enthalpie libre est nulle. Nous avons donc quatre relations appelées "équations de Gibbs":

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

I.13. La phase

Bien souvent, les valeurs des variables d'état ne sont pas les mêmes en tous les points du système. Pour décrire ce système, on est alors amené à le diviser en portions au sein desquelles chacune des variables d'état a une même valeur quel que soit l'endroit considéré : c'est ce qu'on appelle des portions homogènes ou encore **phases**.

Alors, la phase est un milieu dont les propriétés varient de façon continue dans l'espace. Un état de la matière est caractérisé par un ensemble de propriétés physiques auxquelles on associe des grandeurs macroscopiques : le volume V , la masse m , l'aimantation M , *etc.* On peut alors distinguer différents états de manière évidente : gaz, liquide et solide par exemple. Les propriétés mécaniques de la matière permettent de distinguer ses états.

On a vu que dans le modèle du gaz parfait, valable à haute température et grand volume spécifique, on néglige les forces d'interaction entre molécules, lesquelles sont très mobiles. Au contraire, à faible température et faible volume, ces forces sont prépondérantes, et assurent la cohésion de l'ensemble : c'est l'état solide. Entre ces deux états (solide et gaz parfait), on trouve des états intermédiaires, qui sont le liquide et le gaz réel.

Dans l'état solide, les atomes sont régulièrement disposés dans un réseau cristallin, et se contentent de vibrer autour d'une position moyenne fixe. Plus on fournit de l'énergie au système, plus ces vibrations sont importantes. Si l'on en fournit suffisamment, le réseau finit par se disloquer, et le solide se transforme en liquide.

Le même phénomène se produit entre liquide et gaz : si l'on fournit suffisamment d'énergie au liquide, certaines molécules arrivent à vaincre les forces d'attraction des autres molécules, et franchissent la surface séparant le liquide du gaz (vaporisation).

Il faut noter que le passage direct de l'état solide à l'état de vapeur est possible : il s'agit de la sublimation. La figure I.14 donne le nom des différentes transitions de phase possibles entre les états solide, liquide et gazeux.

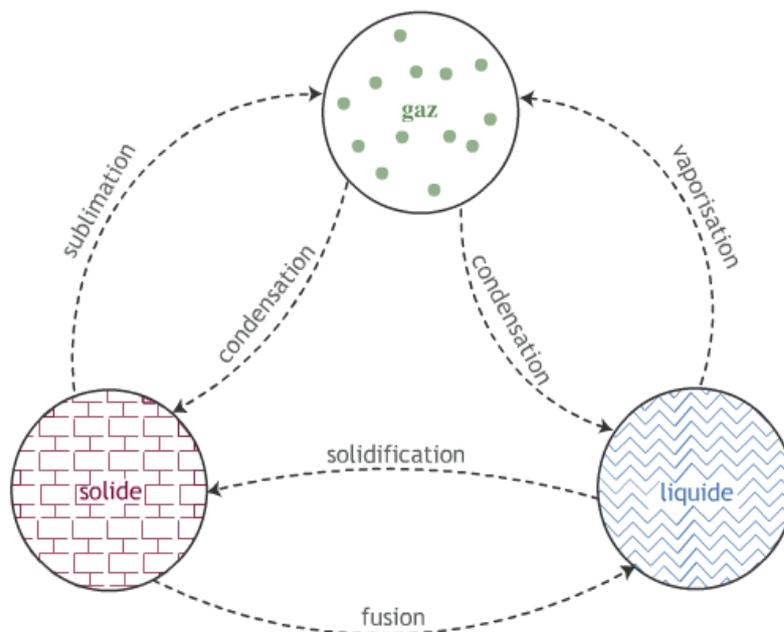


Figure I.14: Transitions entre les états solide, liquide et gazeux

I.14. La règle des phases (la variance ou la règle de Gibbs)

En thermodynamique et en chimie, la **variance** V est le nombre de paramètres intensifs et indépendants qui caractérisent un état d'équilibre. D'une autre manière, c'est le nombre maximum de paramètres que peut fixer librement l'expérimentateur sans rompre l'équilibre. Il existe deux méthodes de calcul de la variance V :

- **Calcul direct** : on fait l'inventaire des paramètres intensifs décrivant l'équilibre et des relations liant ces paramètres. La variance est alors la différence entre le nombre de paramètres (non indépendants) et le nombre de relations;
- **Calcul indirect**: Dans le domaine de stabilité d'une phase, on peut faire varier la température et la pression, et la phase va continuer d'être stable. Au moment où deux phases sont en équilibre, on peut choisir ou la température ou la pression et l'autre paramètre est fixé en même temps. Enfin, le point triple ne laisse aucun degré de liberté car il se trouve à une seule température et une seule pression.

En généralisant cette observation on arrive à la **règle des phases de Gibbs** qui peut s'écrire:

$$V = n - r - p + a - \varphi$$

Où n : est le nombre de constituants,

r : est le nombre d'équations chimiques indépendantes (autres que sur les phases),

p : représente le nombre de conditions imposées par l'expérimentateur,

a : correspond au nombre de paramètres (entre pression et température) que l'on a le droit de modifier. Le facteur thermodynamique " a " peut prendre la valeur 0, 1 ou 2 :

- 0 si T et P sont fixés (notamment le cas du point triple),
- 1 si seulement l'un des deux est fixe (le cas d'un changement d'état en cours),
- 2 si P et T peuvent varier librement (le cas où l'on se trouve face à un corps dans un seul état de la matière liquide, solide ou gazeux-) à la contribution de la température et/ou de la pression (1 si seule la température intervient, ou 2 si la pression intervient également),

ϕ est le nombre de phases.

On pourra également définir le nombre de constituants indépendants C tel que $C = n - r - p$.

Dans le cas très courant d'un mélange sans contrainte extérieure ($p = 0$), dans lequel aucune réaction chimique n'a lieu ($r = 0$) et pour lequel les facteurs d'équilibre sont la pression et la température ($\mathbf{a} = \mathbf{2}$) on obtient la relation : $V = C + 2 - \phi$.

1. La variance est **réduite** dans les équilibres liquide \Leftrightarrow solide et solide \Leftrightarrow solide c-à-d l'influence de la pression est négligeable. Dans ce cas l'expression de la variance change en donnant une **variance réduite V'** : $V' = C + 1 - \phi$

où C : est le nombre de constituants indépendants,

ϕ : le nombre de phases en présence du système,

$\mathbf{1}$: Correspond à la variable intensive thermodynamique: La température (T).

❑ Remarque

On peut aussi satisfaire la condition de calcul de la variance ou la variance réduite d'une réaction chimique à travers le calcul de $\Delta \sum_i \nu_i = (\sum_i \nu_i)_{Produit} - (\sum_i \nu_i)_{Réactif}$:

- Si $\Delta \sum_i \nu_i = 0 \Rightarrow$ Le facteur thermodynamique $a = 1$ et la variance est réduite $V' = C + 1 - \phi$.
- Si $\Delta \sum_i \nu_i \neq 0 \Rightarrow$ Le facteur thermodynamique $a = 2$ et la variance est $V = C + 2 - \phi$.
- Si $\Delta \sum_i \nu_i \geq 2 \Rightarrow$ On peut déplacer les équilibres (d'une réaction chimique) sans qu'il y ait rupture d'équilibre.
- Si $\Delta \sum_i \nu_i < 2 \Rightarrow$ Il y a une rupture d'équilibre.

I.15. Le corps pur

Un corps pur est constitué d'une seule espèce chimique. Il se présente sous une ou plusieurs de ses phases solides, liquide et gazeuse, en fonction des conditions de pression et de température.

I.15.1. Diagramme d'un corps pur

Le diagramme triangulaire précise le vocabulaire employé pour désigner les divers changements d'état (voir la figure I.14). Le plan T -P est divisé en trois régions (selon Clapeyron). Dans chacune des régions la variance est $V = 2$. On peut donc y fixer P et T arbitrairement sans modifier la nature de la phase. La figure I.15 montre que ces trois régions sont séparées par les courbes de sublimation (S), de fusion (F) et de vaporisation (V). Généralement, un corps pur existe sous une seule phase pour une pression et une température données, sauf :

- au **point triple**, où les 3 phases coexistent à une température et une pression données (Ce point est unique). La notion de point triple s'applique principalement aux diagrammes de phase des corps purs.
- pour un couple (pression, température) correspondant à un changement d'état (ou transition de phase) soit :
 1. entre 2 phases solides : transformation entre 2 variétés allotropiques;
 2. entre une phase solide et une phase liquide : fusion - solidification ;
 3. entre une phase solide et une phase vapeur (gaz) : sublimation - condensation ;

4. entre une phase liquide et une phase vapeur : vaporisation - liquéfaction ; la courbe de changement d'état liquide-vapeur s'interrompt en un point appelé point critique.
2. Le **point critique** d'un corps pur est le point du diagramme température-pression où s'arrête la courbe d'équilibre liquide-gaz avec $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = (\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T = 0$. Le long de cette courbe (qui part du point triple solide-liquide-gaz, généralement noté T), la différence de masse volumique entre liquide et gaz, $\rho_l - \rho_g$, diminue jusqu'à s'annuler au point critique. En ce point, généralement noté C, toutes les propriétés des deux phases (indice de réfraction, chaleurs massiques, etc.) deviennent identiques. Aux températures et pressions supérieures à celles du point critique on ne peut plus distinguer une phase liquide d'une phase gaz, on passe continûment des propriétés d'un liquide (à haute pression et relativement basse température) à celles d'un gaz (à relativement basse pression et haute température) : le corps pur est alors qualifié de **fluide supercritique**.

Si l'on fait varier la température et la pression de telle sorte que le point représentatif dans le diagramme température-pression se déplace sans franchir la courbe d'équilibre on n'observe qu'une évolution continue, même si l'on part d'un point du domaine liquide pour arriver à un point du domaine gazeux. C'est seulement au franchissement de cette ligne qu'on peut observer une transition de phase **liquide** → **gaz** (vaporisation) ou **gaz** → **liquide** (liquéfaction). Lorsque toutes les phases représentées correspondent à des états physiques différents, on parle parfois de diagramme de changement d'état.

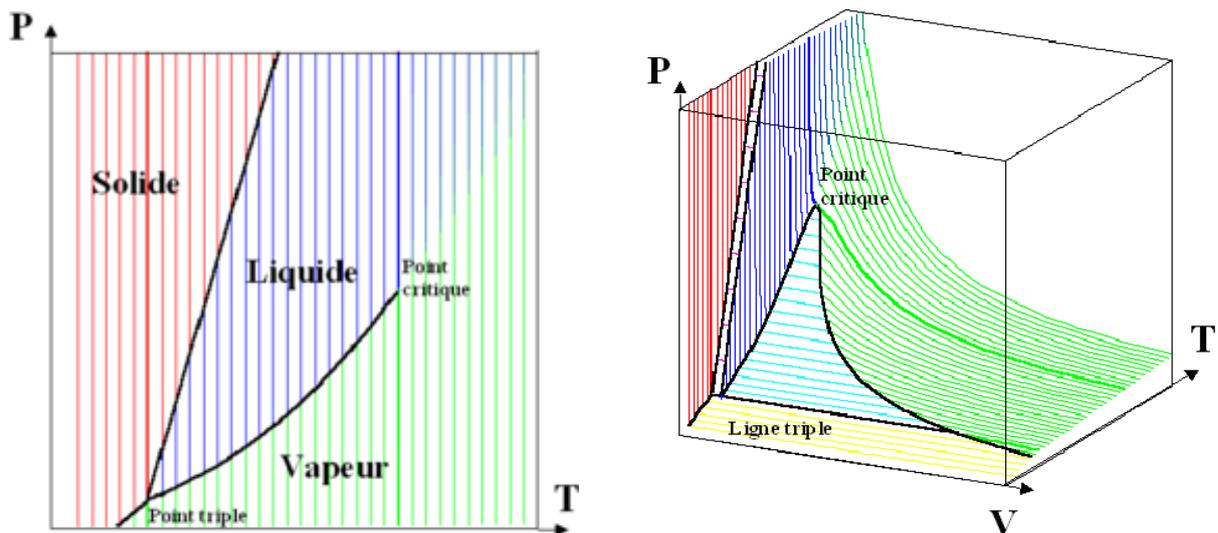


Figure I.15: Exemples de diagrammes de phase de corps pur et graphique tridimensionnel volume-température-pression

I.15.2. Variance d'un corps pur

1^{er} cas: Une phase unique d'un corps pur

- $C = 1$ et $\phi = 1$, la variance est $V = 2 \Rightarrow P$ et T d'un gaz parfait peuvent être fixées arbitrairement. Toutes les autres variables intensives sont alors déterminées.
- Une situation analogue est valable pour un fluide quelconque. Cela signifie qu'il existe une équation d'état, relation entre la masse volumique, la température et la pression.

2^{ème} cas : Un mélange de deux gaz parfaits

NB: Le mélange de gaz parfaits \Leftrightarrow un gaz parfait de masse molaire M.

- Un mélange de deux gaz à l'équilibre thermodynamique constitue une seule phase : $C = 2$ et $\phi = 1$, $V = 3$. \Rightarrow P, T, et la proportion moléculaire peuvent être fixées arbitrairement \Rightarrow la détermination de la masse volumique du mélange gazeux " ρ " sa chaleur spécifique molaire, les pressions partielles ainsi que l'énergie interne d'une mole de mélange.

3^{ème} cas: Deux phases d'un même corps pur :

- Une phase liquide en équilibre avec une phase vapeur. $C = 1$ et $\phi = 2 \Rightarrow V = 1$.
- ✓ Pression fixée \Rightarrow l'équilibre liquide vapeur ne peut être obtenu qu'à une température précise.
- ✓ Réciproquement, la pression à l'équilibre est une fonction de la température. Elle est appelée "**pression de vapeur saturante**", $P_s = P_s(T)$.
- ✓ De même l'équilibre entre le liquide et le solide intervient à la pression $P_f = P_f(T)$. La relation peut être inversée sous la forme $T_f = T_f(P)$. T_f est la température de fusion à la pression P.
- ✓ L'équilibre solide-gaz conduit lui aussi à une température de sublimation qui est une fonction de la seule pression. la courbe (V) se termine au "**point critique**".

4^{ème} cas : Equilibre triphasé solide-liquide-vapeur d'un corps pur "point triple"

- Un seul constituant et trois phases sont en présence : $V = 0 \Rightarrow$ **Aucune variable intensive** n'est susceptible d'être fixée arbitrairement. Cela signifie que cet équilibre ne peut se réaliser que pour une pression P_T et une température T_T fixées (point triple: les trois phases sont effectivement présentes).

□ Exemples d'applications

1. L'eau liquide se transforme en vapeur à la pression atmosphérique normale lorsqu'on la chauffe de façon quasi statique. La figure I.16 montre qu'il n'y a pas d'air au dessus du piston, seulement de la vapeur.

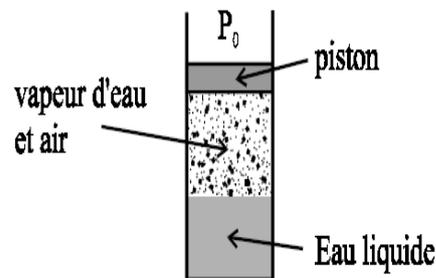


Figure I.16: Transformation d'eau liquide en phase vapeur

Au point triple, c'est-à-dire quand les trois phases solides, liquide et vapeur coexistent, on a un seul constituant, l'eau ($n = 1$). Il n'y a aucune transformation chimique donc aucune équation chimique et $r = 0$. Le nombre de phases est $\phi = 3$ (solide, liquide et vapeur). Si l'expérimentateur n'impose aucune condition ($p = 0$) on obtient :

$$V = (1 - 0 - 0) + 2 - 3 = 0$$

La variance est nulle: en effet, c'est la nature qui fixe complètement les paramètres intensifs au point triple, qui ne s'observe qu'à une pression et une température données. La figure I.17 représente le point triple de l'eau, $T_3 = 273,16\text{K}$ et $P_3 = 623\text{Pa}$.

En règle générale, les courbes de changement d'état $P = f(T)$ sont croissantes. Une exception notable est celle de l'eau, pour laquelle la courbe de fusion-solidification est décroissante (ceci implique que la glace flotte sur l'eau liquide).

La courbe de fusion de l'eau avec pente négative \Rightarrow la glace fond sous pression (il y a de l'eau sous les patins à glace \Rightarrow glisse plus facilement) en réalité : état liquide = état gaz = état fluide.

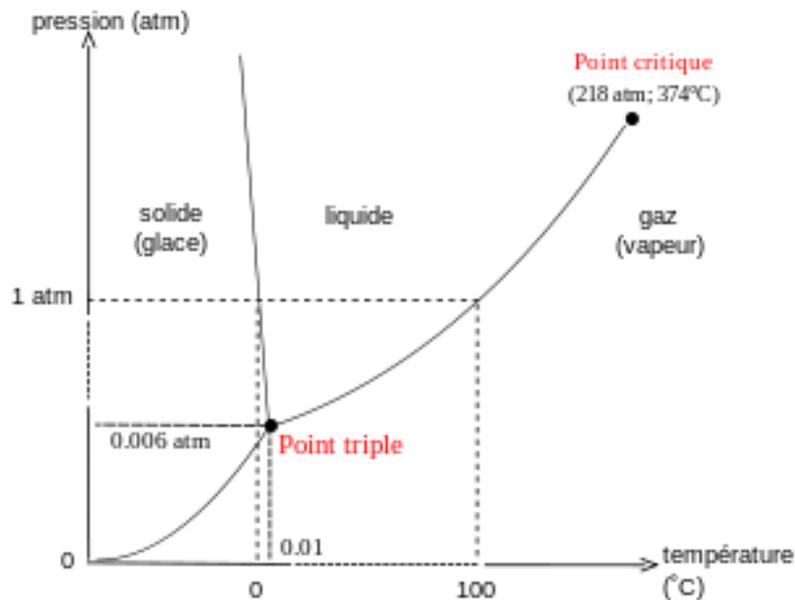


Figure I.17: Diagramme de phase de l'eau

❑ Remarque

- ✓ Si le système est constitué d'une seule substance chimique (eau par exemple) et qu'il est homogène (sa densité est uniforme), on dit que l'état correspond à une phase et que le système est **monophasique**. Cette définition est étendue à des systèmes homogènes mais avec plusieurs constituants (un mélange alcool-eau par exemple).
- ✓ Un système peut être hétérogène (bulles de vapeur dans un liquide par exemple). Dans ce cas, le système est dit **poly-phasique** et il ne peut pas être décrit par un état unique mais par une juxtaposition d'états monophasiques.

2. Prenons un fil de fer pur, tendu à l'horizontale, une masse étant fixée au milieu du fil. On envoie un courant électrique dans le fil, de façon à élever sa température. Vers 1200K, le fil se déforme de façon soudaine, et la masse accrochée en son centre descend. Lorsque la température est abaissée par réduction de l'intensité électrique, le fil se contracte et la masse remonte. Il s'agit d'une transition entre le fer (α) (réseau cristallin cubique centré) et le fer (γ) (réseau cristallin cubique à faces centrées).

Pour finir, mentionnons que l'exemple relatif au fer pur qui dévoile un polymorphisme métallique, et montre qu'un solide peut exister sous plusieurs phases. Le diagramme de phase de fer est représenté sur la figure I.18. Il est donc possible de rencontrer des transitions de phase de solide à solide, qui correspond à une simple **réorganisation du réseau cristallin**, alors que la fusion est une destruction de celui-ci. Il n'en demeure pas moins que c'est aussi une transition de phase.

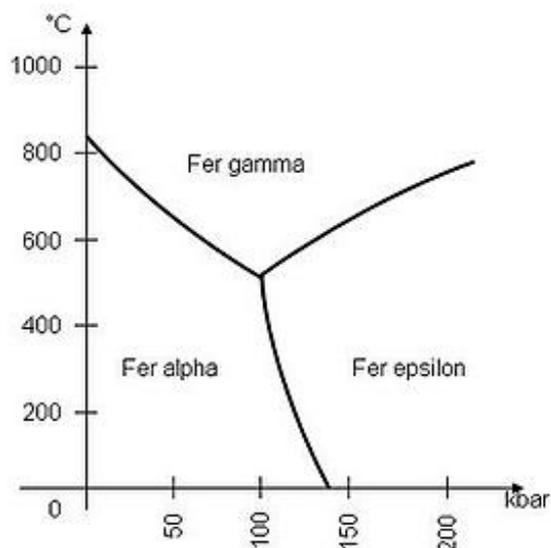


Figure I.18: Diagramme de phase de fer

3. On peut également citer le cas de l'étain (étain blanc au-dessus de 291K, étain gris au-dessous de cette température). Si l'on met de l'étain dans une coupelle, et qu'on la chauffe, on assiste à la fusion du métal vers 505 K. Au-delà de cette température, le métal est entièrement liquide.
4. Contrairement aux solides, les gaz ne peuvent exister que dans une phase unique. Il en va de même des liquides, à l'exception notable de l'hélium, pour lequel il existe deux phases liquides différentes (l'hélium I et l'hélium II).

I.15.3. Phénomène d'ébullition d'un corps pur

Toute substance liquide, émet des vapeurs en quantité telle que la pression partielle de ce corps dans la phase gazeuse atteigne une valeur qui dépend de la température du liquide. Cette pression partielle est la **tension de vapeur du liquide**. La tension de vapeur augmente avec la température. Lorsque la tension de vapeur atteint une valeur égale à la pression totale qui règne au dessus du liquide, il y a ébullition.

1. La température d'ébullition d'une substance pure est influencée par divers facteurs tels que la pression. Elle augmente avec la pression environnante.
2. La température normale d'ébullition des substances pures est fonction des caractéristiques de leur molécule:
 - pour des molécules chimiquement semblables, la température normale d'ébullition augmente avec la **masse molaire**;
 - pour des substances de masse molaire comparable, la température d'ébullition augmente avec la **polarité des molécules**;
3. La température d'ébullition diminue lorsqu'augmente la **ramification de la molécule**:
 - Les isomères trans ont une température d'ébullition souvent supérieure à celle des isomères cis
 - Les molécules cycliques ont souvent une température d'ébullition supérieure à celle de leurs homologues non cycliques.

I.16. Le gaz parfait

L'étude expérimentale des gaz a conduit à définir le modèle du gaz parfait, très utilisé en thermodynamique. Pourvu que l'on opère à pression suffisamment faible, on observe expérimentalement les trois lois énoncées ci-dessous:

1. Loi de Boyle et Mariotte

A température constante, la pression p d'une masse donnée m de gaz est inversement proportionnelle à son volume V .

2. Loi de Gay-Lussac

A pression constante p , le volume V occupé par une masse donnée m de gaz est proportionnel à sa température.

3. Loi d'Avogadro et Ampère

Des volumes égaux de gaz de nature différente, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment le même nombre de moles.

Par définition, un gaz parfait est un gaz qui suit exactement les lois de Boyle et Mariotte, de Gay-Lussac, et d'Avogadro et Ampère.

Nous avons vu qu'un système simple fermé pouvait être complètement caractérisé par deux variables d'état indépendantes. On en déduit que, pour un gaz, il existe une relation reliant P , V et T . On peut donc écrire : $P V = n R T$

Dans un gaz parfait, chaque molécule se comportait indépendamment des autres. Cette propriété sera naturellement conservée dans un mélange de gaz parfaits. C'est pourquoi un mélange de gaz parfaits est lui même un gaz parfait.

I.17. Les gaz réels

Plusieurs données expérimentales montrent que de nombreux gaz, dans certaines conditions, en particulier aux pressions élevées et à basses températures, ne se comportent pas comme des gaz parfaits. Cela est dû à l'existence de forces intermoléculaires à longues portées et au volume notable occupé par les molécules devant le volume disponible qui donne la notion d'un gaz réel ou d'un fluide.

Lorsqu'un fluide ne satisfait plus à l'équation des gaz idéaux, son énergie interne et son enthalpie ne sont plus fonction uniquement de la température.

Donc, un gaz réel ne suit:

- ni la loi de Mariotte $PV \neq RT$,
- ni la loi de Joule: $(\frac{\partial U}{\partial V})_T \neq 0$ et $(\frac{\partial H}{\partial P})_T \neq 0$.

I.17.1. Modèle du gaz réel

- Existence des forces d'interaction entre les molécules, elles ne sont pas négligeables,
- Les molécules ont une taille donc un volume,
- Gaz réels possèdent une température critique T_C caractéristique de chaque gaz réel,
- Ils sont liquéfiables, à une température inférieure à la température critique T_C ,
- Les gaz réels tendent vers le gaz parfait à faible pression.

Pour déterminer l'état d'un fluide réel, une représentation graphique des états de la matière et de l'équilibre entre eux est possible grâce à des données thermodynamiques telles que:

1. Les tables thermodynamiques
2. Equations d'état - Exp: Equation de Veriel et Equation de Ven der Waals.....
3. Tracé des diagrammes d'équilibres: (Diagramme de Clapyeron, d'Amagat.....).

I.17.2. Equations d'états des gaz réels

L'équation d'état d'un fluide décrit la surface tridimensionnelle: $f(P, V_m, T) = 0$
ou $V_m = V/n$, V_m est le volume molaire de la substance.

La plus simple des équations d'état est celle des gaz parfaits: $PV_m = RT$. Les fluides réels ont des propriétés P , V et T proches de celles d'un gaz parfait dans la limite des hautes températures et basses pressions. Pour représenter plus correctement le comportement des fluides réels, des équations d'état plus complexes ont été suggérées, on peut citer :

I.17.2.1. Equations d'état de Van der Waals

Pour $n = 1$ mole de gaz : $P(V-b) = RT$ **1 ère équation de Van der Waals**

b est le **covolume** \Rightarrow constante de Van der Waals

$(V-b)$: est le **volume corrigé** de gaz réel.

L'interaction entre molécule du gaz avec une pression de cohésion (ou pression de liaison) $\frac{a}{V^2}$
donc: on à $(P + \frac{a}{V^2})$. Alors l'équation peut s'écrire:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{2}^{\text{ème}} \text{ équation de Van der Waals}$$

D'ou: **a** et **b** sont les paramètres de Van der Waals.

Le covolume b représente le volume propre des atomes d'une mole de gaz et s'interprète comme un volume exclu.

Pour **n** mole de gaz: L'équation d'état de van der Waals s'écrit sous forme extensive :

$$\text{Forme extensive : } \left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

ou explicitement en pression : $P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{an^2}{V^2}$.

Avec :

- a le terme de cohésion (constant) ;
- b le covolume molaire (constant) ;
- n la quantité de matière (nombre de moles) ;
- P la pression ;
- R la constante universelle des gaz parfaits ;
- T la température absolue ;
- V le volume.

L'équation d'état peut aussi s'écrire sous forme intensive : $\left(P + \frac{an^2}{V_m^2}\right)(V_m - nb) = nRT$

Avec V_m est le volume molaire: $V_m = \frac{V}{n}$

I.17.2.2. Equation d'état du Viriel

L'équation d'état du Viriel est une équation d'état utilisée pour décrire le comportement des fluides qui permet d'exprimer l'écart à l'idéalité d'un gaz réel au gaz parfait:

$$P V = n R T \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right).$$

Elle s'écrit le plus souvent comme l'expression de Z , le facteur de compressibilité, en fonction des puissances du volume molaire $\frac{1}{V_m}$:

$$Z = \frac{P V_m}{R T} = \left(A + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right).$$

Les coefficients A, B, C, \dots s'appellent les coefficients du Viriel.

En général, $A = 1$ et : $1 \gg \frac{B(T)}{V_m} \gg \frac{C(T)}{V_m^2} \gg \dots$

I.17.3. Diagramme d'état des gaz réels (Équilibre liquide-vapeur)

De même que pour le gaz parfait, on peut regarder dans l'espace (PVT) la surface caractéristique d'un gaz réel. Sa projection dans le plan P(V) nous donne les isothermes d'un gaz réel.

I.17.3.1. Isothermes d'Andrews

L'expérience d'Andrews consiste à enfermer une vapeur sèche (c'est à dire exempte de liquide), constituée par un corps pur, dans une enceinte de volume variable, à une température fixée, et à lui faire subir une compression isotherme, par réduction très lente du volume de la chambre (suffisamment lente pour pouvoir supposer que le système est à l'équilibre thermodynamique à chaque instant de la transformation).

Le chemin suivi par le système pour une température fixée T_I a été représenté sur le diagramme de Clapeyron de la figure I.19 suivant les étapes citées ci dessous:

1. Prenons comme point de départ le point **A**. Au début de l'expérience, on observe le comportement attendu pour un gaz : réduire son volume à température constante provoque une augmentation de la pression.
2. Par contre, une fois atteinte une certaine pression, on voit se former de la buée sur les parois de la chambre (point **V** sur la courbe) : c'est l'apparition de la phase liquide, qui coexiste à présent avec la phase vapeur (on parle alors de **vapeur saturante**, par opposition à **vapeur sèche**).
3. Si l'on continue à réduire le volume, la proportion de liquide dans la chambre va en augmentant (point **M**), jusqu'à ce que l'intégralité du contenu de la chambre soit devenue liquide (point **L**).
4. Une observation extrêmement importante est que, tant qu'il y a coexistence entre phases liquide et vapeur, c'est à dire depuis l'apparition des premières gouttes de liquide, jusqu'à la disparition des dernières bulles de vapeur, la pression n'a pas varié : c'est le plateau représenté sur la figure I.19, allant du point **V** au point **L**. La pression ne recommence à augmenter qu'une fois la totalité du contenu de la chambre passé à l'état liquide (chemin de **L** à **B**).
5. Les réseaux isothermes d'**Andrews** sont des courbes isothermes tracées dans un **diagramme** de Clapeyron, pour un corps pur donné.

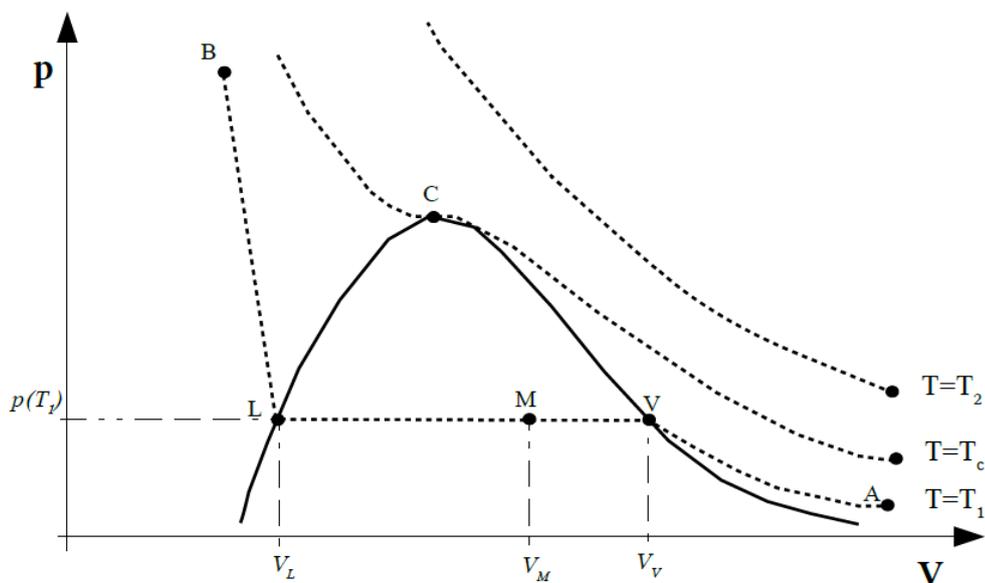


Figure I.19: Isothermes d'Andrews

❑ Exemple d'application: Isotherme d'un gaz réel CO₂

Comprimons suffisamment lentement un gaz pur (mais pas l'air qui est un mélange de gaz) dans un cylindre métallique à température ambiante. De cette façon on aura une compression isotherme à la température ambiante. La figure I.20 représente la compression isotherme à 20 °C du gaz réel CO₂. On observe un palier de pression dite "saturante" : on n'a pas d'hyperbole. Pour obtenir P₁ il a fallu comprimer davantage le gaz que prévu...et on a obtenu un liquide. Le travail supplémentaire cédé par le piston a servi à liquéfier le gaz.

La transition gaz→liquide effectuée isothermiquement s'est opérée lors du 1er palier de pression : elle s'effectue à pression constante.

Une fois liquéfié, le volume ne varie pratiquement plus jusqu'au 2^{ème} palier (palier de solidification). La solidification peut s'effectuer instantanément (c'est le cas des corps purs comme l'eau) ou petit à petit (le liquide devient d'abord pâteux, c'est le cas des corps composés1).

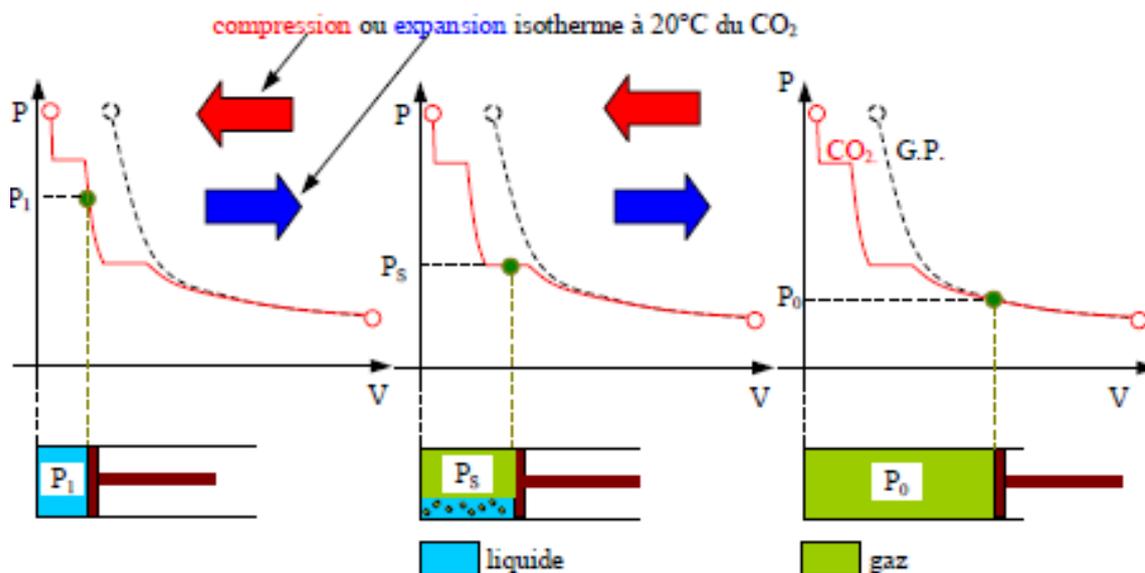


Figure I.20: Compression isotherme à 20 °C du CO₂

Effectuons alors la compression précédente, mais pour différentes températures: on trace alors plusieurs isothermes comme le montre la figure I.21.

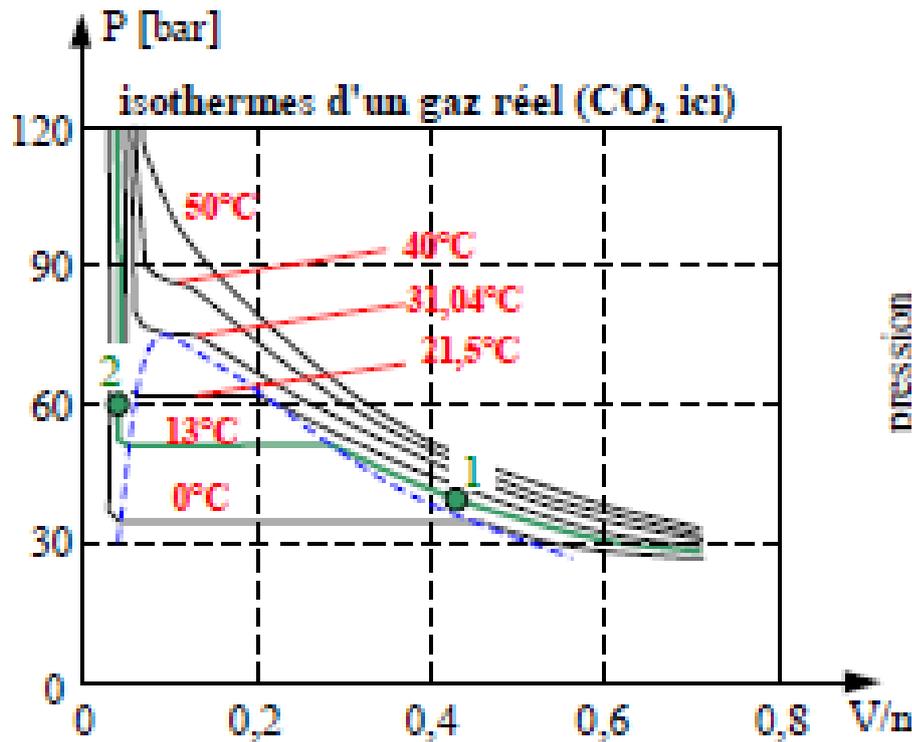


Figure I.21: Les isothermes des gaz réels CO_2 dans un diagramme de Clapeyron

A faible pression et à grand volume, les isothermes expérimentales se ressemblent à celles du gaz parfait. D'autre part si on comprime le gaz, le comportement va dépendre fortement de la température comme le montre la figure I.22 :

1. Si $T > T_c$, au-dessus d'une certaine température T_c dite critique le fluide se comprime régulièrement en restant à l'état gazeux, mais la loi $P = f(V)$ s'écarte sensiblement de celle du gaz parfait, le corps pur ne peut plus être liquéfié et reste dans l'état gazeux quelle que soit la pression.
2. Si $T < T_c$, au-dessous de la température critique on observe un début de liquéfaction du gaz pour $V = V_G$. La partie de gaz liquéfié augmente progressivement si le volume diminue. Pour $V = V_L$, il n'y a plus que du liquide et la liquéfaction est totale (dernière bulle de gaz disparue $\Rightarrow V = C^{te}$).
3. Si $T = T_c$, le palier de liquéfaction horizontale se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale caractérisé par les valeurs (P_c, V_c, T_c) . La courbe en pointillés est appelée courbe de saturation, en-dessous de cette courbe de saturation on a toujours coexistence de l'état liquide (L) et de l'état gazeux (V): on a alors un mélange (L+V) dit mélange humide ou vapeur saturante. A cette température l'isotherme critique présente une tangente horizontale (un point d'inflexion).

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

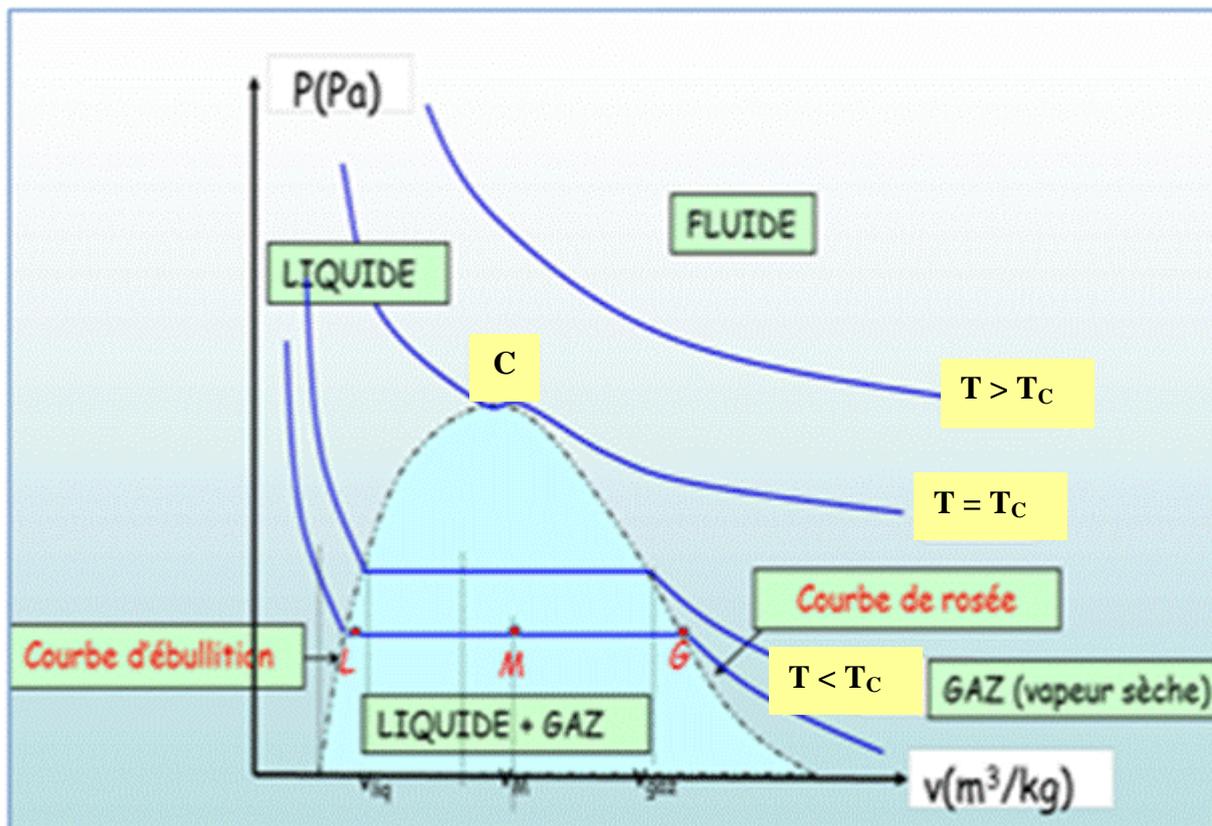


Figure I.22: Compression des gaz réels par rapport au point critique

I.17.3.2. Diagramme de compressibilité des gaz réels

Pour voir les écarts entre le comportement des fluides réels et les gaz parfaits on représente **le facteur de compression ou de compressibilité** (un nombre sans dimension) :

$$Z = Z(P)$$

Pour cela, on prend n moles du gaz on calcule le volume molaire du gaz parfait à la même température et à la même pression puis faire le rapport des deux volumes. La figure I.23 représente le facteur de compression en fonction de la température du gaz réel CO_2 présenté précédemment. On définit la compressibilité par Z :

$$Z = \frac{V_m}{V} = \frac{\frac{V}{n}}{\frac{RT}{P}} = \frac{PV}{nRT} \text{ ou } V_m \text{ est le volume molaire.}$$

- Dans le cas d'un gaz qui se comporte idéalement, $Z=1$ puisque le volume molaire V_m du gaz est celui d'un gaz parfait. Le gaz est parfait quelque soit la température T .
- Lorsque la pression est constante, le volume du gaz réel diminue. Le volume réduit induit une diminution correspondante de $V_m = V/n$, comparativement à un gaz parfait et donc $Z < 1$. Donc, Le corps est plus compressible que le gaz parfait.
- $Z > 1$: Le corps est moins compressible que le gaz parfait.

Pour être plus précis :

1. Un même gaz peut être plus compressible ou moins compressible qu'un gaz parfait selon la zone de variation de P .

2. Plus la température augmente et plus la pente de Z devient faible: le gaz devient aussi compressible qu'un gaz parfait.
3. Lorsque T est élevée, le domaine d'application de l'équation des gaz parfaits s'étend à des pressions plus élevées.

□ Constatations

1. On constate qu'aux très faibles pressions (< 15 bars par exemple, ce qui est un cas très courant) tous les gaz réels se comportent comme un gaz parfait ($Z \approx 1$), avec moins de 1% d'erreur (à $T \approx 273$ K et pression ≤ 15 bar) pour des gaz simples tels que l'air (assimilé à du diazote N_2 ou l'argon Ar).
2. On constate qu'un gaz est généralement de moins en moins compressible au fur et à mesure que P augmente (car Z augmente avec P)...on verra que l'on aboutira alors à une liquéfaction du gaz si P augmente au delà d'une certaine limite (un liquide est très peu compressible : Z(P) s'approche de la verticale). Le gaz ne peut alors plus être considéré comme un gaz parfait...on est alors en présence du problème du changement de phase (ou changement d'état).

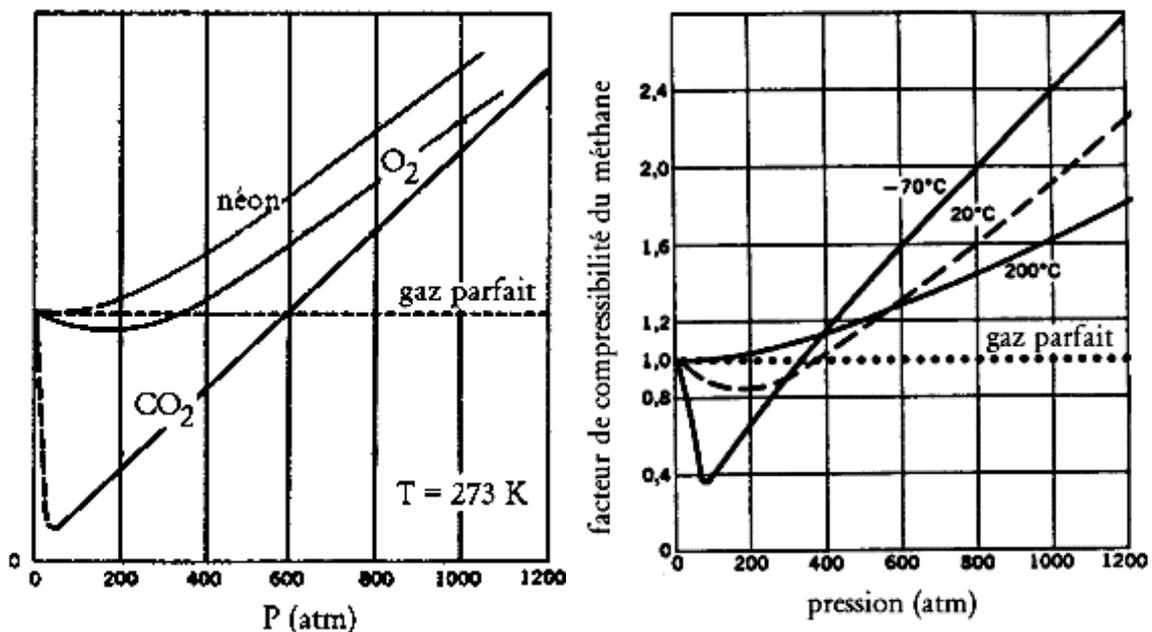


Figure I.23: Z(P) à différentes températures (Corps pur CO_2)

□ Exemple d'application

Soit le gaz de Van der Waals (pour 1 mole): $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(V - b) = RT$. Trouver les paramètres critiques.

□ Corrigé

$$\text{On à: } P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

Au point critique:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} = 0.$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0.$$

La solution, en introduisant la pression critique P_C , température critique T_C et volume molaire critique V_C , est: $P_C = \frac{a}{27b^2}$, $T_C = \frac{8a}{27bR}$ et $V_{mC} = 3b$.

Cette solution est unique car le point critique est bien l'unique point d'inflexion parmi tous les points d'inflexion de toutes les isothermes, supercritiques et subcritiques, dont la tangente a une pente nulle dans le diagramme P-V.

Les pressions et température critiques étant mesurables expérimentalement, on peut établir la valeur des paramètres a et b:

$$a = \frac{27R^2T_C^2}{64P_C}, \quad b = \frac{RT_C}{8P_C}$$

Nous avons défini le facteur de compressibilité Z. Au point critique, l'équation de van der Waals donne pour ce paramètre la valeur:

$$Z_C = \frac{P_C V_{mC}}{RT_C} = \frac{3}{8} = 0.375.$$

Selon l'équation de van der Waals le facteur de compressibilité critique Z_C serait une constante universelle, mais cela ne correspond pas au comportement des gaz réels. En règle générale, le facteur de compressibilité critique vaut de 0,2 à 0,3. Le tableau I.5 regroupe un exemple respectivement pour l'hydrogène, l'éthane, l'ammoniac et l'eau :

Tableau I.5: Exemples de facteur de compressibilité critique Z_C

Le composé	Hydrogène (H ₂)	Ethane (C ₂ H ₆)	Ammoniaque (NH ₃)	Eau (H ₂ O)
Facteur de compressibilité critique: Z_C	0.304	0.267	0.238	0.226

Les déviations observées montrent les limites de l'équation de van der Waals, qui ne peut représenter simultanément les trois propriétés critiques P_C , T_C et V_C avec seulement deux paramètres, a et b. Toutefois, au regard de la loi des gaz parfaits selon laquelle $Z=1$ quelles que soient les conditions de pression et de température, y compris au point critique, l'équation de van der Waals fut une avancée considérable dans la représentation des fluides et la compréhension des phénomènes physiques associés.

I.17.4. Les détente des gaz réels

L'étude des détente et des compressions d'un gaz sont précieuses car elle révèlent directement les différences entre propriétés des gaz réels et celles des gaz parfaits, en particulier les fonctions d'états (énergie interne, enthalpie..) qui ne dépendent que de la température pour gaz parfait et qui dépendent pour les gaz réels du volume.

I.17.4.1. Détente de Joule-Gay-Lussac

On fait détendre un gaz dans le vide dans un récipient adiabatique. Le gaz qui ne reçoit ni chaleur ni travail (Système isolé): la détente, dite de **Joule-Gay-Lussac**, se fait donc toujours à énergie interne constante et elle est irréversible. La figure I.24 montre le schéma utilisé pour cette détente.

Pendant la détente et pour ΔT : soit μ_j est le coefficient de Joule.

$$\mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_\mu \quad \text{donc: } \Delta T = \int_{V_i}^{V_f} \mu_j dV$$

Sachant que le potentiel chimique $\mu = \mu(T, V)$ donc: $d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_T dV$

Le système est isolé: $d\mu = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_V dT = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_T dV$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_\mu = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_V \text{ d'ou } \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_V = C_V \text{ (Chaleur calorifique molaire des gaz).}$$

$$\text{Donc } \mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_\mu = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_T$$

$$\text{D'autre part: } d\mu = T dS - P dV \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

$$\text{Selon les équations de Max-Well: } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{Donc: } \mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_\mu = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{C_V} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right).$$

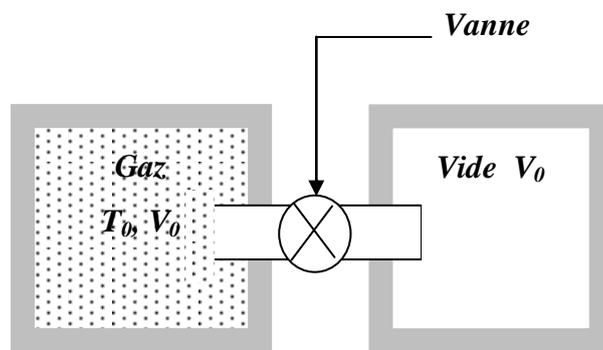


Figure I.24: Schéma descriptif de la détente de Joule-Gay-Lussac

Pour un gaz réel, la distance moyenne entre les molécules augmente avec le volume, l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules augmente, au détriment de l'énergie cinétique \Leftrightarrow (On s'attend un léger refroidissement).

I.17.4.2. Détente de Joule-Thomson

On fait passer un régime stationnaire un gaz dans une conduite calorifugée, d'une pression élevée P_1 à une basse pression P_2 (Pressions invariables). Une paroi poreuse \Leftrightarrow ce qui produit un frottement considérable. Le schéma descriptif de cette détente est représenté sur la figure I.25.

La détente est adiabatique \Leftrightarrow Aucun transfert thermique ne s'effectue à l'intérieur du gaz d'un côté de la cloison, comme de l'autre.

Une certaine quantité de gaz passe du volume V_1 en amont au volume V_2 en aval. Elle reçoit un travail moteur $P_1 V_1$ des forces de pression de l'amont et le travail résistant $- P_2 V_2$ des forces de pression de l'aval.

$$\text{Donc } \Delta U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$\text{c-à-d: } U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \Leftrightarrow H_1 = H_2$$

La détente de Joule-Thomson est donc irréversible, adiabatique et isenthalpique.

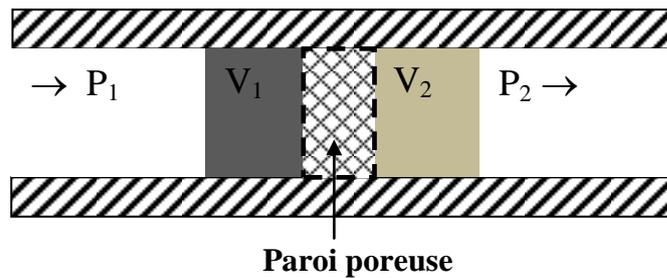


Figure I.25: Schéma descriptif de la détente de Joule-Thomson

En conclusion, pour un gaz parfait $H = H(T)$ et l'on ne doit observer aucune variation de température. Il n'en pas de même avec un gaz réel.

❑ Exemple d'application

La détente de l'hydrogène, pris à 47 K, de 100 bar à 1 bar provoque la liquéfaction à 20 K de 15% environ de gaz. Ce phénomène est utilisé industriellement pour la liquéfaction des gaz.

La variation de température correspondant à une petite variation de pression est caractérisée par le coefficient de Joule-Thomson μ_{JT} :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

Il y a:

- ✓ Refroidissement si $\mu_{JT} < 0$,
- ✓ Réchauffement si $\mu_{JT} > 0$,
- ✓ $\mu_{JT} = 0$ la température est stationnaire.

Chapitre II

Thermodynamiques des Solutions

Chapitre II: Thermodynamique des Solution

La thermodynamique des solutions est la branche de la thermodynamique chimique qui modélise le comportement des solutions, liquides ou solides. Ses applications couvrent les propriétés des systèmes chimiquement complexes et notamment leurs transitions de phase.

Le cœur de la thermodynamique des solutions réside dans l'élaboration des modèles de solution (théoriques ou semi-empiriques) et dans leur application à la compréhension et à la prédiction du comportement des systèmes chimiquement complexes. La présentation de ces modèles nécessite d'exposer préalablement un certain nombre de concepts et de relations thermodynamiques.

La thermodynamique des mélanges étudie le comportement des systèmes constitués de plusieurs espèces (sans réactions chimiques) en fonction des proportions des constituants, de la température ou de la pression.

II.1. Comportement d'un constituant dans un mélange

II.1.1. Espèce chimique et constituant

- ❑ **Une espèce chimique** est toute entité dénie par l'utilisateur (même sans masse).
Exemples : molécules (H_2O), ions (Fe^{2+} , Fe^{3+}), radicaux ($-\text{CH}_3$), électron (e^-) trou d'électron dans un solide, site non occupé dans un solide cristallin, . . .
- ❑ Un constituant est une espèce chimique dans une phase déterminée (et sur un site cristallographique déterminé dans le cas d'un solide).
Exemples de paires de constituants déférents : zinc liquide et zinc gaz, ion Zn^{2+} en position normale ou interstitielle dans l'oxyde de Zinc, brome liquide et brome en solution aqueuse, . . .

II.1.2. Le Mélange

Le mélange pourra être solide, liquide ou gazeux. Une partie importante de la thermodynamique des mélanges est l'étude des diagrammes binaires (ou diagrammes de phases). Par exemple, les diagrammes binaires liquide-vapeur sont très utiles pour la distillation. Dans la thermodynamique des solutions, on étudie les mélanges où un soluté est en très faible concentration dans un solvant.

Un mélange est une phase homogène constituée de plusieurs espèces n'entrant pas en réaction chimique.

La composition d'un mélange est donnée en fonction du nombre de mole. La mole est l'unité de quantité de matière. Une mole contient environ : $N_A = 6,02214040 \times 10^{23}$ atomes (N_A est la constante d'Avogadro).

Un mélange est constitué de n_c moles de chaque espèce c . Le nombre total de moles n_{tot} est:

$$n_{tot} = \sum_c n_c.$$

La composition du mélange en espèce c peut être décrite par plusieurs grandeurs dont les plus utilisées sont la fraction molaire, la concentration volumique, la concentration massique et la fraction massique.

Un mélange est une dispersion de plusieurs substances plus ou moins finement divisées, et l'on parle de mélange hétérogène ou homogène selon que ces substances sont ou non distinguables à l'œil nu. Un mélange homogène (Figure II.1) est le contraire d'un mélange hétérogène (Figure II.2).

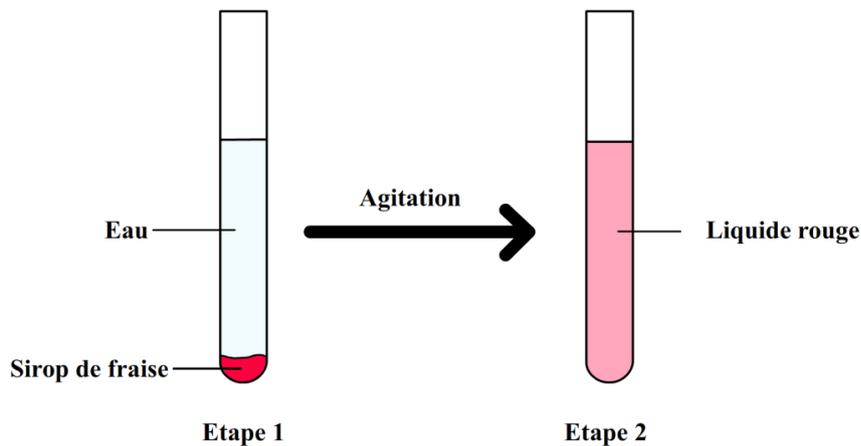


Figure II.1: Mélange homogène

- C'est un mélange dont on ne peut pas distinguer les constituants à l'œil nu.
- Un mélange est homogène s'il n'est constitué que d'une seule phase.
- On ne peut donc y distinguer qu'un seul constituant qui peut être un liquide, un solide ou un gaz.

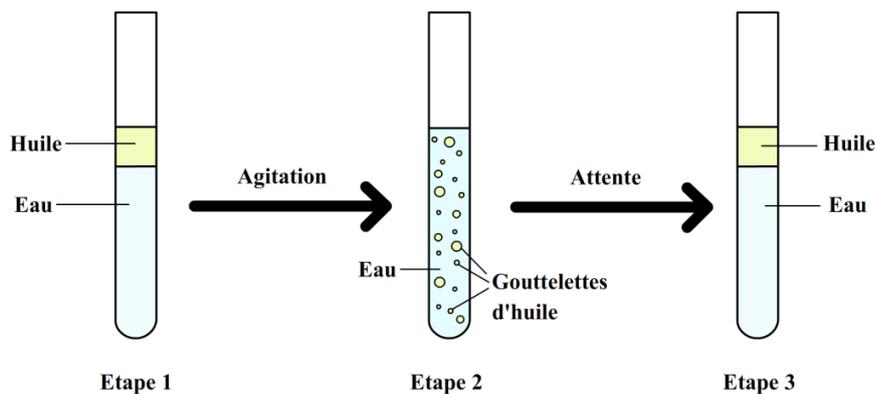


Figure II.2: Mélange hétérogène

- C'est un mélange dont on peut distinguer au moins deux constituants à l'œil nu.
- Un mélange est hétérogène s'il comporte au moins deux phases.
- On peut donc toujours distinguer au moins deux constituants d'un mélange hétérogène.

➤ Remarques

1. Les substances mélangées sont étroitement juxtaposées dans un même espace, chacune gardant ses propriétés physiques et chimiques.
2. Les éléments mélangés peuvent être séparés de nouveau par l'action d'un procédé physique.
3. Un mélange est différent d'un corps pur qui ne comporte qu'une seule substance.
4. Un solide est insoluble dans un liquide s'il forme un mélange hétérogène.

5. Un solide est soluble dans un liquide s'il forme un mélange homogène.

II.1.3. La solution

En thermodynamique chimique on ne parle de mélange (et l'on précise souvent mélange mécanique) que si les substances mélangées forment des domaines macroscopiques (au sens de la thermodynamique) séparés les uns des autres, même si cette division n'est pas repérable à l'œil nu. Quand les substances sont mélangées à l'échelle atomique ou moléculaire, c'est-à-dire quand on ne peut pas constituer de systèmes macroscopiques constitués d'une seule de ces substances, on ne parle plus de mélange mais de **solution** (parfois de mélange chimique, par opposition à mélange mécanique).

Une solution est la dispersion d'un ou plusieurs soluté(s) (espèce chimique dissoute) dans un « solvant » c'est à dire : **Solution = Solvant + Soluté.**

Le **mélange** est appelé **solution** lorsqu'une espèce est nettement majoritaire (le solvant) et les autres espèces sont les solutés (le solvant a une concentration beaucoup plus grande que la concentration de solutés). Si on note X la fraction molaire, alors: $X_{\text{Solvant}} \gg X_{\text{Soluté}}$. Sachant que le solvant peut être parfois un mélange.

Dans le cas générale, une solution est un mélange homogène (constitué d'une seule phase liquide) résultant de la dissolution d'un composant (ou de plusieurs composants) dans un solvant.

Par exemple, lorsqu'on dissout un solide dans un liquide, on effectue une dissolution. Le mélange obtenu est appelé une solution. La **limite de solubilité** d'un solide est la **masse maximale** qui peut être **dissoute dans 1L d'eau**. Si on dépasse cette limite, la solution est dite saturée et le solide ne se dissout plus. L'étude de ces systèmes constitue la thermodynamique des solutions.

II.2. Grandeurs molaires

En thermodynamique, une **grandeur molaire** est définie par le quotient d'une grandeur extensive d'un système sur la quantité de matière totale contenue dans ce système. Une grandeur molaire (notée aussi \bar{Z} ou Z_m) d'un composé chimique pur ou d'un mélange est le rapport de la grandeur extensive totale Z à la quantité de matière totale (ou nombre de moles total) n du corps pur ou du mélange :

$$\text{Grandeur molaire : } \bar{Z} = Z_m = \frac{Z}{n}$$

Cette définition est équivalente à l'expression suivante :

$$\text{Grandeur molaire : } Z_m = \frac{Z}{n} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T,P}$$

Contrairement à la grandeur Z , la grandeur molaire Z_m est une **grandeur intensive**, elle ne dépend donc pas de la quantité de matière totale du mélange, mais uniquement des proportions des constituants du mélange.

Ainsi, tous les mélanges de même composition, aux mêmes pressions et températures, ont les mêmes grandeurs molaires, quels que soient le volume ou la masse de ces mélanges. Par

exemple, 20 litres ou 20 mètres cubes d'un mélange eau-éthanol à 40 % d'éthanol dans les conditions normales de température et de pression ont le même volume molaire V_m , la même énergie interne molaire U_m , la même entropie molaire S_m , etc.

II.2.1. Grandeur molaire d'un corps pur ou d'un mélange de corps purs

Initialement, on donne les définitions suivantes:

- **Corps pur:** est un système à un seul constituant. Il est constitué d'un seul type de substance (H_2O , HCl , $CaCO_3$ etc..).
- **Un corps simple:** est un système d'un seul type d'atomes (Exemple: O_3 , Cl_2 , N_2 , He , Zn ...). Tous corps simple est un corps pur et l'inverse n'a pas lieu. Alors, un mélange est un système à plusieurs constituants.

Soit un système σ constitué de n moles d'un même composé. Et une variable extensive Z de ce système (**volume, fonction d'état U , H , S etc..**).

Soit Z_m la variable ramenée à une mole de composé : $Z = n Z_m \Rightarrow dZ = Z_m dn$. Où:

- dn représente la variation de la quantité de matière
- Z_m est appelée grandeur molaire: $Z = \int Z_m \cdot dn$.

Dans le cas d'une phase uniforme, Z_m est constante en tous points. $Z = n \cdot Z_m$, donc:

1. Une grandeur molaire est une grandeur intensive, car elle ne dépend pas de la quantité de matière totale n du mélange (elle est définie pour une quantité de 1 mole de mélange) ;
2. une grandeur molaire ne dépend que des proportions (fractions molaires) des constituants du mélange
3. Pour un corps pur, les grandeurs molaires ne dépendent que de la pression et de la température
4. À pression, température et composition données, étant donné le caractère extensif de la grandeur Z , il suffit de connaître, par détermination expérimentale ou par calcul, la valeur de Z_m pour connaître la valeur de Z dans les mêmes conditions pour n'importe quelle quantité de matière totale n , puisque par définition : $Z = n \cdot Z_m$.
5. Si le système comporte plusieurs phases, on définit les grandeurs molaires de chacune des phases. La notation Z_m peut aussi être écrite Z .

□ Exemples

- Le volume molaire : $V_m = V / n$ en L /mol
- La masse molaire : $M = m / n$ en g /mol
- La concentration molaire par exception ne correspond pas à cette définition. Une grandeur molaire est une grandeur intensive puisque c'est le rapport de deux grandeurs extensives.
- Les grandeurs molaires sont liées entre elles par les mêmes relations que les grandeurs extensives. Pour préciser qu'il s'agit d'un corps pur on ajoute l'exposant * : $Z^* = n Z_m^*$.
- Pour un mélange de corps purs $\{1, 2 \dots i \dots k\}$ avec: $Z^* = \sum_i n_i Z_{i,m}^*$

Ou: $Z_{i,m}^*$ est la grandeur molaire du composé pur i ,

Si le système σ est en évolution : variation de la quantité de matière:

Soit: $Z = G$ (enthalpie libre) : $G = G(P, T, n)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn .$$

- Pour n moles de corps purs : variation élémentaire d'enthalpie libre :

$$dG^* = -S^* dT + V^* dP + \mu^* dn$$

avec : $\mu^* = \left(\frac{\partial G^*}{\partial n}\right)_{T,P}$ et $\mu^* = G_m^*$: Potentiel chimique du constituant pur.

Donc dans un mélange mécanique il y a autant de phases qu'il y a de substances mélangées. Le tableau II.1 regroupe quelques fonctions d'état extensives (des fonctions s'additionnent).

Tableau II.1 Les fonctions d'état extensives

Fonctions d'Etat Extensives	Valeurs Molaire
Volume: $V = \sum_{i=1}^N n_i V_i^*$	V_i^*
Entropie : $S = \sum_{i=1}^N n_i S_i^*$	S_i^*
Energie Interne : $U = \sum_{i=1}^N n_i U_i^*$	U_i^*
Enthalpie : $H = \sum_{i=1}^N n_i H_i^*$	H_i^*
Energie libre : $F = \sum_{i=1}^N n_i F_i^*$	F_i^*
Enthalpie libre : $G = \sum_{i=1}^N n_i G_i^*$	G_i^*

En toute rigueur, les égalités des fonctions d'état extensives ne sont pas exactes car il faut ajouter, sauf pour le volume, des grandeurs interfaciales (S^I , U^I ,... etc.) dues à la présence des interfaces séparant les phases, proportionnelles à l'aire totale A des interfaces.

En général ces grandeurs interfaciales ne deviennent importantes que quand le rapport $\frac{A}{V^{1/2}}$ devient grand devant l'unité (quand les substances sont divisées très finement).

De toute façon, elles ne sont pas du ressort de la thermodynamique des solutions, mais de la thermodynamique des interfaces, même si les grandeurs interfaciales peuvent dépendre fortement de la composition chimique des substances (qui peuvent être des solutions liquides ou solides).

II.2.2. Etat standard

L'état standard est un état de référence conventionnel (presque toujours hypothétique).

□ Pression de référence ou pression standard

On fait jouer un rôle privilégié à une pression de référence particulière appelée pression standard P° dont la valeur vaut $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Les réactions chimiques ont presque toujours lieu à la pression atmosphérique, valeur proche de P° .

□ Etat standard d'un gaz

C'est le gaz parfait associé (de même formule chimique) pur et sous la pression de référence P° .

❑ Etat standard d'un solide ou d'un liquide

1. Corps pur solide ou liquide

L'état standard correspond à l'état physique le plus stable du corps pur sous la pression de référence $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Il faut naturellement préciser la température. Exemples: C_{graphite} , N_2 , H_2 ,...

2. Solutions

L'état standard d'un composé dans une solution solide ou liquide diffère selon la nature, soluté ou solvant, de ce composé.

- Le composé est le solvant : l'état standard correspond alors au composé pur à l'état solide ou liquide.
- Dans une solution diluée, le composé joue le rôle de soluté : son état standard est défini comme l'état de ce composé dans une solution supposée infiniment diluée sous P° avec la concentration $C^\circ = 1 \text{ mol / L}$.

Il n'y a pas de température standard mais il y a des états standards à chaque température.

II.2.3. Grandeurs molaires standard

On appelle grandeur molaire standard d'un constituant la valeur de la grandeur molaire de ce constituant pris à l'état standard c'est-à-dire sous P° par exemple:

1. Capacité calorifique molaire standard ($J.K^{-1}mol^{-1}$): $C_p = n C_{pm}^\circ$ et $C_v = n C_{vm}^\circ$.
Elles dépendent de la nature du corps. Leur valeur est de l'ordre de quelques dizaines de $J.K^{-1}mol^{-1}$.
2. Cas des gaz parfaits : $C_p - C_v = R$ (constante des gaz parfaits). Le rapport C_p / C_v dépend de l'atomicité des gaz.
3. Cas de corps à l'état condensé : $C_p \approx C_v$ car la pression à peu d'influence sur le volume. C_p et C_v varient peu avec la température.
4. Les tables fournissent les valeurs de C_{p298}° pour les corps purs et pour les ions (à 298K en $J.K^{-1}mol^{-1}$). Une convention spéciale pour les ions: $C_p^\circ(H_{aq}^+) = 0$, toutes les caractéristiques standard de H_{aq}^+ sont nulles.
Pour un corps donné, $C_{p298}^\circ \approx C_{p298}^* \approx C_{pT}^* 298 \approx C_p$ (si T n'est pas trop différent de 298K).
5. Enthalpie molaire standard: Grandeur molaire standard notée : H° (en $J.mol^{-1}$). Les enthalpies molaires sont peu influencées par la présence d'autres corps. Les enthalpies molaires varient (peu) avec la température : on peut calculer leur variation avec la **loi de Kirchhoff** : $C_p = \frac{dH}{dT}$.
L'influence de la pression est négligeable : $H^\circ = H^*$.

➤ Convention

- a) Les enthalpies molaires standard sont données dans les tables à 298K. A l'état standard: $H_{298}^\circ = 0$ pour tous les corps purs simples; de même pour l'ion H_{aq}^+ . Ex : C_g, O_2, \dots . Une correction de température est possible grâce à la relation de Kirchhoff qui donne par intégration : $H_T^\circ = H_{298}^\circ + C_p (T - 298)$.

- b) Calcul de l'enthalpie d'un système comportant différents corps dans des conditions de T et P: pour n moles de corps pur : $H^\circ_T = \sum_i n_i H_i^\circ \approx \sum_i n_i H_i^\circ$.

Pour un système formé de différents corps purs, les enthalpies s'ajoutent : $H = \sum_i n_i H_i^\circ$

Si les corps sont mélangés, l'enthalpie est peu différente :

$$H = \sum_i n_i H_i \approx \sum_i n_i H_i^\circ \approx \sum_i n_i H_i^\circ$$

II.2.4. Grandeurs molaires partielles

Soit Z une fonction extensive définie sur le système étudié (V, U, H, S, G, F etc...). On peut définir Z à partir de 2 variables intensives (en général P et T) et de variables de composition (n_i, x_i, P_i, C_i) des constituants du système. Les grandeurs molaires partielles apparaissent lorsqu'on exprime les grandeurs d'état dans un système de variables de Gibbs (T, P, n_i, \dots).

□ Exemples

1. A T et P constantes, on mélange deux constituants liquides : n_1 moles d'eau (volume molaire $V_{1,m}$) avec n_2 moles d'éthanol ($V_{2,m}$).

L'additivité simple des volumes initiaux d'eau et d'alcool donne : $V^* = n_1 V_{1,m}^* + n_2 V_{2,m}^*$.

En réalité $V^* = n_1 V_{1,m}^* + n_2 V_{2,m}^* \neq V$ (**volume réel mesuré**).

Pour avoir la même écriture formelle entre le **volume total théorique** (simple additivité) et le volume réel, on écrit : $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$ avec $V_{1,m}^* \neq V_1$ et $V_{2,m}^* \neq V_2$.

V_1 et V_2 sont les volumes molaires partiels des constituants (1 = eau et 2 = alcool) sous les mêmes conditions P et T. L'application numérique de cette notion sous 1 atm et à 25°C est présentée dans le cas de: 50 cm³ d'eau et 50 cm³ d'éthanol qui donnent un mélange de volume de 97 cm³. La contraction de volume provient des interactions (principalement des liaisons hydrogène).

2. $Z = Z(T, P, n_i, \dots)$: Soit une évolution infiniment petite du système (dP, dT, dn_i).

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

- A T et P cts: $dZ_{P,T} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$. Pour 2 constituants n_1 et n_2 :

$$dZ_{P,T} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2$$

On écrit : $dZ_{P,T} = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2$ d'où Z_1 et Z_2 sont les grandeurs molaires partielles du système.

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \quad \text{Soit : } dZ_{P,T} = \sum_{i=1}^k Z_i dn_i$$

On va intégrer cette relation grâce à l'application du théorème **d'Euler**.

Si toutes les quantités de matière n_i sont multipliées par un nombre quelconque λ , Z est également multiplié par λ . Les grandeurs intensives P et T ne dépendant pas des quantités de matière ne sont pas modifiées. Il en résulte : $\lambda Z = Z(T, P, \lambda n_i)$.

Si on dérive les 2 membres de cette égalité par rapport à λ :

$$Z = \left(\frac{\partial(\lambda Z)}{\partial \lambda}\right) = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial(\lambda n_i)}\right) \frac{d(\lambda n_i)}{d\lambda} = \sum_i \frac{\partial Z}{\partial(\lambda n_i)} n_i$$

Cette propriété est valable quelle que soit la valeur de $\lambda \neq 0$. En particulier pour $\lambda = 1$:

$$Z = \sum_i \frac{\partial Z}{\partial(n_i)} n_i = \sum_i n_i Z_i$$

Cette relation relie la grandeur extensive Z aux différentes grandeurs molaires partielles Z_i et aux quantités de matière n_i .

□ Exemple de la fonction thermodynamique de Gibbs-Duhem

Les différentes fonctions thermodynamiques sont reliées entre elle par tout un maillage de relations. Ces relations, qui peuvent paraître absconses aux premiers abords, permettent souvent d'accéder à des grandeurs d'intérêt, mais difficiles à mesurer, à partir de déterminations expérimentales d'une autre nature : elles expriment la cohérence globale de l'édifice thermodynamique.

La relation de Gibbs-Duhem, est une relation de thermodynamique qui s'applique à tout système thermodynamique à l'équilibre contenant plusieurs espèces chimiques en une seule phase. À partir de l'expression: $G(T, P, \mathbf{n}) = \sum_{i=1}^c n_i \mu_i$ et lorsque l'on parle de la relation de Gibbs-Duhem, sans autre précision, il s'agit de la relation liée à l'enthalpie libre qui s'écrit sous la forme : $V dP - S dT = \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i$ (**Relation de Gibbs-Duhem**).

On obtient par différentiation : $dG = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i$ qui, comparée à la différentielle de l'enthalpie libre qui s'écrit, dans ses variables naturelles : $dG = V dP - S dT + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$.

Et conduit à la relation de **Gibbs et Duhem en représentation énergie**:

$$\sum_{i=1}^c n_i d\mu_i - V dP + S dT = 0$$

Cette forme permet de relier les variations de la température, de la pression et des potentiels chimiques. Elle est bien sûr la plus courante pour la simulation des procédés, d'autant plus que la connaissance des potentiels chimiques en fonction de P et T est absolument indispensable pour décrire les équilibres de phases. Enfin, à noter qu'il existe une forme générale pour cette équation:

$$\left(\frac{\partial Z_m}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z_m}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP - \sum_i n_i d\left(\frac{\partial Z_m}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = 0$$

Où Z_m est une grandeur molaire d'une propriété thermodynamique extensive. Notons également qu'on pourra écrire $Z_i = \left(\frac{\partial Z_m}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$ appelée grandeur molaire partielle associée au composé i .

II.2.5. Grandeurs massiques partielles

Formellement, Z'_i est une **grandeur massique partielle** au lieu de Z_i grandeur molaire partielle:

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z_m}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \text{ et } Z'_i = \left(\frac{\partial Z_m}{\partial m_i}\right)_{T, P, m_j}. \text{ Avec } m_i : \text{ masse du constituant } i.$$

Le tableau II.2 représente le passage de grandeurs molaires partielles vers des grandeurs massiques partielles suivant:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial m_i}\right) = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right) \left(\frac{\partial n_i}{\partial m_i}\right) \text{ avec } \left(\frac{\partial n_i}{\partial m_i}\right) = \frac{1}{M_i} \text{ d'ou } M_i : \text{ est la masse molaire du constituant } i.$$

Donc :

$$Z'_i = \frac{Z_i}{M_i}.$$

Tableau II.2 : Grandeurs molaires partielles et grandeurs massiques partielles

Grandeurs molaires partielles	Grandeurs massiques partielles
$Z_i = \left(\frac{\partial Z_m}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$	$Z'_i = \left(\frac{\partial Z_m}{\partial m_i}\right)_{T,P,m_j}$
$Z_{P,T} = \sum_i n_i Z_{i(P,T)}$	$Z'_{P,T} = \sum_i n_i Z_{i(P,T)}$
$dZ_{P,T} = \sum_{i=1}^k Z_{i(P,T)} dn_i$	$dZ'_{P,T} = \sum_{i=1}^k Z_{i(P,T)} dm_i$
$\sum_i n_i Z_{i(P,T)} = 0$	$\sum_i m_i Z_{i(P,T)} = 0$
$\sum_i x_i Z_{i(P,T)} = 0$ ou x_i : Fraction molaire	$\sum_i x'_i Z'_{i(P,T)} = 0$ ou x'_i : Fraction massique

II.2.6. Grandeurs de mélange

Les grandeurs de mélange représentent les différences entre les propriétés d'une solution et celles d'un mélange mécanique des composants ayant la même composition globale.

Soit 1 mole de mélange homogène de n_A mole de A et n_B mole de B:

$$x_i = \frac{n_i}{n_A + n_B}, x_i \text{ est la fraction molaire de } i.$$

Dans le cas d'une solution parfaite, l'enthalpie et le volume de mélange sont nuls tandis que l'enthalpie libre de mélange est: $\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum x_i \ln x_i$.

- Avant mélange, le système est composé d'une fraction molaire de A et de B séparées. La loi des mélanges donne: $G_1 = x_A G_A + x_B G_B$;
- Après mélange \Rightarrow L'énergie libre de Gibbs ne reste pas constante pendant le mélange:
 $G_2 = G_1 + \Delta_{\text{mix}} G$ d'où $\Delta_{\text{mix}} G$ est la variation d'énergie libre due au mélange de A et B.
 Sachant que: $G_1 = H_1 - TS_1$ et $G_2 = H_2 - TS_2 \Rightarrow \Delta G_{\text{mix}} = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$.
 La chaleur absorbée ou dégagée au cours du mélange est: $\Delta_{\text{mix}} H = (H_2 - H_1)$.
 Et la variation d'entropie causée par le mélange est: $\Delta_{\text{mix}} S = (S_2 - S_1)$.
 Donc: $\Delta_{\text{mix}} Z = \sum_i n_i Z_i - \sum_i n_i Z_{i,m}^* = \sum_i n_i (Z_i - Z_{i,m}^*) = \sum_i n_i \Delta_{\text{mix}} Z_i$.

$$\Delta_{\text{mix}} Z_i = \sum_i n_i \Delta_{\text{mix}} Z_i = n_1 \Delta_{\text{mix}} Z_1 + n_2 \Delta_{\text{mix}} Z_2.$$

$\Delta_{\text{mix}} Z_1$ représente la variation de la grandeur extensive Z quand on ajoute une mole du constituant (1) au mélange en maintenant tous les autres paramètres constants.

$$\Delta_{\text{mix}} Z_m = \frac{\Delta_{\text{mix}} Z}{n} \text{ (n ramenée à une mole de mélange).}$$

Comme pour Z_i et Z'_i , on a: $d \Delta_{\text{mix}} Z_{P,T} = \sum_i \Delta_{\text{mix}} Z_{i(T,P)} dn_i$

$$d \Delta_{\text{mix}} Z_m = \sum_i \Delta_{\text{mix}} Z_i dx_i, \quad \sum_i n_i d \Delta_{\text{mix}} Z_i = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_i x_i \Delta_{\text{mix}} Z_i = 0.$$

II.2.7. Grandeurs molaires partielles de mélange

Il est par ailleurs commode de définir des quantités molaires partielles pour les grandeurs de mélange. En tant que grandeurs molaires partielles, les potentiels chimiques peuvent en particulier être exprimés en fonction d'enthalpies et d'entropies molaires partielles:

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i.$$

En notant H_i° et S_i° les enthalpies et les entropies du pole i de la solution, et $\Delta\bar{H}_{\text{mix}}$ et $\Delta\bar{S}_{\text{mix}}$ les grandeurs molaires partielles de mélange de composant i dans la solution, on écrit:

$$\bar{H}_i = H_i^\circ + \Delta\bar{H}_{\text{mix}} ; \bar{S}_i = S_i^\circ + \Delta\bar{S}_{\text{mix}} .$$

Comme: $\mu_i^\circ = H_i^\circ - T S_i^\circ$, le potentiel chimique à la forme:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \Delta\bar{H}_{\text{mix}} - T \Delta\bar{S}_{\text{mix}} = \mu_i^\circ + RT \ln a_i .$$

Cette expression est particulièrement importante en modélisation des solutions puisqu'elle relie l'activité d'un composant à ses enthalpie et entropies molaires partielles.

II.3. Grandeurs d'excès et activité chimique

II.3.1. Grandeurs d'excès

Une grandeur d'excès Z^E exprime l'écart entre une grandeur thermodynamique extensive Z^L d'un mélange liquide réel et la même grandeur thermodynamique extensive $Z^{L,\text{id}}$ d'un mélange liquide idéal aux mêmes pression, température et composition :

$$\text{Grandeurs d'excès: } Z^E = Z^L - Z^{L,\text{id}}$$

Une grandeur d'excès est par construction également une grandeur extensive, il est donc possible de définir une grandeur molaire d'excès \bar{Z}^E pour le mélange et une grandeur molaire partielle d'excès \bar{Z}_i^E pour chacun des corps présents dans le mélange.

Les relations suivantes sont également vraies entre grandeurs molaires et grandeurs molaires partielles, respectivement réelles, de la solution idéale et d'excès :

$$\bar{Z}^L = \bar{Z}^{L,\text{id}} + \bar{Z}^E$$

$$\bar{Z}_i^L = \bar{Z}_i^{L,\text{id}} + \bar{Z}_i^E$$

□ Note

La même démarche est en théorie applicable à toutes les phases, gaz, liquide ou solide. Néanmoins, elle est surtout employée pour les phases condensées liquide et solide. Dans ce dernier cas il faut bien entendu considérer dans ce qui suit une solution idéale solide, constituée à partir des solides purs, et un modèle de coefficient d'activité spécifique aux solides.

□ Calcul des grandeurs d'excès

Pour l'enthalpie libre G , l'identité des potentiels chimiques et des enthalpies libres molaires partielles permet d'écrire :

$$\bar{G}_i^L = \mu_i^L = \mu_i^{L,\text{id}} + RT \ln \gamma_i^L = \bar{G}_i^{L,\text{id}} + RT \ln \gamma_i^L$$

Le deuxième terme est donc l'enthalpie libre molaire partielle d'excès : $\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i^L$.
À partir de l'enthalpie libre d'excès, toutes les autres grandeurs d'excès peuvent être calculées :

- $\bar{S}_i^E = - \left(\frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial T} \right)_{P,Z}$, entropie molaire partielle d'excès, calculée par l'une des équations d'état;
- $\bar{H}_i^E = \bar{G}_i^E + T\bar{S}_i^E$, enthalpie molaire partielle d'excès;
- $\bar{V}_i^E = - \left(\frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial P} \right)_{T,Z}$, volume molaire partiel d'excès, calculé par l'une des équations d'état;
- $\bar{U}_i^E = \bar{H}_i^E - P\bar{V}_i^E$, énergie interne molaire partielle d'excès;
- $\bar{F}_i^E = \bar{G}_i^E - P\bar{V}_i^E$, énergie libre molaire partielle d'excès.

Le théorème **d'Euler** sur les fonctions homogènes du premier ordre s'applique aux grandeurs d'excès puisque ce sont des grandeurs extensives, avec n_i^L nombre de moles et x_i^L fraction molaire de chacun des N corps i présents dans le mélange liquide:

$$\text{Grandeur d'excès : } Z^E = \sum_{i=1}^N n_i^L \bar{Z}_i^E$$

$$\text{Grandeur molaire d'excès : } \bar{Z}^E = \sum_{i=1}^N x_i^L \bar{Z}_i^E$$

L'enthalpie libre d'excès a donc une importance particulière dans le calcul des propriétés des phases condensées :

$$\text{Enthalpie libre d'excès : } G^E = \sum_{i=1}^N n_i^L \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^N n_i^L \ln \gamma_i^L$$

$$\text{Enthalpie libre molaire d'excès : } \bar{G}^E = \sum_{i=1}^N x_i^L \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^N x_i^L \ln \gamma_i^L$$

□ Exemple

Si on mélange 1 litre d'eau avec 1 litre d'éthanol, on obtient un volume total V d'environ 1,92 litre. Le volume idéal V^{id} est de 2 litres et le volume d'excès V^E est de $-0,08$ litre, il y a contraction du volume. Le mélange eau-éthanol n'est donc pas une solution idéale, il présente d'ailleurs un azéotrope que la loi de Raoult ne peut pas représenter.

II.3.2. Activité chimique

En thermodynamique, **l'activité chimique**, ou **activité**, d'une espèce chimique exprime l'écart entre les propriétés de cette espèce pure ou dans un mélange réel et les propriétés de cette même espèce dans un état standard à la même température. La notion d'activité chimique est surtout employée pour les phases liquide et solide. Elle permet notamment le calcul des équilibres de phases et des équilibres chimiques.

Lorsqu'une espèce chimique (ion ou molécule) est en solution, des interactions **soluté-solvant** et **soluté-soluté** ont lieu. La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de la concentration dans la solution. Ceci est d'autant plus vrai que la concentration dans la solution est élevée. Pour traduire cet écart au cas idéal où le soluté ne subit aucune interaction, on introduit la notion **d'activité d'une solution** qui correspond à la concentration active de la solution.

L'activité pour l'espèce chimique "i" est notée "a_i" et s'écrit :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$$

Avec:

- a_i : l'activité
- γ_i : le coefficient d'activité. Il est compris entre 0 et 1. Il est égal à 1 pour les solutions idéales.
- C_i : la concentration
- C° : concentration de référence égale à 1 mol/L.

L'activité est sans dimension. Pour les solutions diluées (inférieure à 10^{-3} mol/l), l'activité est proche de la concentration. Pour les corps purs et le solvant, l'activité est égale à 1. De nombreux modèles de coefficients d'activité ont été développés pour les phases liquides, avec comme état standard les liquides purs. Les grandeurs d'excès, calculées à partir des coefficients d'activité, expriment l'écart entre les grandeurs extensives d'un mélange réel et celles d'une solution idéale.

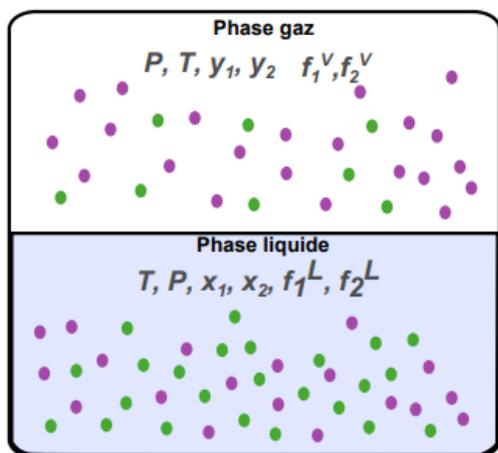


Figure II.3: Equilibre de phase

La figure II.3 représente l'équilibre liquide \Leftrightarrow vapeur. Dans le cas d'un mélange idéal, on considèrera pour toute espèce i : $a_i = x_i$.

Dans le cas d'un mélange réel, on corrigera l'équation précédente avec un facteur que l'on nomme coefficient d'activité: $a_i = x_i \gamma_i$.

Cette dernière expression est plus spécifique aux phases denses.

Enfin, si les états standards de référence dans toutes les phases sont les mêmes $\forall (i,j),(\alpha,\beta)$: $\mu_i^{\circ\alpha} = \mu_j^{\circ\beta}$, l'équilibre peut être décrit par l'égalité des activités.

II.4. Potentiel chimique

La solution mathématique trouvée par Gibbs en 1875 pour résoudre le problème de l'équilibre entre phases est l'introduction d'une fonction thermodynamique appelée **potentiel chimique**.

Le potentiel chimique μ_i du constituant i dans un mélange est la dérivée partielle de G par rapport au nombre de moles n_i de ce constituant, à température, pression et autres nombres de moles constants : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j,j \neq i}}$

Le potentiel chimique est donc une grandeur extensive, relative à un corps donné dans une phase donnée.

II.4.1. Identité thermodynamique du potentiel chimique

La fonction G a été présentée comme une fonction des variables de Gibbs T , p et n_i ; ses variations seront fonction des dérivées partielles correspondantes, dont N s'identifient aux potentiels chimiques, tandis que les deux dernières s'écrivent :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i,i=1\dots N,\emptyset=1\dots\phi} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i,i=1\dots N,\emptyset=1\dots\phi}$$

n_i : nombre de mole du constituant i dans la phase ϕ .

Et comme, le potentiel chimique est une grandeur relative à un constituant dans un mélange \Rightarrow le potentiel chimique du système est une notion vide de sens.

Donc la différentielle de G : $dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$.

Nous pouvons également exprimer la relation entre le potentiel chimique et l'enthalpie libre sous la forme : $G = \sum_{i=1} n_i \mu_i$.

Cette relation est connue sous le nom **d'identité d'Euler**.

III.4.2. Influence de la température

Considérons le cas particulier d'une phase unique, présentant un constituant unique, pour lequel on peut donc écrire :

$$G = n \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} = n \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S .$$

Qui s'écrit encore : $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S$

II.4.3. Influence de la pression

Considérons à nouveau le cas particulier d'une phase unique, présentant un constituant unique. On a donc :

$$G = n \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} = n \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V$$

Qui s'écrit encore : $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V$.

Pour un corps pur, seul dans sa phase, où on a appelé v le volume molaire de ce corps pur.

Le volume molaire V est en général une fonction assez simple de T et P ; ainsi, pour un gaz parfait, $V = RT/P$; pour une phase condensée (liquide ou solide), V est pratiquement constant et de toutes façons assez faible.

□ Exemple d'application

- Évaluer l'effet d'une augmentation de pression de 100 bars sur le potentiel chimique de l'eau liquide.
- Pour appliquer la formule obtenue précédemment, il faut bien prendre garde à travailler dans un système d'unités cohérent, par exemple les volumes molaires en kg.m^{-3} et les pressions en Pascal. Pour l'exemple numérique étudié :

$$\Delta \mu^* = 18 \times 10^{-6} \times 100 \times 10^5 = 180 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

□ Remarques

1. Plusieurs phases peuvent coexister, chaque constituant va transférer de la phase dans laquelle son potentiel chimique est le plus élevé vers la phase dans laquelle son potentiel chimique est le plus faible, jusqu'à ce que ces potentiels chimiques s'égalisent.

2. Le potentiel chimique peut ainsi être "visualisé" comme une énergie potentielle spécifique à chacune des espèces présentes dans une phase, et qui traduit l'effet global sur l'espèce chimique i des interactions microscopiques avec son environnement.
3. Plus le potentiel chimique d'une espèce dans une phase sera important, plus cette espèce aura tendance à quitter cette phase pour une autre phase où son potentiel chimique sera plus faible, ou à disparaître par réaction chimique.
4. Le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange dépend bien sûr de la composition (vecteur des fractions molaires X), mais aussi de la pression P et de la température T .

□ Exercice d'application

1. Quelles sont les influences respectives de la température et de la pression sur le potentiel chimique $\mu_B^*(T, P)$ d'un corps pur B ?
2. En déduire la valeur de la différence $\mu_B^*(T, P) - \mu_B^*(T_0, P^\circ)$.
3. Tracer sur un schéma la variation approchée de $\mu_B^*(T)$ en fonction de la température T à pression constante, en considérant que, dans chaque domaine de température étudié, la variation est linéaire. Préciser la nature de la phase (solide, liquide, gazeux) la plus stable du corps pur selon la température. Quel niveau d'approximation a été utilisé pour assimiler les variations de $\mu_B^*(T)$ à des variations linéaires ?

□ Corrigé

1. Pour un corps pur B, la dépendance du potentiel chimique μ^* avec la température et la pression est donnée par les deux relations différentielles : $\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial P}\right)_T = V_m$ et $\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T}\right)_P = -S_m$.
Avec V_m volume molaire du corps pur et S_m entropie molaire du corps pur.
2. Le potentiel chimique du corps pur B étant une fonction des seules variables T et P :

$$d\mu_B^*(T, P) = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T}\right)_T dT = V_m dP - S_m dT$$

Par conséquent, pour accéder à la différence demandée, il est nécessaire de choisir un chemin d'intégration qui passe de l'état initial à l'état final. Choisissons d'abord une transformation isobare à P° qui fait passer la température de T_0 à T , puis une transformation isotherme à T qui fait passer la pression de P° à P :

$$d\mu_B^*(T, P) - d\mu_B^*(T_0, P^\circ) = - \int_{T_0}^T S_m(T', P^\circ) dT' + \int_{P_0}^P V_m(T, P') dP'$$

3. La pression est désormais constante, nous avons l'évolution représentée sur la figure II.4 pour le potentiel chimique du constituant B pur. Cette figure représente l'évolution du potentiel chimique avec la température dans le cas où l'entropie molaire absolue standard est une grandeur indépendante de la température.

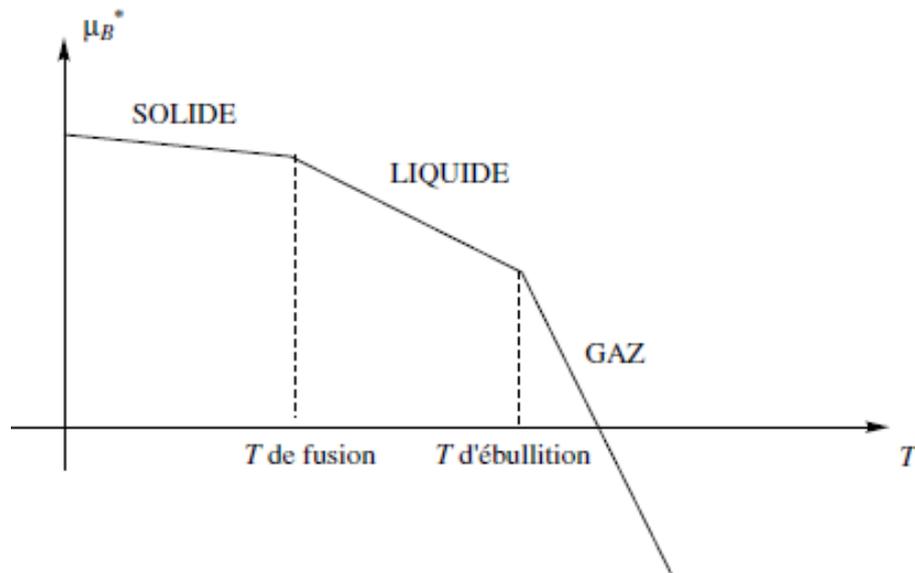


Figure II.4: Évolution du potentiel chimique du corps pur avec la température

II.4.4. Equilibre entre phase

Sachant que: ΔG est pour la description et le calcul d'équilibre entre phase de système d'ou $\Delta G = f(\mu)$ défini par la relation suivante: $dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$ Avec :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T_i, n_i} \text{ et } \mu_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P_i, T_i, n_j \neq n_i} = G_i$$

Pour un constituant pur $\mu_i = G_i$ [J / mol], la condition d'équilibre liquide - vapeur est défini par: $\mu_i^L = \mu_i^V$.

Cette solution rend possible le calcul mathématique qui détermine un équilibre sachant que à l'équilibre, le potentiel chimique de chaque composé dans chaque phase est identique. En

reprenant l'exemple de la figure II.5, l'équilibre est défini par :

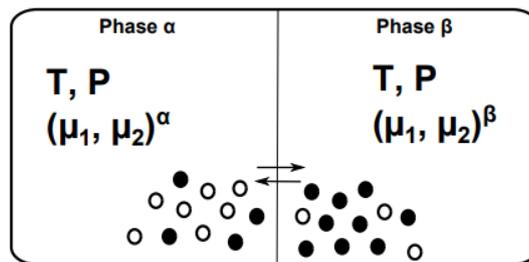
$$\begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \end{cases}$$


Figure II.5: Equilibre liquide - vapeur

II.5. Fugacité et coefficient de fugacité

Néanmoins, tous les gaz réels se comportent sous faible pression comme les gaz parfaits. Cette constatation expérimentale s'explique par l'augmentation de la distance moyenne entre particules constitutives du gaz lorsque la pression décroît et donc de l'intensité des forces intermoléculaires qui décroissent avec la distance. Ceci explique pourquoi on pose a priori le potentiel chimique d'un gaz réel de la forme :

$$\mu^*(T, p) = \mu^{*,\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{f}{p^\circ}\right)$$

Où $f(T, p)$ est une fonction de la température et de la pression, appelée **fugacité** et est homogène à une pression.

L'intérêt de ce choix est, en tenant compte des données expérimentales, de connaître le comportement asymptotique de la fonction f :

- ✓ à toute température, $f(T, p)$ est équivalente à P lorsque P tend vers zéro, on complète la définition de la fugacité par la relation suivante : $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$.

On introduit éventuellement le **coefficient** γ , sans dimension, appelé **coefficient de fugacité** ou coefficient d'activité défini par : $\gamma = \frac{f}{P}$ et $\lim_{P \rightarrow 0} \gamma = 1$.

- Lorsque $\gamma \rightarrow 1$, le gaz réel tend vers un gaz parfait.
- Lorsque $\gamma = 1$, le gaz est parfait.

Ce coefficient traduit l'écart au comportement de gaz parfait. À ce stade, l'écriture proposée de $\mu^\circ(T, p)$ n'apporte aucun progrès : elle se borne à tenir compte de façon optimale du comportement asymptotique du système aux basses pressions.

Enfin, pour un mélange non idéal, il est nécessaire de corriger la pression partielle par un facteur quantifiant la non-idéalité (ou écart à l'idéalité). La fugacité d'un gaz peut donc être considérée comme sa pression corrigée.

II.5.1. Expression de la fugacité à partir du volume molaire

La connaissance du volume molaire à température fixée, pour différentes pressions permet de calculer la fugacité et le coefficient de fugacité.

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V_m = RT \left(\frac{\partial \ln(f)}{\partial P}\right)_T$$

Ce qui s'écrit : $d \ln(f) = \frac{V_m}{RT} dP$ à température fixée. Cette relation peut être intégrée entre deux valeurs de pression P_1 et P_2 : $\int_{f_1}^{f_2} d \ln(f) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{V_m}{RT} dP$

$$\text{Ce qui donne après intégration : } \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} V_m(T, P) dP$$

Cette formule permet donc le calcul du rapport de deux fugacités. Pour accéder à la fugacité et non à un simple rapport, il faut tenir compte du comportement asymptotique du gaz réel. Pour cela on soustrait membre à membre à l'égalité définissant $d \ln(f)$ et $d \ln(P)$, de façon à faire apparaître le rapport $\frac{f}{P}$ dont le comportement asymptotique est connu lorsque la pression tend vers 0. Il vient alors : $d \ln(f) - d \ln(P) = \frac{V_m}{RT} dP - d \ln(P)$.

$$\text{Soit : } d \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP$$

$$\text{Ce qui donne après intégration : } \int_{P_1}^{P_2} d \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP = \left[\ln\left(\frac{f}{P}\right)\right]_{P_1}^{P_2}$$

En choisissant $P_1 = 0$ et P_2 en tenant compte du comportement asymptotique du rapport $\frac{f}{P}$, nous obtenons : $\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP \Rightarrow \ln\frac{f}{P} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$

D'où V est le volume molaire (Volume spécifique).

En trouve finalement : $f(T, P) = P \exp\left(\int_0^P \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP\right)$.

Pour caractériser le comportement d'un système donné par rapport à un état de référence, des nouvelles fonctions comme l'**activité** et la **fugacité** ont été introduit. Cette dernière grandeur peut d'ailleurs se substituer au potentiel chimique, et les équilibres thermodynamiques s'écrivent

$$\text{également sous la forme : } \begin{cases} f_1^\alpha = f_1^\beta \\ f_2^\alpha = f_2^\beta \end{cases}$$

□ Exemple d'application

Calcul de la fugacité d'un gaz réel décrit par l'équation d'état: $P(V_m - b) = RT$.

$$V_m = \frac{RT}{P} + b \text{ soit } \left(\frac{V_m}{RT}\right) - \left(\frac{1}{P}\right) = \left(\frac{b}{RT}\right)$$

$\Rightarrow \ln\frac{f}{P} = \int_0^P \frac{b}{RT} dP = \frac{bP}{RT}$. Donc le coefficient de la fugacité:

$$\frac{f}{P} = \gamma = \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$$

L'équation d'état proposée ici tient compte du volume propre des molécules du gaz : l'espace physique effectivement accessible est diminué du volume occupé déjà par les molécules du gaz (la grandeur b est appelée covolume et est d'autant plus grande que les molécules ont un volume propre important) (voir le chapitre I).

II.5.2. Fugacité et équilibre

En prenant la même référence pour i dans les phases α et β ($\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, f_i^\alpha = f_i^\beta$), et selon la figure II.5 on obtient le résultat suivant : $\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta}$.

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta \Leftrightarrow f_i^\alpha - f_i^\beta$$

De même, si la référence pour chaque phase n'est pas identique, mais prise à la même température, on obtient : $\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta} = RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\beta}}$.

Autrement dit, l'équilibre de phase (α, β) d'un composé i , qui se définit par l'égalité des potentiels chimiques, peut aussi être défini par l'égalité des fugacités. Enfin, il est important de noter que la fugacité ne s'emploie pas uniquement pour modéliser un gaz. On peut tout aussi bien parler de fugacité d'un liquide ou d'un solide, même si ces considérations de la fugacité ne sont pas très intuitives.

II.5.3. Fugacité (L'écart à l'idéalité) et activité

L'activité se définit comme le rapport de fugacité par rapport à un état de référence :

$$a = \frac{f(T, P, x)}{f^*(T, P^*, x^*)}$$

L'activité d'un composé exprime en quelque sorte à quel point ce dernier est **actif** par rapport à son état de référence. L'équation suivante montre que l'activité permet d'exprimer un écart de potentiel chimique à une température fixée (isotherme) :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a.$$

II.5. Les fonctions "potentiel thermodynamique"

Les transformées de Legendre de l'énergie U sont appelées potentiels thermodynamiques d'où: $U=U(S, V, N, X)$. Les tableaux II.3 et II.4 représentent les exemples de potentiels thermodynamiques et les exemples de couple (système étudié/potentiel thermodynamique adapté), respectivement d'où:

- La fonction F est une fonction "potentiel thermodynamique" pour un système évoluant à température constante et n'échangeant aucun travail avec le milieu extérieur: $F = U - TS$.
- La fonction G est une fonction potentiel pour un système évoluant à température et pression constantes et n'échangeant aucun travail autre que celui des forces de pression: $G = F + PV$.

Tableau II.3: Exemples fréquemment rencontrés de potentiels thermodynamiques

Nom	Définition	Expression	Grandeurs fondamentales
Energie libre	$F \equiv U[T]$	$F = U - TS$	T, V, N, X
Enthalpie	$H \equiv U[P]$	$H = U + PV$	S, P, N, X
Enthalpie libre	$G \equiv U[T,P]$	$G = U - TS + PV$	T, P, N, X
Grand potentiel	$K \equiv U[T,\mu]$	$K = U - TS - \mu N$	T, V, μ , X

Tableau II.4: Exemples de couples (système étudié/potentiel thermodynamique adapté)

Système Thermodynamique	Réservoir (P/X)	Variables naturelles	Exemple de potentiel thermodynamique adapté
Réaction de combustion dans un cylindre isolé thermiquement muni d'un piston libre face à l'atmosphère.	P/V	S, P, N	$H \equiv U[P]$
Compression lente d'un gaz dans un cylindre + piston métallique immergé dans un bain-marie	T/S	T, V, N	$F \equiv U[T]$
Réaction de précipitation dans un cristalliseur ouvert à l'atmosphère et entouré d'une double enveloppe de réfrigération	P/V Et T/S	T, P, N	$G \equiv U[T,P]$

Pour une transformation quelconque, réversible ou irréversible, d'un système homogène de masse constante n'échangeant que des travaux dus aux forces de pression, il existe les relations suivantes:

$$dU = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} = TdS - PdV$$

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP$$

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV$$

$$dG = d(H - TS) = -SdT + VdP$$

On dit que les fonctions U, H, F et G sont des fonctions caractéristiques des couples de variables:

(S et V) pour U,
(S et P) pour H,
(T et V) pour F,
(T et P) pour G.

Les potentiels thermodynamiques U(S, V), H(S, P), F(T, V) et G(T, P) sont des grandeurs extensives, proportionnelles au nombre de molécules du système considéré.

Tant que le système reste fermé cette dépendance au nombre de moles n ou à la masse m ne modifie pas l'écriture de leurs différentielles (n ou m restant constant). Ce n'est plus le cas si le système est ouvert. Le gain ou la perte éventuelle de matière par le système modifie son énergie absolue.

Le potentiel chimique est une grandeur intensive, en tant que rapport de deux grandeurs différentielles extensives. L'expression générale des potentiels thermodynamiques en fonction du potentiel chimique sont:

$$\begin{aligned}U &= TS - PV + n\mu \\H &= U + PV \Rightarrow H = TS + n\mu \\F &= U - TS \Rightarrow F = -PV + n\mu \\G &= H - TS \Rightarrow G = n\mu\end{aligned}$$

La différentielle du potentiel chimique est égale à (dG / n) et s'exprime en conséquence en fonction de l'entropie molaire S et du volume molaire V:

$$d\mu(T, P) = -SdT + VdP$$

Le report de ce résultat dans les expressions différentielles des fonctions thermodynamiques conduit aux formes générales :

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV + \mu dn \\dH &= TdS + VdP + \mu dn \\dF &= -SdT - PdV + \mu dn \\dG &= -SdT + VdP + \mu dn\end{aligned}$$

Le potentiel chimique est donc quadruplement défini par :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$$

II.6. Les modèles de solutions

➤ En phase liquide

On peut distinguer trois types de solution liquides:

- 1. Un liquide dans un autre :** le mélange est limité par la miscibilité des deux liquides ; par exemple, un mélange liquide benzène-toluène avec $X_{\text{Benzène}}^{\text{Liq}} \gg X_{\text{Toluène}}^{\text{Liq}}$ avec une solution ayant l'eau comme solvant est appelée solution aqueuse.
- 2. Un solide dans un liquide :** le mélange est limité par la solubilité du solide dans le solvant. Au-delà de laquelle le solide n'est plus dissous. On parle alors de **solution saturée**.

3. Un gaz dans un liquide par exemple les boissons gazeuses.

➤ En phase solide

Dans un solide cristallin, la solution solide se fait par deux mécanismes :

1. **La substitution (solution solide de substitution)** : les atomes étrangers prennent la place des atomes natifs du cristal;
2. **L'insertion (solution solide d'insertion)** : les atomes étrangers se glissent entre les atomes natifs, dans des sites dits « interstitiels ». Par exemple, l'acier est une solution solide fer/carbone (avec moins de 2,1 % en masse de carbone), le **Moldmax** est un alliage de cuivre avec 1,6 à 2% de béryllium,

➤ En phase gazeuse

On ne parle pas de **solution gazeuse** et on garde le nom **mélange gazeux**.

II.6.1. Solutions d'électrolytes et de non-électrolytes

Les solutions aqueuses peuvent être formées par la dissolution d'un ou de plusieurs solutés dans l'eau. Selon le type de composé dissout, la solution formée sera en mesure ou non de conduire l'électricité. Une solution dite « **électrolytique** » est formée d'électrolytes et d'eau et est conductrice d'électricité.

Un électrolyte est un soluté qui se retrouve en solution sous forme d'ions. Il présente des charges négatives (anions) et positives (cations). La figure II.6 représente un exemple d'une solution électrolytique de NaCl. La présence d'ions en solution la rend conductrice d'électricité. Les solutés qui sont des électrolytes sont des composés ioniques ou des acides et des bases qui se dissocient en ions lorsqu'on les dissout dans l'eau.

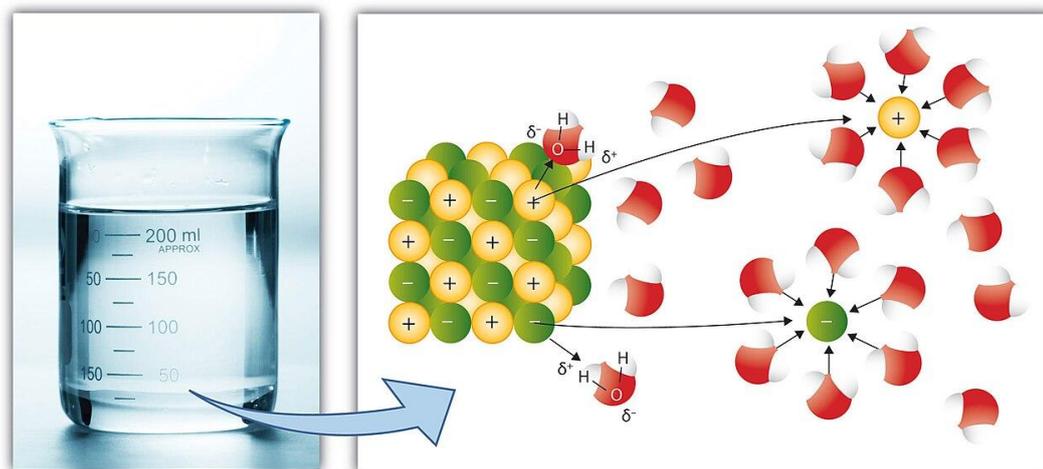


Figure II.6: Schéma moléculaire de la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau : le sel est le soluté, l'eau le solvant.

Une solution **non électrolytique** sera formée de non-électrolytes. Elle n'est pas conductrice d'électricité.

Un non-électrolyte est un soluté qui, lorsque mis en solution, ne se dissocie pas pour former des ions. La solution ne conduit pas l'électricité. Les solutés qui sont des non-électrolytes sont des composés covalents qui demeurent sous forme moléculaire lorsqu'on les dissout dans l'eau.

La figure II.7 illustre la différence, en solution, entre un électrolyte (le chlorure de sodium, NaCl) et un non-électrolyte (le sucrose, C₁₂H₂₂O₁₁), ainsi que leur capacité à conduire l'électricité.

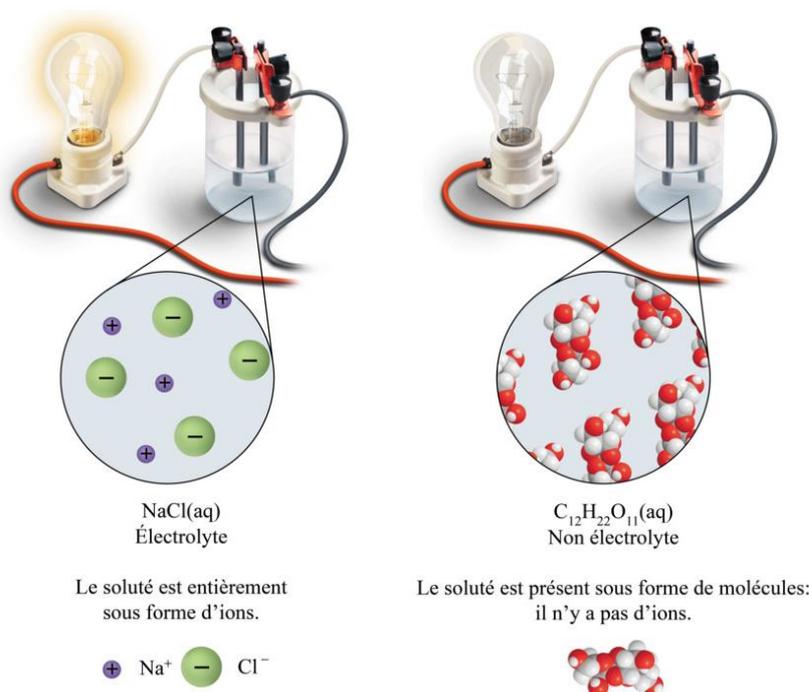
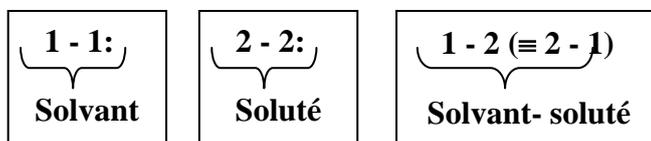


Figure II.7: Solution électrolytique à base de chlorure de sodium (NaCl) et solution non-électrolytique (le sucrose, C₁₂H₂₂O₁₁)

II.6.2. Modèles des solutions idéales

Soit un système binaire de 2 constituants: 1 + 2 = solution quelconque \Rightarrow il existe trois modes d'interactions entre des molécules comme suit:



- Si : $1 - 1 \equiv 2 - 2 \Rightarrow 1 - 2$: sera équivalente à ces deux modes d'interactions.
 $(1 - 1) \equiv (2 - 2) \equiv (1 - 2)$: dans ce cas la solution est appelée **solution idéale**: cette solution existera lorsque les deux constituants 1 et 2 du mélange sont de structure chimique voisine. (**Exemple**: solution binaire Benzène + Toluène).
- Dans une grande majorité des cas, les mélanges dont on cherchera à déterminer les équilibres ne sont pas des mélanges dits "idéaux". Dans un mélange **idéal**, chaque composé **réagit/interagit** indifféremment avec chaque autre composé dans sa phase (Figure II.8).

Un modèle de solution idéale est construit à partir de l'hypothèse selon laquelle les fugacités du solvant s et des solutés i , à température et pression fixées, sont proportionnelles aux variables de composition choisies pour l'étude. De plus, il doit vérifier la loi de Henry et la loi de Raoult.

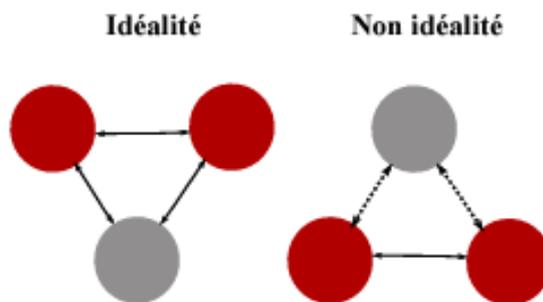


Figure II.8: Modèle de solution idéale et non idéale

Donc la **solution idéale**, toute solution dont le potentiel chimique des constituants obéit à une loi analogue à celle du potentiel chimique des gaz parfaits en remplaçant P_i par X_i ^{liq (ou sol)} qui sera notée par X_i donc:

$$d\mu_i = RT d \ln x_i \text{ ou bien } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$$

X_i : est la fraction molaire de i dans la solution idéale, liquide ou solide.

μ_i° : peut dépendre de T et de P , mais, indépendant de X_i .

II.6.3. Loi de Henry et de Raoult

Les lois expérimentales de Henry et de Raoult sont des lois limites concernant des solutions infiniment diluées. La généralisation des lois expérimentales de Henry et de Raoult conduit à des postulats fondateurs de la thermodynamique des solutions.

II.6.3.1. Loi de Henry généralisée

La loi de Henry est vérifiée dans sa forme généralisée pour tout soluté réellement présent dans la solution. Elle précise, à dilution infinie, la loi limite de variation de la fugacité des solutés en fonction de la composition.

➤ Loi de Henry dans l'échelle des titres molaires

A dilution infinie, la fugacité du soluté i tend vers la valeur nulle et le rapport $\frac{f_i}{X_i}$ a une limite finie non nulle appelée "**constante de Henry du soluté i définie dans l'échelle des titres molaires**", notée $H_{x,i}(T, P)$:

$$\lim_{X_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{X_i} \right) = H_{X,i}(T, P)$$

- La figure II.9 montre que la constante d'Henry $H_{x,i}(T, P)$ a la dimension d'une fugacité. Elle caractérise les interactions qui existent entre le solvant et le soluté i . Sa valeur dépend de la température et de la pression et elle est mesurée par la pente de la tangente à l'origine de la courbe représentant la fugacité f_i en fonction du titre molaire X_i dans le mélange binaire.

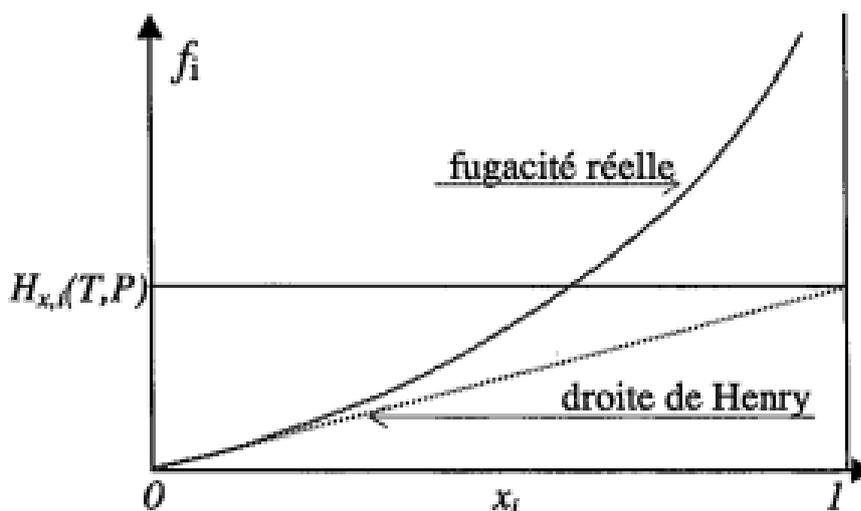


Figure II.9: Valeur de la constante d'Henry d'un soluté dans l'échelle des titres molaires

➤ Loi de Henry dans l'échelle des molalités

Soit la variable de composition adimensionnelle $\langle \frac{m_i}{m^0} \rangle$ où $m^0 = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$. A dilution infinie, la fugacité du soluté i tend vers la valeur nulle et le rapport $\frac{f_i}{m_i/m^0}$ a une limite finie non nulle appelée " constante de Henry du soluté i définie dans l'échelle des molalités", notée $H_{m,i}(T, P)$.

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{m_i/m^0} \right) = H_{m,i}(T, P)$$

La figure II.10 montre que la valeur de $H_{m,i}(T, P)$ dépend de la température et de la pression, elle est mesurée par la pente de la tangente à l'origine de la courbe représentant la fugacité f_i en fonction de la molalité m_i dans le mélange.

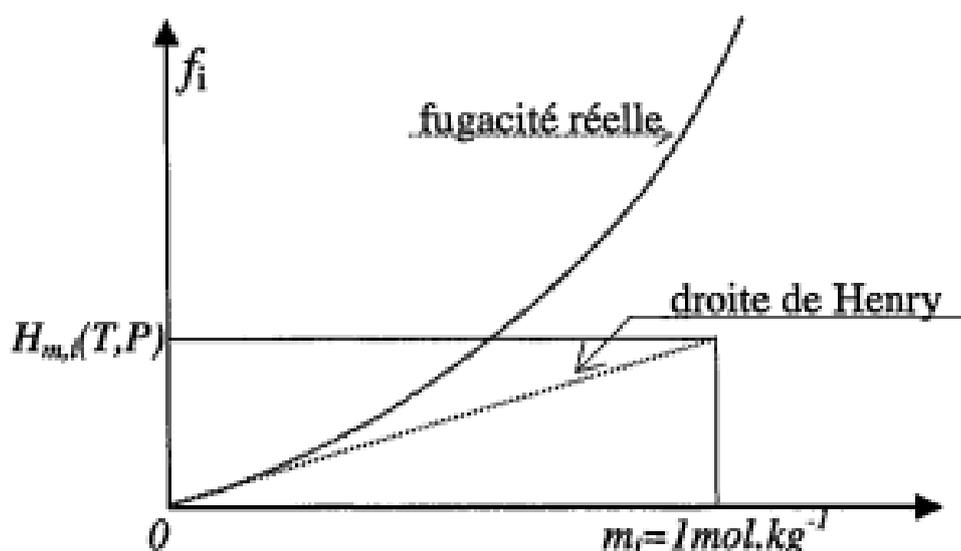


Figure II.10: Valeur de la constante d'Henry d'un soluté dans l'échelle des molalités

II.6.3.2. Loi de Raoult généralisée

A dilution infinie, la fugacité du solvant est celle du solvant liquide pur à la température T et à la pression P de la solution.

$$\lim_{X_s \rightarrow 1} f_s = f_s^{ref}(T, P) = f_s^*(T, P)$$

$f_s^*(T, P)$ est la fugacité du solvant liquide pur à la température T et à la pression P de la solution (et utilisée comme référence pour le solvant)

Dans une solution idéale, à température constante, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide. La loi de Raoult s'écrit, pour une espèce chimique i : $P_i = x_i^g P = x_i^l P_i^{Sat}$.

Avec les notations :

P : la pression totale du mélange.

P_i : la pression partielle du composant i .

P_i^{Sat} la pression de vapeur saturante du composant i pur à la température T du mélange.

x_i^g la fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur.

x_i^l la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

Pour un corps pur $x_i^l = x_i^g = 1$, et par conséquent $P_i^{Sat} = P_i = P$.

La loi de Raoult est toujours vérifiée à condition que la description de la solution prenne en compte les espèces réellement présentes. Elle est illustrée par le fait que la tangente à la courbe représentative de la fugacité du solvant en fonction de son titre molaire, au point correspondant au solvant pur, passe par l'origine ("droite de Raoult"). La figure II.11 illustre la pression de vapeur totale d'un mélange binaire et la somme des pressions partielles des deux corps en fonction des concentrations molaires de ceux-ci dans le mélange liquide.

Pour une solution diluée (Solution AB = Solvant A + Soluté B), le solvant A se comporte comme dans un mélange idéal. La pression de vapeur de A est donnée par la « loi de Raoult » :

$$P_A = X_A \cdot P_A^*$$

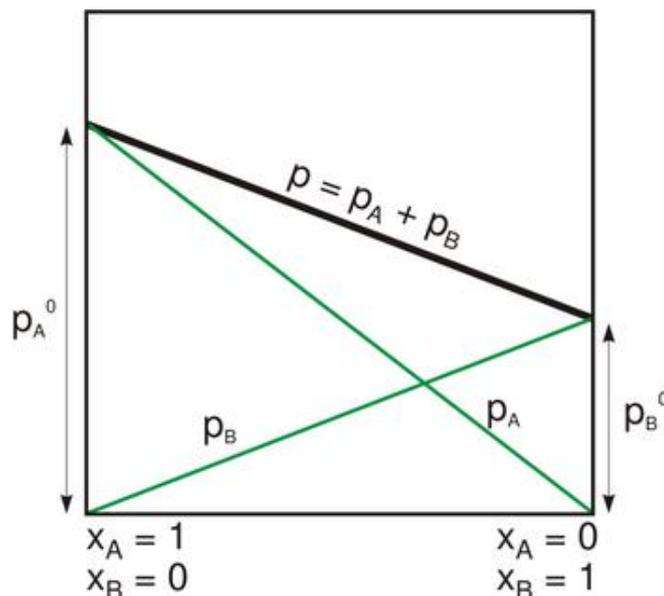


Figure II.11: La pression de vapeur totale d'un mélange binaire et la somme des pressions partielles des deux corps en fonction des concentrations molaires

Parmi les solutions idéales, on distingue:

➤ Solutions parfaites

Elles se comportent de façon idéale dans tout le domaine de concentration: les lois des solutions idéales étant vérifiées pour toutes les valeurs de x_i .

Pour une solution parfaite, la pression partielle ou la tension de vapeur est proportionnelle à la fraction molaire dans tout le domaine de composition (en pointillés).

Une solution idéale est un mélange dont la variation de l'énergie libre de mélange (ΔG_m) est uniquement induite par l'entropie de système (ΔS_m). Les variations d'interactions entre les composants sont inexistantes entre les composants purs et mélangés (la contribution enthalpique est nulle, $\Delta H_m = 0$).

Dans le cas de système avec de composants de faible masse molaire et de volumes molaires égaux, (ΔS_m) peut s'exprimer par: $\Delta S_m = -k (n_1 + n_2) (x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2))$ ou n_i et X_i sont respectivement le nombre de molécules et la fraction molaire du composant i .

Les grandeurs de mélange prennent une forme particulièrement simple dans le cas des solutions idéales. En particulier, il n'y a ni variation de volume, ni échange de chaleur avec l'extérieur lors de la formation d'une solution idéale.

$$\begin{array}{lll} \Delta v_i = 0 & \Delta_{\text{mix}} V = 0 & \Delta \mu_i = R T \ln x_i \Rightarrow \Delta_{\text{mix}} G = R T \sum n_i \ln x_i \\ \Delta h_i = 0 & \Delta_{\text{mix}} H = 0 & \Delta s_i = -R \ln x_i \Rightarrow \Delta_{\text{mix}} S = -R \sum n_i \ln x_i \end{array}$$

➤ Solutions diluées et très diluées

Une solution est diluée lorsque les solutés sont en très faibles concentrations.

Lorsque la concentration tend vers zéro, la solution est infiniment diluée. Pour ces solutions à forte dilution du soluté 2 dans le solvant 1, les interactions 2-2 sont supprimées du fait de l'éloignement entre ces molécules 2.



Ce comportement obéit à des lois simples dites lois des solutions diluées: lorsque $x_2 \ll 1$ et $x_1 \gg 0$: les interactions moléculaires sont dues seulement aux molécules du solvant \Rightarrow la solution se comporte comme une solution idéale.

- Au voisinage de $a = 1$, on peut assimiler P_i et P_s à des droites. La première est relative au solvant (loi de Raoult), la seconde est relative au soluté (loi de Henry). Il existe toujours une relation étroite entre la loi de Raoult et de Henry.

Toutes les solutions tendent à devenir idéales à hautes dilutions, mais la loi des solutions idéale cesse d'être vérifiée si la concentration des solutés n'est plus assez petite.

□ Remarques

- Les solutions diluées sont gouvernées par la loi de RAOULT qui s'applique au solvant et par la loi de HENRY qui s'applique au soluté. Diverses autres lois sont aussi applicables. La relation entre la température et la solubilité d'un soluté dans un solvant suit la loi de

SCHRÖDER VAN LAAR dans certaines limites. La loi de NERST s'applique au coefficient de partage d'un soluté entre deux solvants non miscibles.

- Les propriétés importantes des solutions diluées concernent la cryoscopie, l'ébulliométrie et l'osmométrie. Ces propriétés sont utilisées pour mesurer la masse molaire de divers solutés (molécules simples, dissociables et polymères).

II.6.4. Modèle des solutions liquides non électrolytes

II.6.4.1. Solutions Réelles (l'écart à l'idéalité)

L'étude des interactions moléculaires dans les mélanges de non-électrolytes s'effectue souvent au moyen de fonctions d'excès traduisant les déviations d'une propriété par rapport à l'idéalité. Nous avons donc précisé tout d'abord les divers critères d'idéalité, totale ou partielle, puis élaboré une systématique dérivée des lois de conservation des grandeurs thermodynamiques extensives, dites généralisées. Ces démarches nous ont permis d'établir l'expression des lois de mélange idéal pour un très grand nombre de grandeurs thermodynamiques et ce, selon des critères mathématiques dépourvus de tout empirisme.

On définit deux systèmes de référence pour les solutions réelles. Il s'agit du système de référence **symétrique** et du système de référence **dissymétrique**.

- **Le système de référence symétrique** est généralement employé lorsque toutes les espèces chimiques du système sont liquides à la température et sous la pression considérées. Dans la référence symétrique, chaque constituant est considéré à l'état pur.
- **Le système de référence dissymétrique** est employé principalement lorsque certains constituants n'existent pas sous forme liquide lorsqu'ils sont purs au voisinage de la pression et de la température d'intérêt. Ces constituants sont soit solides soit gazeux à l'état pur.

Enfin, la figure II.12 illustre bien les deux approches, ainsi que la notion de convention symétrique/asymétrique pour les couples soluté/solvant.

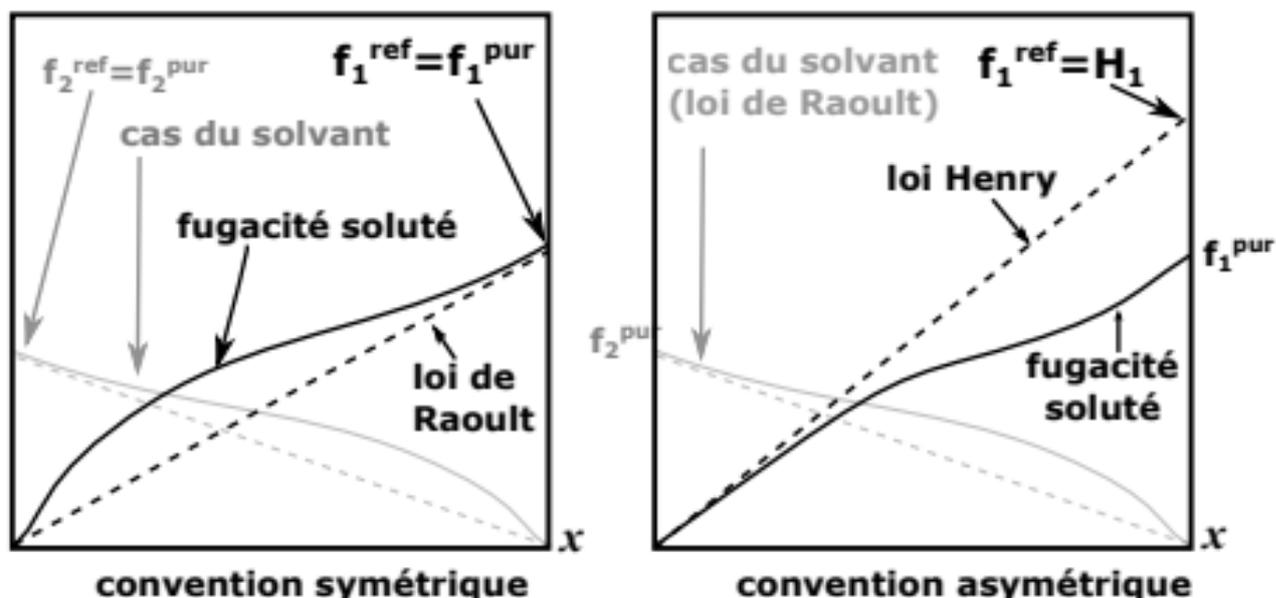
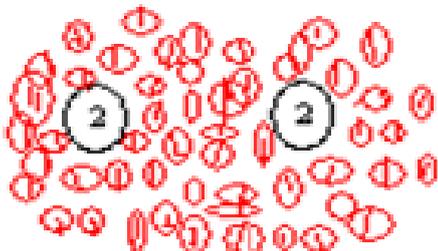


Figure II.12: Présentation des conventions symétrique et asymétrique (soluté/solvant)

Il est souvent impossible d'obtenir une solution avec une fraction molaire élevée de ses constituants. Ne pouvant observer l'état liquide pur, on distinguera le constituant majoritaire liquide dont la fraction molaire est la plus élevée qu'on désignera par solvants. Les autres constituants de fractions molaires plus faibles sont les solutés. La référence dissymétrique est telle que: **Solvant: $\gamma_S \rightarrow 1$ quand $a_S \rightarrow 1$ et Soluté: $\gamma_S \rightarrow 1$ quand $a_S \rightarrow 0$**



La solution diluée (idéale) est prise comme système de référence (dissymétrique).

NB: Si les interactions $1 - 1 \neq 2 - 2$ (cas général), le comportement de la solution sera plus compliqué: cas des **solutions réelles**.

Pour une solution réelle: $\mu_i = \mu_i^* + \mu_i$ (μ_i^* : terme idéal et μ_i terme d'excès):

- La solution réelle s'agit d'une solution homogène contenant des constituants sans réaction chimique.
- La solution réelle pour un binaire 1-2 est caractérisée par les propriétés suivantes:
 - Le mélange s'accompagne d'une variation de volume (volumes molaires partiels de 1 et de 2 dans le mélange).
 - La fabrication du mélange s'accompagne d'un transfert thermique (les interactions entre molécules différentes peuvent avoir des valeurs très éloignées).
 - Des interactions entre molécules identiques: dans ce cas les interactions intramoléculaires dans une solution réelle, 1-1 et 2-2 sont très différentes, donc: $1-1 \neq 2-2 \neq 1-2$.
 - La pression de vapeur au-dessus de la solution est différente de la pression donnée par la relation de Raoult.

Presque tous les mélanges binaires (1)-(2) ont un comportement plus ou moins imparfait, en particulier lors de mélange de composés aux structures chimiques différentes, impliquant donc des interactions différenciées entre chaque constituant. Dans une transformation isotherme, nous distinguons deux types de solutions réelles selon leur comportement vis-à-vis la loi de Raoult :

1. Si la pression est supérieure à celle prévue par la loi de Raoult \Rightarrow on parle alors de déviation positive par rapport à la loi de Raoult. Ce type d'écart est observé pour un mélange de deux constituants (1) et (2) tels que les interactions entre molécules (1) et (2) sont plus faibles que les interactions entre même constituants (interactions (1)-(1) et (2)-(2)). L'ajout par exemple de molécules (2) dans un liquide (1) pur a pour effet de diminuer les forces d'attraction entre les molécules (1), la volatilité de (1) est augmentée. Le tableau II.5 résume les valeurs de potentiel chimique des solutions idéelles et réelles.

Par ailleurs, lors de ce mélange on constate expérimentalement que le volume total est (légèrement) supérieur à celui qui serait observé si :

- Le mélange était idéal (ce dernier étant la somme algébrique des volumes de chaque liquide).
- Le mélange est endothermique (il est nécessaire que le système reçoive de l'énergie sous forme de chaleur pour conduire à un mélange miscible, les molécules (1) et (2) étant moins attirées entre elles que les molécules (1) avec (2) et (2) avec (2)). C'est ce type d'écart qui est le plus largement observé.

Tableau II.5: Les valeurs de potentiel chimique des solutions idéelles et réelles

Gaz	Solution
Mélange de G.P (P_i) $d\mu_i = RT d \ln P_i$ (ou $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i / P_i^\circ$)	\equiv Solution idéales (x_i) ($x_i^{\text{liq(ou sol)}}$) $d\mu_i = RT d \ln X_i$
Mélange de G.R (f_i) $d\mu_i = RT d \ln f_i$ avec $f_i = \gamma_i P_i$	\equiv Solutions réelles (a_i) $d\mu_i = RT d \ln a_i^*$ avec $a_i = \gamma_i X_i$

2. Si la pression est inférieure à celle prévue par la loi de Raoult \Rightarrow on parle alors de déviation négative par rapport à la loi de Raoult. Dans ce cas, les interactions entre molécules (1) et (2) sont plus favorables qu'entre molécules identiques ((1)-(1) et (2)-(2)).

L'ajout de molécules (2) au liquide (1) pur augmente les forces d'attraction auxquelles sont soumises les molécules (1) et elles deviennent moins volatiles, la pression totale de la vapeur en équilibre au-dessus de la solution liquide est inférieure à celle calculée par application de la loi de Raoult.

Expérimentalement, on constate l'inverse des observations précédentes à savoir : le volume total est (légèrement) inférieur à celui qui serait observé si: le mélange était idéal.

Le mélange est exothermique (le système cède de l'énergie sous forme de chaleur lors du mélange des deux liquides).

Les écarts négatifs sont peu fréquents, on les rencontre lorsqu'une attraction excessive intervient entre les molécules des deux constituants (1) et (2), ce qui implique des chaleurs de mélange négatives.

L'attraction peut être attribuée, soit à une réaction chimique (cas de HCl et H₂O), soit à la formation de "liaisons hydrogène" (cas du chloroforme et de l'acétone).

II.6.4.2. L'approche résiduelle

L'approche résiduelle prend pour référence le gaz idéal. Toute fonction thermodynamique X peut alors être exprimée à partir du gaz idéal.

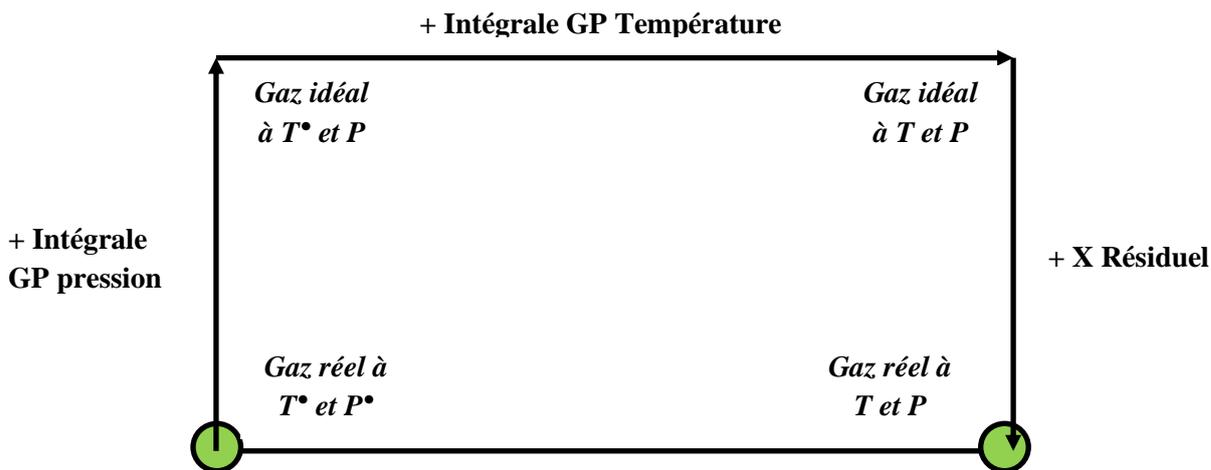


Figure II.13: Schéma de l'approche résiduelle

Chaque fonction thermodynamique dans cette approche s'exprime donc comme la somme d'un terme de référence (gaz idéal à (T°, P°)), d'un changement de pression pour un gaz idéal, d'un changement de température pour un gaz idéal, et de la fonction résiduelle.

$$X^{res}(T, P) = [X^{réel}(T, P) - X^{gaz idéal}(T, P)].$$

Dans le cas des équilibres de phases, on s'intéressera au potentiel chimique, qui s'écrit ainsi :

$$\mu_i^{res} = \mu_i^{réel} - \mu_i^{gaz idéal} = RT \ln \frac{f_i^{réel}}{f_i^{gaz idéal}}.$$

Sachant que : $f_i^{gaz idéal} = X_i^V P$, on définira le coefficient de fugacité ainsi :

$$\gamma_i = \frac{f_i^{réel}}{f_i^{gaz idéal}} = \frac{f_i}{X_i^V P}.$$

d'où : $\mu_i^{res} = RT \ln \gamma_i$.

Le coefficient de fugacité permet donc de quantifier l'écart entre le potentiel chimique réel et idéal.

II.6.5. Modèle des solutions régulières

Le modèle de solution régulière est peut être le modèle de solution réelle le plus souvent employé pour les non-électrolytes.

Supposons que les enthalpies de mélange soit symétriques par rapport à la composition et qu'on puisse les représenter par l'équation: $\Delta H_m = x(1-x)W$

Où W est un paramètre d'interaction qu'on ajustera de manière à reproduire les données expérimentales. Comme cas le plus favorable à la miscibilité, supposons enfin que l'entropie de mélange et celle de la solution parfaite. L'enthalpie libre de mélange a alors la forme:

$$\Delta G_m = x(1-x)W + RT \sum x_i \ln x_i$$

C'est celle d'une solution régulière. La notion de solution régulière a été premièrement introduite par **Hildebrand et Scott**. Ces auteurs ont établi que le ΔG_m d'une solution régulière est égale au ΔG_m d'une solution idéale ($T \Delta S_m$) plus un terme enthalpique (ΔH_m). Ce dernier peut être exprimé en termes d'un échange d'énergie: $w = \frac{1}{2} \epsilon_{11} + \frac{1}{2} \epsilon_{22} - \epsilon_{12}$.

Où ϵ_{ij} est l'énergie élémentaire d'interaction entre le composant i et j . A partir de cette équation, le ΔH_m peu alors être calculé par : $\Delta H_m = (n_1 + n_2) zw(x_1 x_2)$.

Ou Z est un paramètre de coordination. Dans le cas de liquide de faible masse molaire, la valeur de Zw est une fonction de la composition et de la température.

Les forces moléculaires qui contrôlent l'énergie d'interaction (W) sont les interactions de type: dipôle - dipôle induit, dipôle - dipôle, Ion - dipôle, Acide - base et liaison hydrogène. A partir de là, nous pouvons définir le ΔG_m d'une solution régulière comme:

$$\Delta G_m = (n_1 + n_2) zw x_1 x_2 - kT(n_1 + n_2) (x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)).$$

Dans la solution régulière:

- les interactions entre les molécules constituant le mélange sont faibles.
- l'équilibre liquide-vapeur est fonction des coefficients de fugacité des constituants, calculés par une équation d'état.

II.7. Mélange Gazeux réels et propriétés pseudo-critique

II.7.1. Les pseudo-composants

Certains mélanges sont trop complexes ou trop difficilement analysable pour être représentés par la somme de leurs constituants; c'est le cas par exemple des fractions pétrolières. Ces mélanges seront donc représentés comme des composants fictifs, des pseudo-composants.

Leurs propriétés intrinsèques (masse molaire, données critiques, facteur ascétrique, ...) nécessaires aux calculs thermodynamiques ne figurant pas dans les tables de propriétés des corps purs, elles seront estimée au moyen de corrélations utilisant certaines propriétés accessibles (température d'ébullition, densité, ...).

II.7.2. Pression partielle

La pression partielle d'un composé dans un mélange gazeux, est la pression qu'il engendrerait s'il était seul à occuper le volume. S'obtient en multipliant la pression totale du mélange gazeux par la fraction molaire du composé dans le mélange.

□ Exemple

Un mélange gazeux à la pression de 1000mbars, constitué de 40 moles de A et de 60moles de B. La pression partielle de A est: $P_A = 1000 \times 40 / (60 + 40) = 400\text{mbars}$.

II.7.3. Ebullition d'un mélange

Un mélange de composés liquides produit un mélange de vapeurs de ces mêmes composés. La composition du mélange de vapeurs émises dépend de la nature et du comportement de la phase liquide.

II.7.3.1. Mélange de liquides miscibles

La pression partielle d'un composant dans la phase gazeuse est affectée par son degré de dilution dans la phase liquide. Le mélange est dit "idéal", s'il suit une loi énoncée par François-Marie Raoult: $P_A = X_A \cdot \Pi_A$.

Avec:

P_A : pression partielle du composé A dans la vapeur.

X_A : fraction molaire du composé A dans le liquide.

Π_A : tension de vapeur du composé A à la température.

Le liquide entre en ébullition à la température pour laquelle la somme des pressions partielles des constituants du liquide égale la pression totale environnante.

II.7.3.2. Mélange de liquides non miscibles

Chaque phase liquide du mélange se comporte comme si elle était seule. La pression partielle dans la vapeur, de chaque substance non miscible, est égale à sa tension de vapeur, quelle que soit sa proportion dans le mélange. Comme pour les mélanges miscibles, le mélange entre en ébullition à la température pour laquelle la somme des pressions partielles des constituants du liquide égale la pression totale environnante.

➤ Solutions de sels ou de polymères

Dans tous les cas on observe un abaissement de la tension de vapeur du solvant par la présence du soluté. En conséquence de quoi, pour entrer en ébullition, la température de la solution devra être supérieure à ce qu'elle est pour le solvant pur.

II.7.3.3. Loi de l'ébulliométrie

L'élévation de la température d'ébullition est proportionnelle à la fraction molaire du soluté. Le facteur de proportionnalité de cette relation est une constante ébullioscopique du solvant K_{eb} : $\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot X_{\sigma}$

La concentration en soluté peut aussi être représentée par la molalité (nombre de mole de soluté par kg de solvant); la relation devient: $\Delta T_{eb} = K'_{eb} \cdot b_{\sigma}$

Avec:

ΔT_{eb} : élévation de la température d'ébullition du solvant.

K_{eb} : constante ébullioscopique du solvant.

K'_{eb} : constante ébullioscopique molale du solvant.

X_{σ} : fraction molaire.

b_{σ} : molalité.

La loi de Raoult (celle relative aux mélanges idéaux) peut s'appliquer de la même manière que pour les mélanges de composants volatils. La fraction molaire du solvant étant le complément à 1 de la fraction molaire du soluté.

Pour les sels dissociables, chaque ion est compté indépendamment pour le calcul de la fraction molaire; ainsi le chlorure de sodium dissous dans l'eau se dissocie en deux ions Na^+ et Cl^- , 1 mole de NaCl est comptée pour deux moles (1 mole de Na^+ et 1 mole de Cl^-) dans le mélange.

II.8. Potentiel chimique de gaz

II.8.1. Potentiel chimique d'un gaz parfait

Considérons un gaz parfait unique, seul dans sa phase. Le potentiel chimique correspondant s'écrit à partir de l'enthalpie libre molaire G_m de ce gaz sous la forme :

$$G(T, P, n) = n G_m(T, P)$$

Puisque G_m , grandeur molaire donc intensive, ne peut dépendre que de variables intensives. La définition du potentiel chimique mène immédiatement à la relation :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = G_m(T, P)$$

Nous choisirons comme état de référence le gaz parfait pur sous la pression de 1 bar, ce qui permet d'écrire :

$$\mu_i - \mu_i^{\circ} = G_m(T, P) - G_m(T, P^{\circ}) = \int_{P^{\circ}}^P \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_P dP$$

Mais l'identité fondamentale $dG = Vdp - SdT$ devient $dG_m = V_m dp - S_m dT$ pour une mole de gaz parfait, soit ici :

$$\mu_i - \mu_i^{\circ} = G_m(T, P) - G_m(T, P^{\circ}) = \int_{P^{\circ}}^P V_m dP = \int_{P^{\circ}}^P \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P}{P^{\circ}}$$

Le potentiel chimique du gaz parfait d'un mélange idéal de gaz parfaits est souvent défini par rapport à une pression de référence P° . Dans ce cas, le potentiel de référence ne dépend que de la température et le potentiel chimique prend la forme:

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

- **Activité d'un gaz parfait:** Pour un gaz parfait seul dans sa phase, l'état de référence est défini (ou extrapolé) comme le gaz pur sous la pression standard, et l'activité du gaz a pour expression $a = p/p_0$.

II.8.2. Potentiel chimique d'un mélange idéal de gaz parfaits

Considérons n_1 moles du gaz parfait G_1 , sous la pression p_1 , à la température T ; ce gaz occupe le volume $V = n_1 RT/P_1$.

Avant de le mélanger à n_2 moles du gaz parfait G_2 , on va porter celui-ci à la même température T et sous la pression p_2 telle que le gaz occupe lui aussi le volume V ; ainsi on doit avoir $P_2 V = n_2 RT$.

La figure II.14 montre que le mélange se fait en retirant la séparation S , donc sans aucun apport d'énergie mécanique, si les parois du système sont adiabatiques, l'énergie totale du système est conservée (sauf en cas de réaction chimique entre les gaz, ce que nous excluons ici). En particulier, si le mélange se comporte comme un gaz parfait, il conserve la température T des constituants du mélange puisque $U_f = U_1 + U_2$.

Par contre, chaque molécule du mélange ainsi formé se voit offrir un volume plus important, et on s'attend donc à une perte d'information sur les micro-états, donc à une augmentation de l'entropie: le mélange est bien sûr irréversible.

Pour restituer l'entropie de départ, on peut imaginer de déplacer le piston P de la figure ci-dessous dans le sens indiqué par v , tout en maintenant constante la température T , jusqu'à ramener le volume total de $2V$ à V .

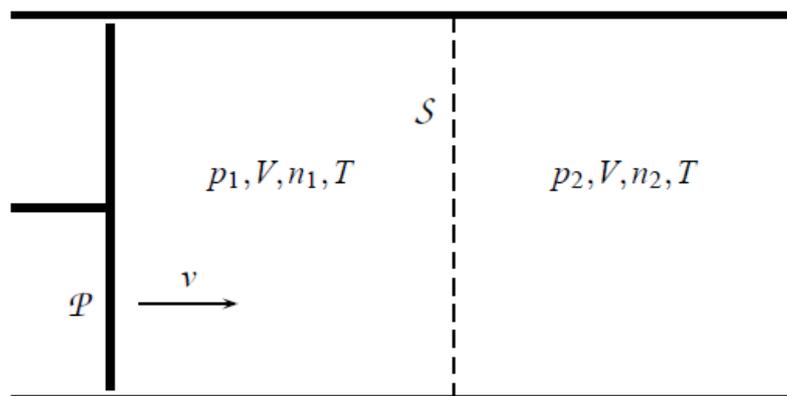


Figure II.14: Mélange idéal de gaz parfaits

Si le mélange s'est comporté comme un gaz parfait, la température et le volume en fin de transformation étant T et V , la pression totale vaut $p = (n_1 + n_2) RT/V$ et les pressions partielles prennent les valeurs : $P_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P$ et $P_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} P$ égales aux pressions initiales des gaz qui ont été mélangés.

Si effectivement cette transformation, qui préserve la température et les pressions partielles, a ramené l'entropie S , mais aussi l'énergie interne U et l'enthalpie H du mélange aux mêmes valeurs que celles qu'on avait avant le mélange, on parle de mélange idéal de gaz parfaits.

On appelle mélange idéal de gaz parfaits un mélange de gaz parfaits, donnant un gaz parfait et qui réalisé à température et pressions partielles constantes, conserve les fonctions d'état U , H , S et (donc) $G = H - TS$.

Dans un mélange idéal de deux gaz parfaits, on peut écrire, conformément à ce qui précède, $G = G_1 + G_2$, où les enthalpies libres G_1 et G_2 sont déterminées avant mélange, conformément à l'étude précédente, ce qui mène à:

$$G = n_1 \mu_1^\circ(T) + n_1 RT \ln \frac{n_1 P}{n_1 + n_2} + n_2 \mu_2^\circ(T) + n_2 RT \ln \frac{n_2 P}{n_1 + n_2}$$

Un calcul sans difficulté mène alors à :

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, P} = \mu_1^\circ(T) + RT \ln \frac{n_1 P}{n_1 + n_2} + n_1 RT \ln \left[\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_1 + n_2} \right] - n_2 RT \left[\frac{1}{n_1 + n_2} \right]$$

$$\text{Soit à : } \mu_1 = \mu_1^\circ(T) + RT \ln \frac{n_1 P}{n_1 + n_2}$$

- **Activités dans un mélange de gaz parfaits:** Pour un mélange idéal de gaz parfaits, l'état de référence pour le i -ème constituant X_i du mélange est défini (ou extrapolé) comme le gaz parfait pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression standard, et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = p_i/p_0 = x_i p/p_0$, si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange.

II.8.3. Potentiel chimique d'un mélange gazeux quelconque

L'étude de mélanges de gaz non parfaits se fait toujours conventionnellement à partir du modèle du mélange idéal, auquel on apporte une rectification, connue sous le nom de coefficient d'activité :

Pour un mélange de gaz réels, l'état de référence pour le i -ème constituant X_i du mélange est défini (ou extrapolé) comme le gaz pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression standard, et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = \gamma_i P_i/P^\circ = \gamma_i X_i P/P^\circ$.

Si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange, et γ_i est un coefficient d'activité, fonction de la température T , de la pression p et de la composition de la phase.

Chapitre III

Équilibre Liquide-Vapeur

III.1. Equilibre d'un mélange binaire idéal

Dans le langage courant, la volatilité d'une substance exprime son aptitude à se transférer vers la phase gazeuse. Techniquement, cette notion est quantifiée par la tension de vapeur de la substance ou sa fraction molaire dans la phase gazeuse. Cette valeur varie avec la température. Elle pourra donc être associée à une température de référence, la température ambiante par exemple.

La volatilité d'une substance pourra également être quantifiée par sa température d'ébullition. Celle-ci varie avec la pression. Elle sera donc associée à une pression de référence; la pression atmosphérique normale par exemple; on la nommera alors la température normale d'ébullition.

III.2. Volatilité des liquides

Tout liquide se met en équilibre avec sa vapeur. La pression partielle de cette vapeur dans l'atmosphère environnante est appelée **tension de vapeur du liquide**. La tension de vapeur d'un liquide dépend de sa température. Plus sa température est élevée, plus importante sera sa tension de vapeur. Lorsque la température est telle que la tension de vapeur est égale à la pression totale environnant le liquide, le liquide est à son point d'ébullition. Les liquides les plus volatils ont:

- Les tensions de vapeur les plus élevées à même température,
- Ou les températures d'ébullition les plus faibles à même pression.

Il est courant de désigner les composants les plus volatils comme légers, et les composants les moins volatils comme lourds. Les mélanges de liquides sont en équilibre avec un mélange de vapeurs. La composition de la vapeur dépend de la nature des composants et de la composition du liquide.

En règle générale la vapeur est plus riche que le liquide en composant plus volatil. C'est pourquoi une succession de vaporisations et de condensation va permettre d'enrichir progressivement les vapeurs en composant le plus volatil; c'est le principe de la distillation.

L'enrichissement de la vapeur en composant le plus volatil est d'autant plus rapide que la différence de volatilité est grande entre les composants. On désigne par volatilité relative le rapport des tensions de vapeur de deux composants à une même température. Il est également courant de quantifier la difficulté de séparation de deux composants par l'écart de leur température d'ébullition.

III.2.1. Volatilité relative (A vis à vis de B)

C'est une mesure de la facilité de séparation de deux composants par distillation. C'est le ratio des rapports de concentration des deux constituants en phase gazeuse (y), sur celui en phase liquide (x).

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / x_A}{y_B / x_B}. \text{ (Souvent représentée par la lettre grecque alpha)}$$

Le composant le plus volatil est dit **composant léger**. Le composant le moins volatil est dit **composant lourd**.

Si les constituants sont supposés avoir un comportement idéal, leur volatilité relative devient le rapport de leur coefficient d'équilibre:

$$\alpha_{AB} = \frac{k_A}{k_B}$$

La volatilité relative des composants varie avec la température et donc de la pression de travail. Elle augmente aux basses températures et pressions de travail. C'est pourquoi les séparations de composants ayant une volatilité relative faible seront facilitées en opérant sous pression réduite. Il est d'usage de placer le composant le plus volatil au numérateur; le coefficient de volatilité relative est donc toujours supérieur de un ($k > 1$).

L'écart de température d'ébullition est une autre manière qualitative usuelle d'exprimer la volatilité relative des composants.

III.2.2. Tension de vapeur des corps purs

Toute substance liquide ou solide, émet des vapeurs en quantité telle que la pression partielle de ce corps dans la phase gazeuse atteigne une valeur d'équilibre qui dépend de la température.

Donc, la tension de vapeur d'un corps pur est la pression partielle de ce corps dans une phase gazeuse en équilibre avec le liquide. Elle varie avec la température. Si la pression totale est supérieure à la tension de vapeur, le complément de pression est assuré par un autre gaz. La température d'ébullition du liquide est la température pour laquelle la tension de vapeur est égale à la pression totale.

L'évolution de la tension de vapeur des corps purs avec la température, est souvent représentée par une loi dite d'Antoine de forme:

$$\log(P) = A - B / (T + C) \text{ ou } \log(P) = A - B / T.$$

De nombreuses tables de constantes fournissent les valeurs de A, B et C pour un grand nombre de corps purs.

III.2.3. Tension de vapeur des mélanges

François-Marie Raoult proposa à la fin du 19^{ème} siècle une règle pour représenter la tension de vapeur des mélanges homogènes. La tension de vapeur de chaque composé d'un mélange est égale à sa tension de vapeur s'il était pur (P_i) que multiplie sa fraction molaire dans le mélange (X_i).

Cette règle qui est vérifiée pour les composés non polaires, ne générant pas d'interaction est connue sous le nom de *loi de Raoult* et ce type de mélange est nommé *mélange idéal* (voir chapitre II): $P_A = X_A \cdot P_A^*$.

III.2.4. Coefficient d'activité

Si le mélange est idéal, le coefficient d'équilibre peut s'exprimer par le rapport de la tension de vapeur du composant sur la pression totale.

$$K = P_{\text{sat}} / P_{\text{tot}}$$

Pour les mélanges de composés entièrement miscibles, ayant un comportement idéal, c'est-à-dire sans interaction. La loi de Raoult exprime le fait que la pression partielle d'un composant dans la phase gazeuse est affectée par son degré de dilution dans la phase liquide: la pression partielle dans la phase gazeuse, de chaque composant du mélange, est égale à la tension de vapeur du produit pur à la température opératoire, que multiplie sa fraction molaire dans la phase liquide.

□ Exemples d'applications

1. Soit deux composants volatils:

Un mélange liquide de 0,4 moles A et 0,6 moles de B à la température T. A cette température, les tensions de vapeur de A et B sont:

- 1000 mbars pour A.
- 600 mbars pour B.

Les pressions partielles des composants dans la phase gazeuse seront:

$$1000 \times 0,4 / (0,4 + 0,6) = 400 \text{ mb pour A}$$

$$600 \times 0,6 / (0,4 + 0,6) = 360 \text{ mb pour B}$$

La loi de Raoult s'applique aussi pour les mélanges comportant des composants non volatils (polymères, sels, ...). Les sels dilués dans l'eau sont fréquemment dissociés en ions. Chaque ion est alors considéré comme un composant.

2. Soit une solution de chlorure de sodium:

Une solution aqueuse contenant 250 g/l de chlorure de sodium (masse volumique: 1160 g/l) ($M_{\text{NaCl}}=58,5$) contient $250 / 58,5 = 4,3$ mole de NaCl pour $(1160 - 250) / 18 = 50,6$ moles d'eau.

NaCl étant entièrement dissocié formant des ions Na^+ et Cl^- en quantités égales, la fraction molaire de l'eau sera $50,6 / (2 \times 4,3 + 50,6) = 0,85$.

La pression partielle d'eau dans la vapeur en équilibre à 20°C est: $23 \times 0,85 = 19,6$ mbars.

III.2.5. Point de rosée

C'est la température pour laquelle un mélange de vapeurs commence à condenser. Cette température dépend de:

- ✓ La pression totale.
- ✓ La composition du mélange.

III.3. Potentiel chimique des phases liquides

III.3.1. Potentiel chimique des solutions idéales

Les mélanges liquides (quand ils sont possibles, tous les liquides ne sont pas miscibles) s'éloignent en général beaucoup des mélanges idéaux de gaz parfaits. Toutefois, il existe certaines situations exceptionnelles pour lesquelles les propriétés physiques des molécules des deux liquides mélangées sont assez semblables pour qu'on puisse parler de mélange idéal.

Un tel mélange idéal sera l'analogue d'un mélange idéal de gaz parfaits pour ce qui concerne l'influence des concentrations (c'est-à-dire, des fractions molaires), par contre, il ne le sera pas pour ce qui concerne l'influence de la pression qui est, comme on l'a vu, bien plus réduite pour les phases condensées.

Ainsi, nous définirons le mélange idéal réalisé à la pression P par :

$$\mu_i(T, P, X_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln X_i$$

En remarquant que le potentiel chimique de l'état de référence, qui (avec $x_i = 1$) est un corps pur condensé, dépend très peu de la pression.

- **Activité dans un mélange liquide:** Pour un mélange liquide idéal, l'état de référence pour le i-ème constituant X_i du mélange est défini comme le liquide pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression P, et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = X_i$, si X_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange. Le potentiel chimique de l'état de référence dépend très peu de la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial P}\right)_T = v_i^0 \approx 0$$

III.3.2. Potentiel chimique des solutions diluées

Considérons une solution diluée, formée d'un solvant S majoritaire ($x_S \approx 1$) et d'un soluté X fortement dilué ($X_X \ll 1$). Puisque le solvant est majoritaire, nous admettrons (comme un fait expérimental) que l'environnement chimique de chaque molécule du solvant est suffisamment semblable à celui du corps pur pour qu'on puisse le traiter comme une solution idéale :

$$\mu_S(T, P, X_X) = \mu_S^0(T, P) + RT \ln(1 - X_X)$$

On peut alors appliquer à cette solution la relation de Gibbs-Duhem pour une phase unique, à T et p fixés : $X_S d\mu_S + X_X d\mu_X = 0$ qui s'écrit encore :

$$(1 - X_X)RT \frac{dX_X}{1 - X_X} = X_X d\mu_X = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_X}{\partial X_X}\right)_{T, P} = \frac{RT}{X_X}$$

Soit encore :

$$\mu_X(T, P, X_X) = \mu_X^*(T, P, X_X^*) + RT \ln \frac{X_X}{X_X^*}$$

Où la constante d'intégration μ_X^* doit faire l'objet d'une mesure expérimentale pour la valeur X_X^* choisie. Notons qu'une valeur élevée de X_X^* mène nécessairement à une extrapolation numérique de la relation ci-dessus, qui n'est valable que si X_X reste faible.

Parmi toutes les conventions possibles, nous ne présenterons ici que celle utilisée en chimie, notant que la fraction molaire et la concentration molaire volumique du soluté s'écrivent :

$$X_X = \frac{n_X}{n_X + n_S} \simeq \frac{n_X}{n_S} \text{ d'ou } [X] = \frac{n_X}{V}$$

Où le volume V de la solution et la quantité de matière n_S du solvant restent en général pratiquement constants, x_X et $[X]$ sont en général proportionnels et on écrira donc :

- **Activité en solution diluée:** Pour une solution infiniment diluée dans un certain solvant S , l'état de référence pour le soluté X_i est défini comme le soluté infiniment dilué, extrapolé à la concentration de référence $C_0 = 1 \text{ mol/L}$; l'état de référence pour le solvant est le solvant liquide pur. Les potentiels chimiques correspondants ont pour expression :

$$a_S = X_S = 1 - \sum_i X_{X_i} \text{ et } a_{X_i} = \frac{[X_i]}{C^0}$$

Si X_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange, et $[X_i]$ sa concentration molaire volumique. Le potentiel chimique des divers états référence dépend alors très peu de la pression.

III.4. Equilibre de solutions quelconques à constituant miscible et non miscible

III.4.1. Mélanges non-miscibles

Il existe des situations, relativement fréquentes, de non-miscibilité entre liquides.

Dans le cas de non-miscibilité absolue, chaque liquide reste seul dans sa phase; s'agissant d'un corps pur, il est dans un état confondu avec l'état de référence et son activité est égale à l'unité : $\mu_i = \mu_i^0 \Rightarrow a_i = 1$

Dans le cas des solutions liquides réelles peut être pris en compte, comme dans le cas des gaz. Les mélanges n'ayant pas ce comportement idéal sont représentés par une variante de la loi de Raoult dans laquelle un coefficient d'activité (γ) est introduit: $P_A = \gamma_A \cdot X_A \cdot P_A^0$.

Ce coefficient d'activité est fonction de la température et de la composition du mélange. Donc le mélange n'est pas idéal, le coefficient d'équilibre est modifié par un coefficient d'activité (γ).

$$K = \gamma \cdot X \cdot P_{\text{sat}} / P_{\text{tot}}$$

Si les composés liquides en mélange ne sont pas entièrement miscibles, chaque phase liquide se comportera comme si elle était seule et la pression partielle de chaque composé en phase gazeuse sera la somme des pressions partielles générées par chaque phase liquide. Le tableau III.1 représente un exemple avec le mélange benzène-eau à 50°C:

Tableau III.1: Exemple avec le mélange benzène-eau à 50°C.

	benzène	eau
composition de la phase aqueuse (% mole)	0,0474	99,9526
composition de la phase organique (% mole)	99,336	0,664
pressions partielles émises par la phase aqueuse (bar)	0,00017	0,123
pressions partielles émises par la phase organique (bar)	0,362	0,0008
pressions partielles cumulées émises par le mélange (bar)	0,362	0,124

Dans le cas de systèmes très dilués, où un composé en faible proportion se partage entre une phase gazeuse et un solvant liquide, on préfère utiliser la constante de Henry.

La pression partielle à l'équilibre d'un composé gazeux dans la phase vapeur, est proportionnelle à sa concentration dans le solvant. Le coefficient de proportionnalité est la constante de Henry. Les valeurs pour de nombreuses substances et solvants sont publiées dans la littérature (Voir le chapitre précédent).

A fortes concentrations, la loi de Henry tend à sous-estimer la pression partielle du soluté dans le gaz. Le domaine de validité de la loi de Henry dépend des systèmes. Par exemple, pour l'ammoniac dans l'eau, la loi de Henry n'est applicable que jusqu'à une concentration de 0,16 mole/litre.

Les composés liquides en mélange ne sont pas entièrement miscibles, chaque phase liquide se comportera comme si elle était seule.

- La pression partielle de chaque composé en phase gazeuse sera la somme des pressions partielles générées par chaque phase liquide.
- La température d'ébullition de tels mélanges sera toujours inférieure à la température d'ébullition de chaque constituant. On emploie parfois le terme d'hétéro-azéotrope pour les désigner.

III.4.2. Potentiel chimique dans le cas de non-miscibilité

Dans la majorité des cas, les solides ne sont pas miscibles entre eux. Dans ce cas de non-miscibilité absolue, chaque solide reste seul dans sa phase, s'agissant d'un corps pur, il est dans un état confondu avec l'état de référence et son activité est égale à l'unité :

$$\mu_i = \mu_i^\circ \Rightarrow a_i = 1.$$

L'ensemble des résultats ci-dessus est récapitulé dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.2: Expressions d'activités et états de référence.

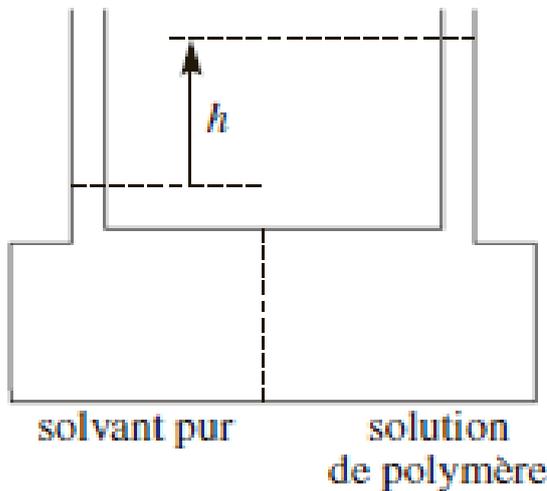
Etat de la matière	Expression de l'activité	Etat de référence
Gaz parfait, mélange idéal	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$	Gaz extrapolé pur sous 1 bar
Gaz en mélange réel	$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^\circ}$	Gaz extrapolé pur sous 1 bar
Solution liquide idéale	$a_i = x_i$	Liquide pur sous 1 bar
Solution liquide diluée	$a_i = \frac{[X_i]}{C^\circ}$	Soluté dilué extrapolé à 1 mol.L ⁻¹
Solution solide idéale	$a_i = x_i$	Solide pur sous 1 bar

❑ Remarques sur les activités et les états de référence

- $a_i = 1$ pour les solides et liquides purs et les précipités en phase solide d'une solution;
- $a_i \approx 1$ pour les solvants liquides dans le cas où le soluté est en quantité négligeable;
- $\gamma_i \approx 1$ pour les gaz en faible concentration et les solutions très diluées.

□ Exercice d'application

La masse molaire moyenne en nombre d'un polymère peut être déterminée par osmométrie. Dans cette technique, deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant et non les chaînes de polymères beaucoup plus grosses. Dans l'un des compartiments du cyclohexane (solvant) pur est introduit et dans l'autre une solution de PVC dans le cyclohexane.



Pour ces deux liquides, on considérera une masse volumique moyenne identique $\rho = 980 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Il s'établit au bout d'un certain temps un équilibre présentant une dénivellation h entre les surfaces des liquides des deux compartiments comme indiqué sur le schéma ci-contre ($g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$):

a. Dans un mélange, pour le constituant B_j , donner l'expression de $\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p}\right)_T$.

b. En supposant le mélange idéal, donner l'expression du potentiel chimique du solvant S , dans le compartiment de droite, à la pression P , en fonction de la fraction molaire du polymère x_p , de la température, du potentiel standard du solvant et du volume molaire du solvant V_{mS} (indépendant de la pression).

c. Écrire la condition d'équilibre chimique pour le solvant dans les deux compartiments de l'osmomètre à une même altitude à la température T et en déduire une relation entre les variables : R , T , g , V_{mS} , x_p , h et ρ .

➤ Corrigé

❖ **Remarque:** Le produit ρgh correspond à la pression osmotique s'exerçant sur les liquides.

a. D'après la définition du potentiel chimique, nous pouvons dire que :

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P}$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)$$

Or par identification avec la relation $dG = VdP - SdT$, nous en déduisons que $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ à une température fixe ($dT = 0$). Nous obtenons donc au final : $V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,ni}$.

Cette relation démontre l'influence de la pression sur le potentiel chimique.

b. Dans le cas du solvant, nous pouvons établir la relation générale du potentiel d'une entité sous la forme :

$$\mu_S(T, P) = \mu_S^0(T) + RT \ln x_S + V_{mS}(P - P^0) = \mu_S^0(T) + RT \ln(1 - x_p) + V_{mS}(P - P^0)$$

c. Pour une même altitude, le solvant est en équilibre entre les deux compartiments, puisque la membrane semi-perméable ne laisse passer que ces molécules de solvant.

Le potentiel chimique du solvant est donc le même dans le compartiment de gauche (μ_{Sg}) et dans celui de droite (μ_{Sd}). D'après ce que nous avons écrit précédemment, nous savons que le potentiel du solvant dans le compartiment de droite s'écrit (avec P_d la pression dans ce compartiment): $\mu_{Sd}(T, P) = \mu^0_s(T) + RT \ln(1 - x_p) + V_{mS}(P_d - P^0)$.

Pour le compartiment de gauche ne contenant que du solvant pur, nous obtenons (avec la fraction molaire du solvant pur égale à 1 et P_g la pression dans ce compartiment):

$$\mu_{Sg}(T, P) = \mu^0_s(T) + RT \ln x_S + V_{mS}(P_g - P^0) = \mu^0_s(T) + V_{mS}(P_g - P^0)$$

L'égalité entre les deux potentiels nous amène donc à : $\mu_{Sd}(T, P) = \mu_{Sg}(T, P)$

$$\mu^0_s(T) + RT \ln(1 - x_p) + V_{mS}(P_d - P^0) = \mu^0_s(T) + V_{mS}(P_g - P^0)$$

$$\Rightarrow V_{mS}(P_d - P_g) = -RT \ln(1 - x_p)$$

Or la différence des deux pressions $P_d - P_g$ n'est autre que la pression osmotique égale à ρgh . Nous obtenons donc finalement la relation demandée, soit : $V_{mS} \rho gh = -RT \ln(1 - x_p)$.

□ Récapitulatif

Equation Gibbs-Duhem	$S dT - V dP + \sum_i n_i d\mu_i = 0$	
Définition d'équilibre thermodynamique	$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \Leftrightarrow f_i^\alpha = f_i^\beta$	
Potentiel chimique	$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ}$ ou bien $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$	
Approche résiduelle	$f_i = X_i \gamma_i P$ $G_m^{res}(T, P) = RT \sum_i X_i \ln \gamma_i$ $RT \ln \gamma = \int_0^P \frac{Z - 1}{P} dP$ $\gamma = \frac{f_i^{réel}}{f_i^{gaz\ réel}} = \frac{f_i}{X_i P}$ <p>γ_i: Coefficient de fugacité</p>	
Approche d'excès	$f_i = X_i \gamma_i f_i^{excès}$ $G_m^E(T, P, X) = RT \sum_i X_i \ln \gamma_i$ $\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$ $\gamma_i = \frac{f_i^{réel}}{f_i^{réel}} = \frac{a_i}{X_i}$ <p>γ_i: Coefficient d'activité</p>	
Facteur de compressibilité	$Z = \frac{P V_m}{RT}$	
Convention	Raoult (Sym.)	
	Henry (asym.)	
	$f^\circ = f^{pur}$	$f^\circ = f^{dilué}$

III.5. Equilibre liquide-vapeur

Les substances ne peuvent être séparées par distillation que parce que la vapeur émise par un mélange liquide en ébullition est plus riche en composé plus volatil. Cet enrichissement dépend de la volatilité des composés, mais aussi de leurs éventuelles affinités les uns pour les autres, de la température opératoire et de la composition du liquide.

Cette relation complexe entre les composés est souvent représentée par des courbes d'équilibre liquide-vapeur.

Pour simplifier la représentation, seuls les mélanges binaires (deux composés seulement en mélange) sont représentés. Si un mélange plus complexe est considéré, il est simplifié pour être ramené à un mélange binaire de deux composants clé, choisis parmi les plus abondants, les plus importants pour le procédé ou les plus difficiles à séparer.

III.5.1. Condition d'équilibre thermodynamique entre phases

Nous nous intéressons aux équilibres de systèmes à deux constituants A et B pouvant exister sous différentes phases. Ces constituants vont se distribuer entre deux phases notées 1 et 2. La condition d'équilibre à T et P constant s'écrit : $dG = dG_1 + dG_2 = 0$.

L'enthalpie libre d'une phase est reliée aux potentiels chimiques de ses composants :

$$\mu_{A1} dn_{A1} + \mu_{B1} dn_{B1} + \mu_{A2} dn_{A2} + \mu_{B2} dn_{B2} = 0.$$

Où: n_{A1}, \dots, n_{B2} sont les nombres de moles de chaque constituant dans chaque phase et $\mu_{A1}, \dots, \mu_{B2}$ sont leurs potentiels chimiques.

Le changement d'état du système exprimé par dG_1 et dG_2 est le passage d'une petite quantité d'un des deux composants de la phase 1 à la phase 2, sans que l'autre composant soit altéré.

Ainsi, si dn_{A1} moles de A sont transférés de 1 à 2, le changement de n_{A2} est $dn_{A2} = -dn_{A1}$. Comme le composant B n'a pas bougé, le résultat de l'équation précédente est $\mu_{A1} = \mu_{A2}$. Si on applique le même argument pour le composant B, on a $\mu_{B1} = \mu_{B2}$. En général, pour n'importe quel nombre de composants dans le système bi-phasique, la condition d'équilibre chimique s'écrit : $\mu_{i1} = \mu_{i2}$ quel que soit i.

Les potentiels chimiques sont analogues aux potentiels thermiques et mécaniques qui fournissent les conditions d'équilibre $T_1 = T_2$ et $P_1 = P_2$.

Les états ci-dessus sont composés soit d'une phase unique (par exemple liquides miscibles ou gaz), soit de plusieurs phases hétérogènes. On peut tracer de même l'état d'un système en fonction de la pression, de la température et de la composition. Il existe plusieurs représentations de l'équilibre liquide-vapeur (Figure III.1):

- ✓ Les courbes de températures de bulle et de rosée, tracées pour une pression donnée, elles permettent de connaître les températures d'ébullition (bulle) et de condensation (rosée) des mélanges ainsi que la composition de la vapeur émise ou du liquide condensé.

- ✓ Les courbes de composition de la vapeur, tracées pour une pression donnée, elles permettent de connaître la composition de la vapeur émise en fonction de la composition du liquide.

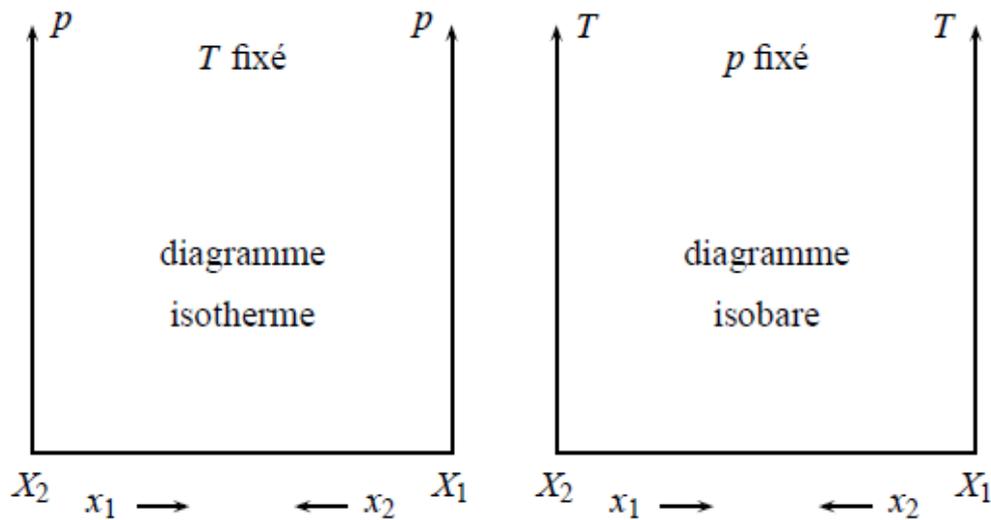


Figure III.1: Forme des diagrammes binaires (Liquide⇌Vapeur)

III.5.2. Point de bulle

C'est la température pour laquelle un mélange liquide entre en ébullition. A cette température, la somme des pressions partielles des constituants est égale à la pression totale régnant au dessus du liquide. Cette température dépend de:

- ✓ La pression totale
- ✓ La composition du mélange.

III.5.3. Coefficient d'équilibre liquide-vapeur

Le coefficient d'équilibre liquide-vapeur (souvent symbolisé par la lettre **K**) est le ratio, pour un composant, de sa fraction molaire en phase gazeuse (y), sur celle en phase liquide (x) (voir la figure III.2):

$$K = \frac{y}{x}$$

Cette notion est très usitée dans tous les calculs de vaporisation ou de séparation par distillation. Dans certains documents il est aussi nommé coefficient de distribution ou encore constante d'équilibre liquide-vapeur. Ce dernier terme est trompeur car ce n'est pas une constante physique puisque elle est affectée par de nombreux paramètres tels que:

- ✓ La température
- ✓ La pression
- ✓ La nature du composant
- ✓ La présence de composants en mélange.
- ✓ Pour un corps pur, sa valeur est naturellement égale à 1. Dans un mélange, il existe une valeur de K par constituant.

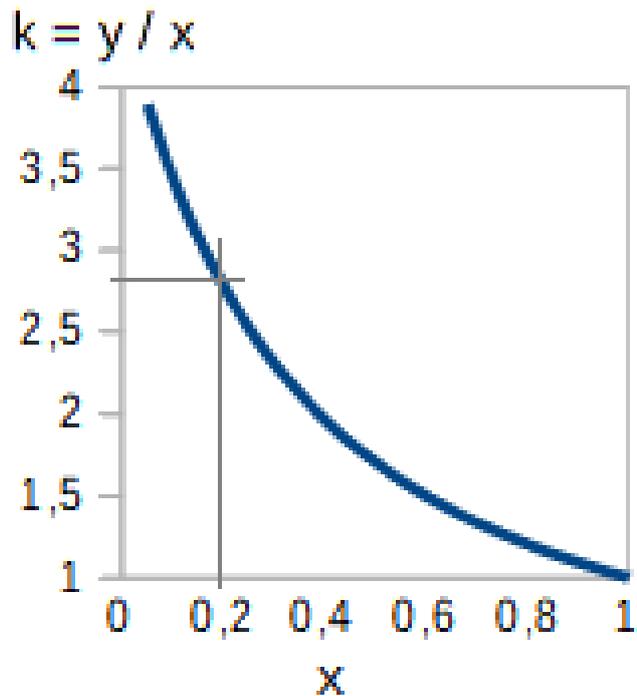


Figure III.2: Variation de coefficient d'équilibre liquide-vapeur: K

III.6. Diagramme liquide-vapeur à pression et à température constante

III.6.1. Diagramme d'équilibre isotherme idéal

On appelle diagramme binaire isotherme le tracé, à température T fixée, de la pression d'équilibre en fonction d'une fraction molaire ; il est donc formé de deux courbes: **courbe d'ébullition et courbe de rosée**.

Ces deux courbes correspondant à la même ordonnée et à deux variables de même dimension en abscisse ; on les trace sur un même système d'axes.

Soit une solution idéale selon la figure III.3 (système binaire de deux constituants 1 et 2 en équilibre avec sa phase vapeur contenant ces mêmes constituants).

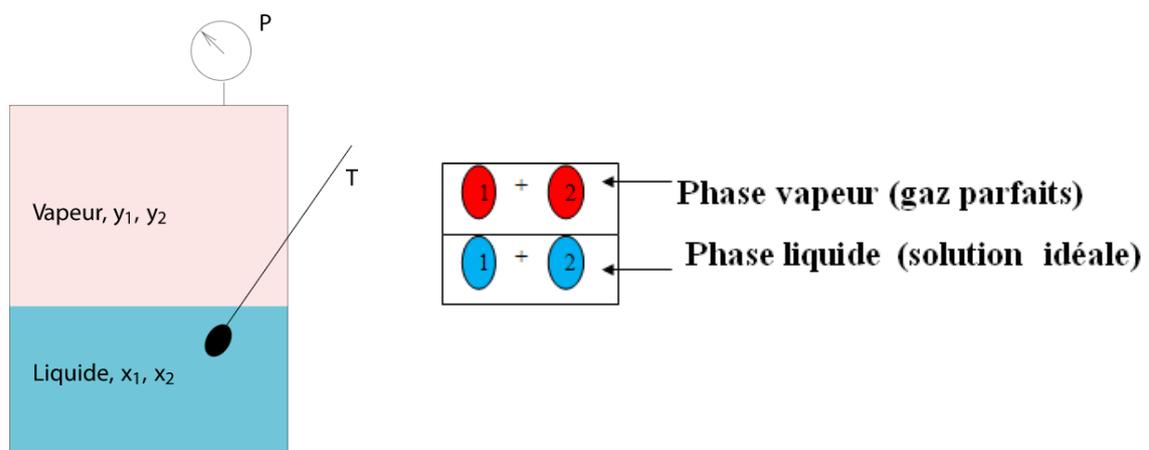


Figure III.3: Equilibre Liquide \leftrightarrow Vapeur

L'équilibre isotherme idéal liquide-vapeur d'un tel mélange peut être représenté par 4 variables : la température T , la pression P , la fraction molaire du constituant 1 en phase liquide, x_1 et la fraction molaire du constituant 1 en phase vapeur, y_1 .

Ces variables sont reliées par les deux équations d'équilibre, qui décrivent l'égalité des potentiels chimiques des deux constituants entre les deux phases :

$$\mu_2^L(T, P, x_2) = \mu_2^V(T, P, y_2).$$

En remarquant que le potentiel chimique du constituant 2 s'exprime en fonction de la fraction molaire du constituant 1, puisque les fractions molaires ne sont pas indépendantes, $x_1 + x_2 = 1$ et $y_1 + y_2 = 1$.

On choisit donc l'une des fractions molaires, par exemple celle du constituant 1, pour décrire la composition de chaque phase. On a donc 4 variables reliées par 2 relations : on ne peut donc choisir indépendamment que deux variables pour qu'il y ait équilibre liquide-vapeur. On dit que la variance du système est égale à 2.

Ce résultat se généralise à un système non réactif de C constituants pouvant se partager entre ϕ phases, on montre que la variance d'un tel système est : $V = C + 2 - \phi$.

Cela signifie en particulier que si on impose la température T d'un mélange binaire, la pression P d'équilibre liquide vapeur et la composition x_1 de la vapeur sont des fonctions de y_1 . Ces fonctions se déterminent expérimentalement, elles sont caractéristiques du mélange considéré.

En peut établir l'équation de la courbe d'ébullition: $P_{\text{tot}} = f(x_{i, \text{liq}})$ et l'équation de la courbe de rosée: $P_{\text{tot}} = f(x_{i, \text{vap}})$ pour tracer le diagramme binaire de la figure III.4 ci-dessous.

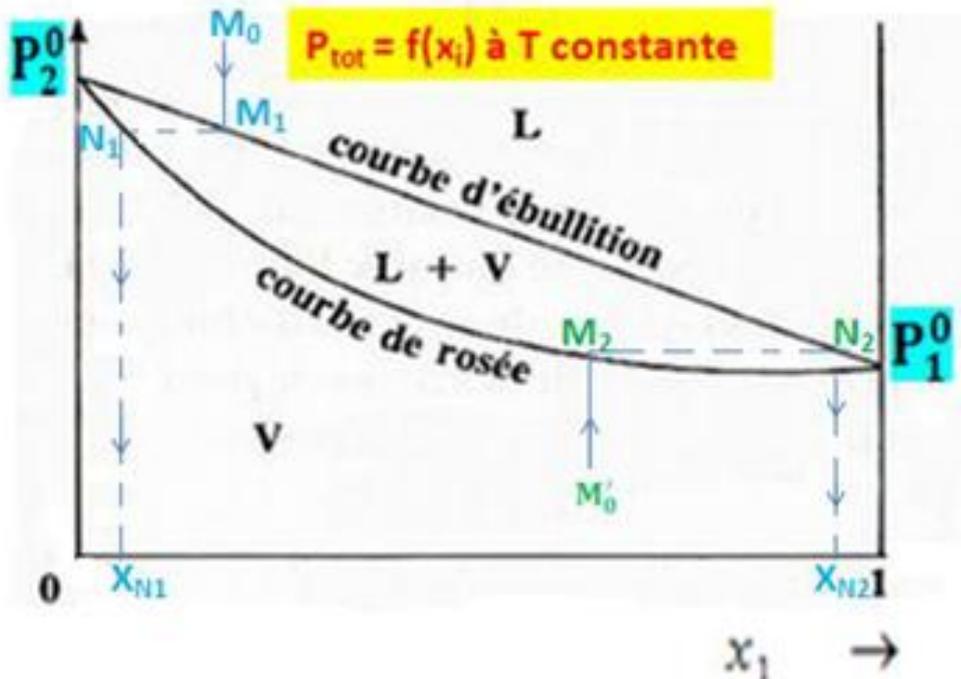


Figure III.4: diagramme binaire isotherme idéal

- ✓ Les trois domaines (L, L+V et V) contiennent chacun les deux constituants 1 et 2.
- ✓ La courbe d'ébullition donne la composition de la phase liquide: $x_{i, \text{liq}} = f(P)$.
- ✓ La courbe de rosée donne la composition de la phase vapeur: $x_{i, \text{vap}} = f(P)$

➤ **Interprétation physique de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée**

1. Si on part du point M_0 , en diminuant la pression de manière isotherme, pour un mélange liquide binaire (1) et (2), il y aura début d'ébullition du mélange liquide binaire au point M_1 . Les vapeurs obtenues ont la composition donnée par N_1 , soit x_{N1} .
2. Si on part du point M'_0 , en augmentant la pression de manière, pour un mélange gazeux (1) et (2), il apparaît une 1ère goutte de liquide au point M_2 . Cette goutte de liquide aura la composition donnée par N_2 appartenant à la courbe d'ébullition, soit x_{N2} .

□ **Remarque**

D'après ce diagramme, le constituant le plus volatil est (2) car il a (à l'état pur) la tension de vapeur saturante la plus élevée : $P^\circ_2 > P^\circ_1$: le mélange gazeux est plus riche en constituant (2) le plus volatil. Le mélange liquide est plus riche en (1) moins volatil.

Considérons un mélange binaire, c'est-à-dire formé de deux constituants, qui peuvent tous les deux se partager entre les phases liquide ou vapeur.

On a l'habitude (mais ce n'est pas impératif) de numéroter les constituants par ordre de volatilité décroissante. Le composé le plus volatil à l'état de corps pur est celui qui a le plus tendance à passer en phase vapeur, c'est-à-dire :

- Celui qui, à température donnée, à la pression de saturation la plus élevée.
- Ou celui qui, à pression donnée, à la température d'ébullition la plus basse.

La figure III.5 donne comme exemple de diagramme binaire, l'équilibre liquide-vapeur du mélange méthanol(1)-eau(2) à 50°C.

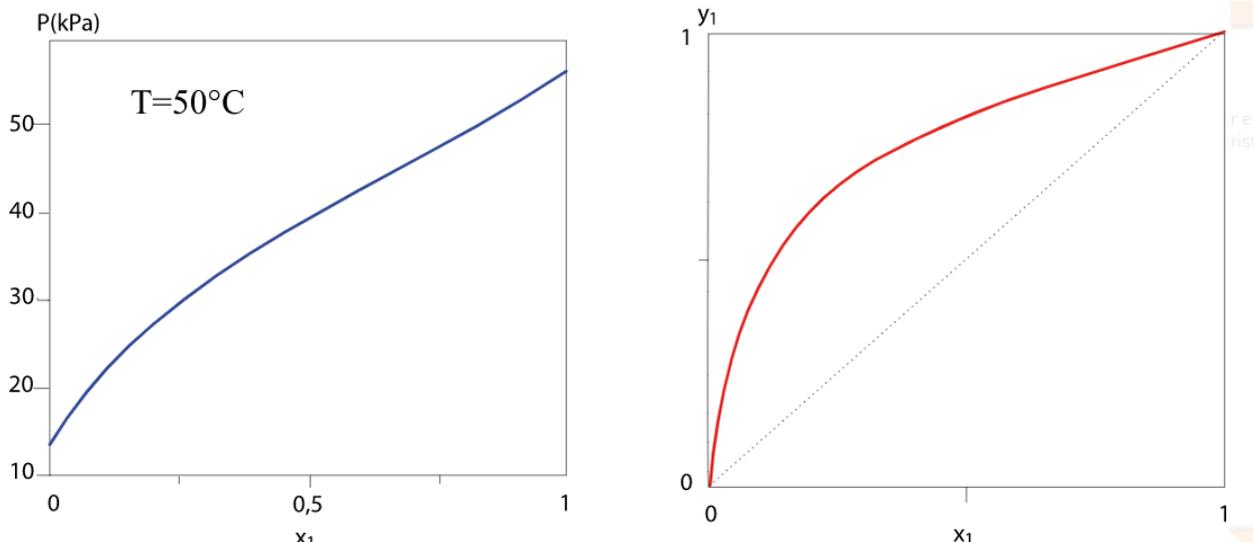


Figure III.5: Équilibre liquide-vapeur du mélange méthanol(1)-eau(2) à 50°C

On a l'habitude de résumer ces deux graphiques en un seul, en traçant sur les mêmes axes la pression en fonction de x_1 (courbe de bulle) et la pression en fonction de y_1 (courbe de rosée). On obtient alors la "**lentille d'équilibre isotherme**" (Voir la figure III.6).

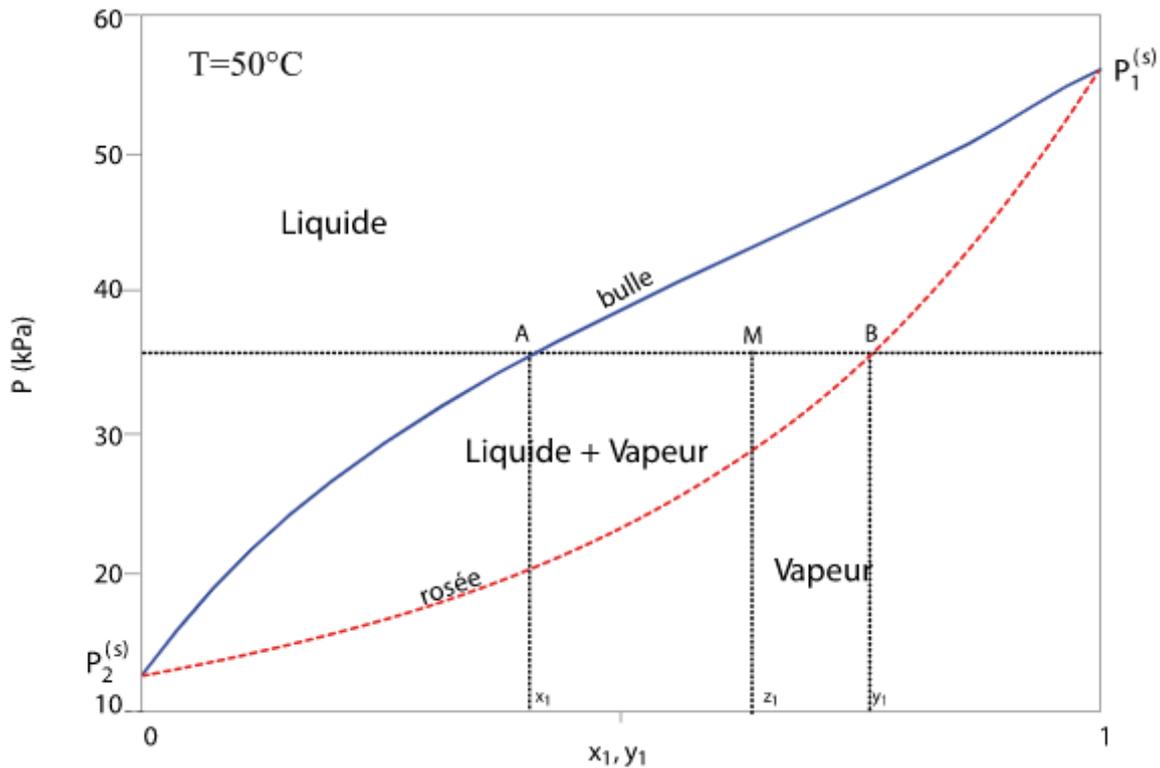


Figure III.6: Lentille d'équilibre isotherme: méthanol (1) - eau (2) à 50 °C

Les deux courbes se rejoignent aux deux extrémités du diagramme :

1. Pour $x_1=0$ et $y_1=0$, on a l'équilibre liquide-vapeur du corps (2) pur, la pression d'équilibre est bien sûr la pression de saturation du corps (2) pur, soit : $P_2^{(s)}(T)$.
2. Pour $x_1=1$ et $y_1=1$, on a l'équilibre liquide-vapeur du corps (1) pur, la pression d'équilibre est donc la pression de saturation du corps (1) pur, soit : $P_1^{(s)}(T)$.

Cette lentille est un véritable diagramme de phase : soit un système de composition globale z_1 , à la température T pour laquelle on dispose du diagramme et à la pression P . On lui fait correspondre un point représentatif dans le diagramme, et le domaine dans lequel il se trouve nous renseigne sur l'état du système :

- Si le point se trouve "au dessus" de la courbe de **bulle** (donc à pression élevée), le système est à l'état liquide.
- Si le point se trouve en dessous de la courbe de **rosée** (à basse pression), le système est vapeur.
- Si le point se trouve entre les courbes de **bulle** et de **rosée**, il y a équilibre liquide-vapeur ; les compositions des phases liquide et vapeur se lisent sur les abscisses correspondant aux courbes de **bulle** et de **rosée** à la pression considérée.

III.6.2. Diagramme d'équilibre isobare

De la même façon que l'on trace des diagrammes d'équilibre isothermes, on peut tracer des diagrammes d'équilibre isobares selon la figure III.7.

Dans les diagrammes isothermes, la courbe de bulle (qui sépare le domaine diphasique du domaine liquide) est toujours au-dessus de la courbe de rosée: on favorise l'apparition de la phase liquide en augmentant la pression. Par contre, dans les diagrammes isobares, la courbe de bulle est par contre en-dessous de la courbe de rosée: on favorise la phase liquide en abaissant la température.

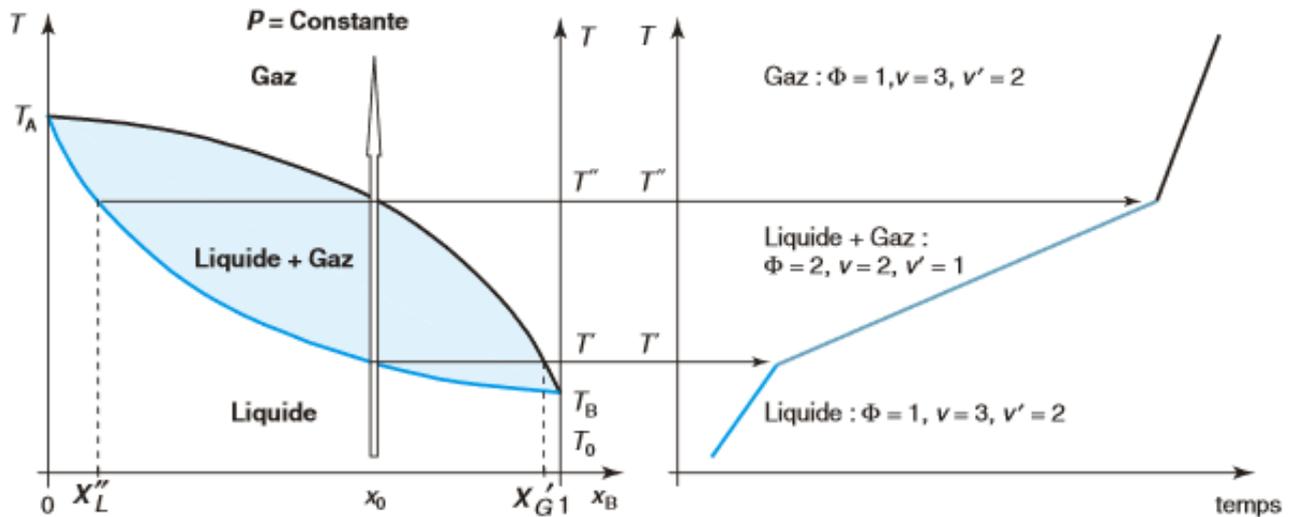


Figure III.7: Equilibre Liquide-Vapeur du composé léger

➤ Interprétation physique de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée

En $x_1 = y_1 = 0$, les deux courbes se rejoignent à la température d'ébullition du corps (2) pur à la pression considérée, en $x_1 = y_1 = 1$ on trouve la température d'ébullition du corps (1) pur.

De la même façon que l'on trace des diagrammes d'équilibre isothermes, on peut tracer des diagrammes d'équilibre isobares et tirer la première goutte liquide ainsi que la première bulle vapeur comme la montre la figure III.8.

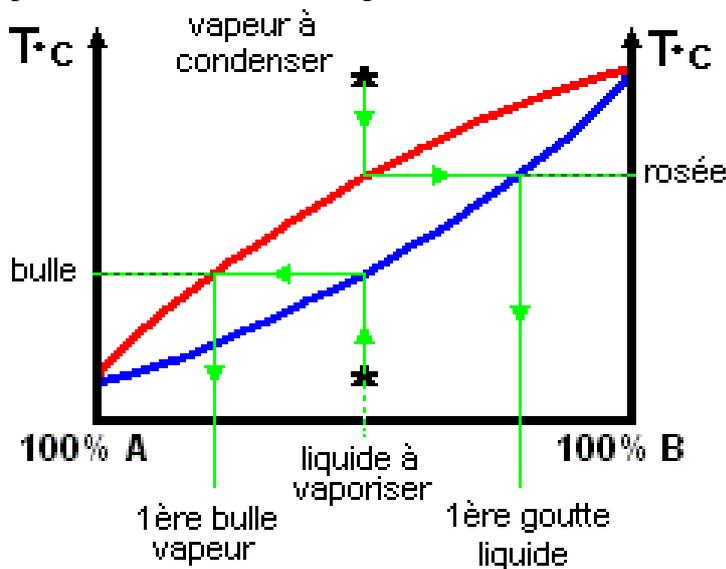


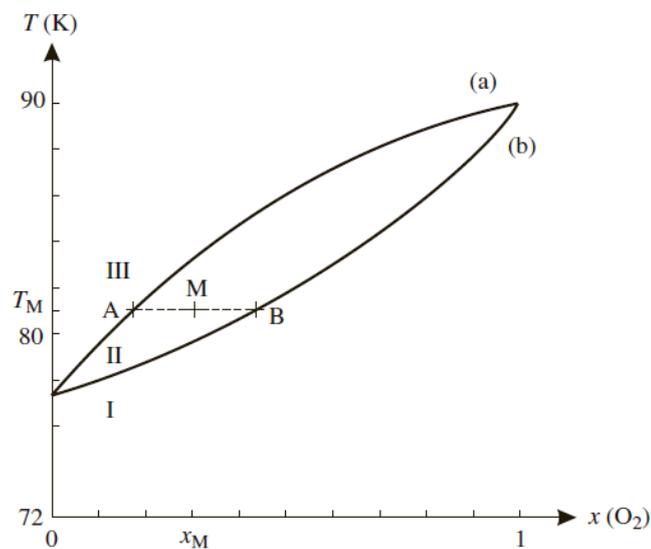
Figure III.8: Diagramme d'équilibre isobare (Liquide-Vapeur)

❑ Remarques

1. Si les formes des diagrammes isothermes et isobares sont similaires, il n'y a pas de construction géométrique simple qui permette de passer de l'un à l'autre: ils ne contiennent pas la même information expérimentale.
2. L'un des applications des diagrammes liquide-vapeur est la distillation: les diagrammes isobares permettent de calculer le nombre de plateaux théoriques qu'il faut pour faire une séparation par distillation.

❑ Exercice d'application

Le changement d'état des mélanges binaires O_2-N_2 s'étudie grâce au diagramme isobare ($P = 1$ bar) d'équilibre liquide-vapeur (température en fonction de la composition molaire en dioxygène) :



- a. Peut-on considérer les mélanges O_2-N_2 comme idéaux d'après ce diagramme ?
- b. Quelles sont les phases en présence dans les domaines I, II et III ?
- c. Que représente l'ensemble des points de la courbe (a) ?
- d. Quels noms donne-t-on aux courbes (a) et (b) ?
- e. On considère n moles d'un mélange de composition x_M , que l'on porte à la température T_M . Soit n^L le nombre de moles de mélange en phase liquide. Montrer que $n^L \cdot AB = n \cdot AM$.
On considère sous une pression constante égale à 1 bar, une tonne d'un mélange liquide constitué à 40 % de diazote et à 60 % de dioxygène (air enrichi en dioxygène, pourcentage molaire).
- f. À quelle température commence l'ébullition d'un tel mélange ?
- g. À quelle température faut-il arrêter l'ébullition pour récupérer un liquide contenant 75 % de dioxygène (pourcentage molaire) ?
- h. Quelle masse m^L de liquide récupère-t-on ? Masses molaires (en $g \cdot mol^{-1}$) : $O = 16$ $N = 14$.

□ Corrigé

a. L'aspect du fuseau quasi régulier montre un mélange proche de l'idéal. Nous pouvons donc considérer que les interactions entre les molécules de dioxygène et de diazote sont identiques, et la solution se comporte donc quasiment comme un liquide pur.

b. S'agissant d'un diagramme liquide-vapeur, l'élévation de température fait passer le mélange de l'état liquide à l'état gazeux.

Nous en déduisons que le domaine I est celui de la phase liquide, le domaine II est un mélange liquide-vapeur, et le domaine III contient la phase vapeur.

c. La courbe (a) représente l'ensemble des points pour lesquels apparaît la première goutte de liquide lors du refroidissement de la vapeur.

d. La courbe (a) est la courbe de rosée, la courbe (b) la courbe d'ébullition.

e. D'après la position du point figuratif M sur le diagramme, nous observons qu'il y a un mélange des deux phases (liquide et vapeur). Le nombre de mole n du mélange se répartit donc en phase vapeur (n^V) et en phase liquide (n^L), soit la relation : $n = n^V + n^L$

Cette relation peut donc s'écrire pour le seul dioxygène : $n(\text{O}_2) = n^V(\text{O}_2) + n^L(\text{O}_2)$

Si nous appelons les fractions molaires en dioxygène x^V et x^L respectivement pour la phase vapeur et la phase liquide, nous obtenons alors la relation : $(x^V \cdot n^V) + (x^L \cdot n^L) = n \cdot x_M$
avec $n^V = n - n^L$

Relation qui se transforme donc en : $n^L(x^L - x^V) = n(x_M - x^V)$

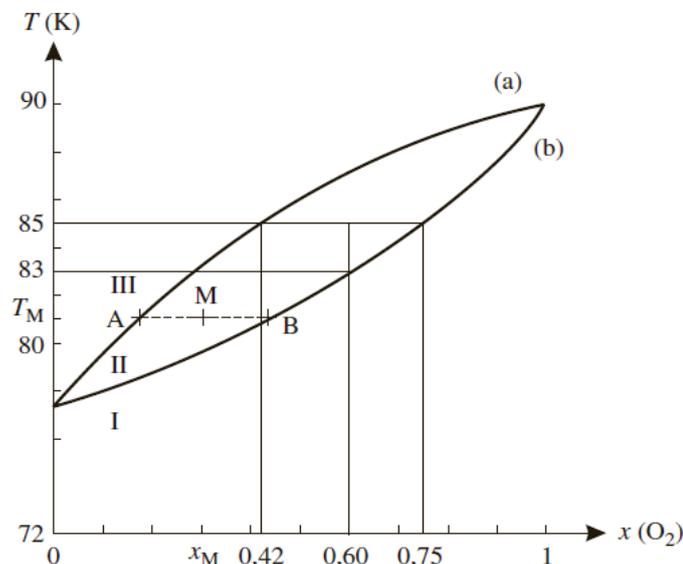
La différence $x^L - x^V$ correspondant au segment AB, et la différence $x_M - x^V$ au segment AM, nous obtenons finalement la relation demandée : $n^L \cdot \text{AB} = n \cdot \text{AM}$

□ Remarque

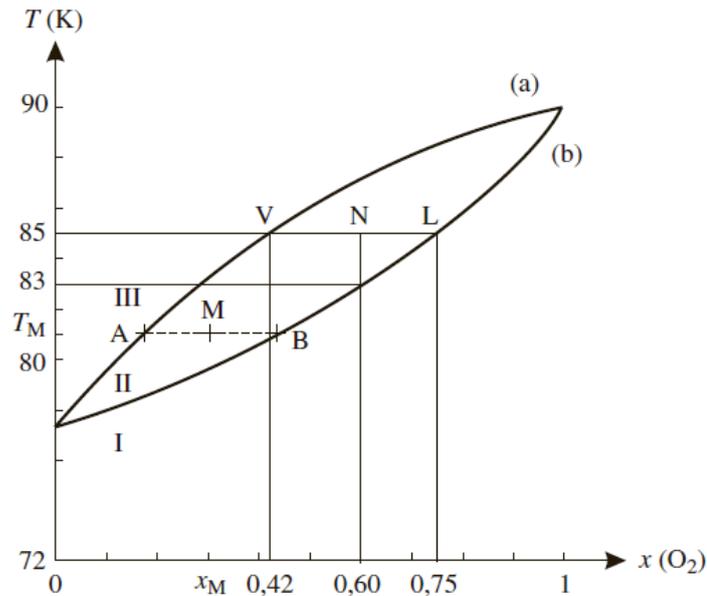
Cette relation représente le théorème des moments qui s'exprime plus souvent sous la forme : $n^L \text{MB} + n^V \text{MA} = 0$. Ce théorème permet, en fonction de la position d'un point figuratif dans le diagramme binaire, de connaître la répartition de la quantité en phase vapeur et de celle en phase liquide.

f. La composition du mélange indique une fraction en dioxygène de $x = 0,60$. La première goutte de vapeur apparaît donc à une température de 83 K.

g. Il faut trouver la température pour laquelle la fraction molaire en dioxygène est de $x = 0,75$. Nous obtenons sur le diagramme une température proche de 85 K.



h. Pour un tel mélange où $x^L = 0,75$ en dioxygène, la composition de la phase vapeur est de $x^V = 0,42$.



Nous pouvons appliquer le théorème des moments au point figuratif N, ce qui nous donne le nombre de mole de la phase liquide n^L :

$$n^L VL = n VN \Rightarrow n^L = n \frac{VN}{VL} = n \frac{(x - x^V)}{(x^L - x^V)}$$

Le nombre de mole total n du mélange est donné par la relation :

$$n = \frac{m}{(0,60M_{O_2}) + (0,40M_{N_2})}$$

Nous obtenons donc finalement :

$$n^L = n \frac{VN}{VL} = \frac{m}{(0,60M_{O_2}) + (0,40M_{N_2})} \frac{VN}{VL}$$

$$n^L = \frac{1 \cdot 10^6}{(0,60 \times 32) + (0,40 \times 28)} \frac{(0,60 - 0,42)}{(0,75 - 0,42)} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

Cette quantité de liquide correspond à un mélange dont la composition est de 75% de dioxygène et de 25 % de diazote. La masse molaire d'un tel mélange est donc de :

$$ML = (0,75M_{O_2}) + (0,25M_{N_2}) = (0,75 \times 32) + (0,25 \times 28) = 31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masse de liquide récupérée est donc de : $m^L = n^L M^L = 1,8 \cdot 10^4 \times 31 = 5,6 \cdot 10^5 \text{ g}$.

III.6.3. Diagrammes binaires non idéaux (équilibre azéotrope)

Un **azéotrope** est un **équilibre liquide-vapeur** tel le liquide et la vapeur aient la même composition. La situation d'azéotrope est assez fréquente, et a d'importantes implications pratiques.

L'azéotrope est, par définition, un point de rencontre entre la courbe de bulle et de rosée. Ces deux courbes ne se croisent pas (sur un diagramme isotherme, par exemple, la courbe de bulle reste toujours au dessus de la courbe de rosée), mais elles sont simplement tangentes l'une à l'autre. Azéotrope se dit d'un mélange se comportant vis à vis de la distillation comme un corps pur. La figure III.9 représente le diagramme d'équilibre liquide-vapeur avec le point azéotropique.

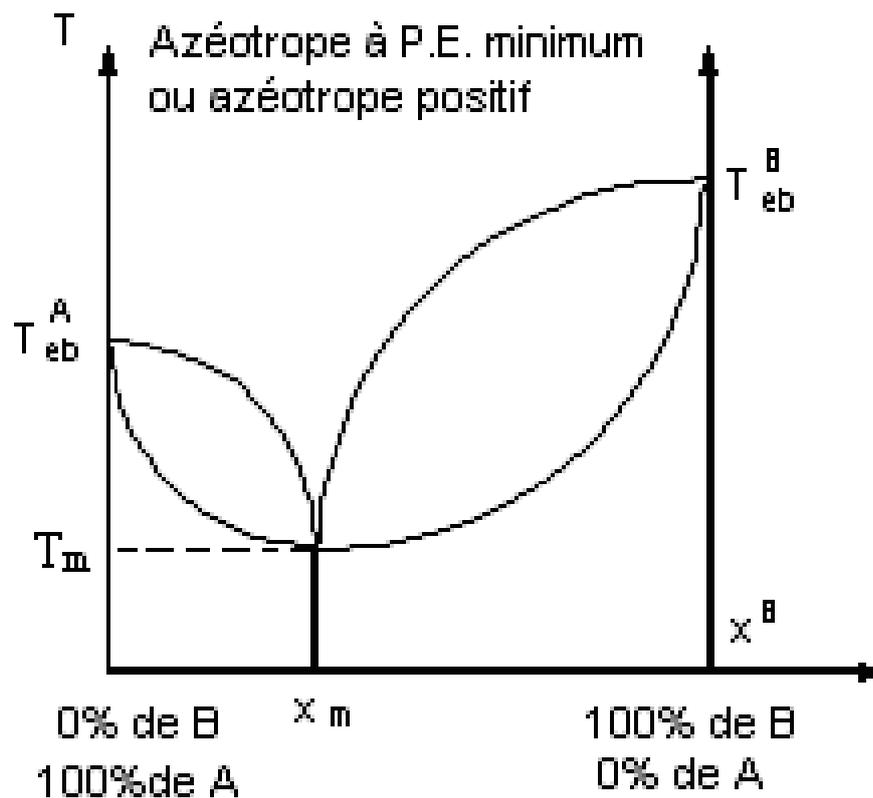


Figure III.9: Diagramme d'un azéotrope

Dans ce cas, contrairement à ce que prévoit la loi de Raoult, bien que les composés individuels aient des tensions de vapeur différentes, la vapeur émise par le mélange a la même composition que le liquide dont elle est issue.

On connaît de nombreux azéotropes binaires (à deux composants), ou ternaires (à trois composants), plus rarement des azéotropes à quatre composants ou plus.

La composition des azéotropes formés en distillation varie avec la pression. Ainsi l'azéotrope entre l'éthanol et l'eau contient:

- 89,4% mol d'éthanol à pression atmosphérique.
- 90,2% mol à 380mmHg.
- 92% mol à 190mmHg.

La figure III.10 montre le diagramme d'équilibre liquide-vapeur de mélange azéotrope éthanol-eau.

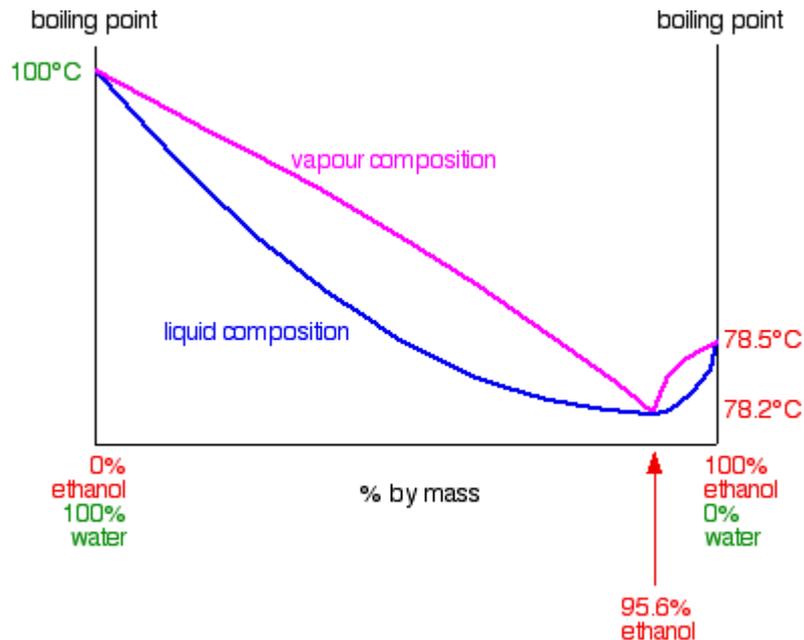


Figure III.10: Azéotrope d'équilibre binaire éthanol(1) - eau (2)

Il peut même disparaître totalement en dessous d'une certaine pression. C'est le cas par exemple du système acétone-méthanol formant un azéotrope contenant 80% mol d'acétone à pression atmosphérique, et ne formant plus d'azéotrope à des pressions inférieures à 100mmHg. La variation de pression peut être une aide pour séparer les composés formant des azéotropes.

La température d'ébullition du mélange est soit inférieure (**azéotrope à minimum**) soit supérieure (**azéotrope à maximum**) à la température d'ébullition des constituants purs. On peut démontrer qu'un azéotrope est forcément un extremum commun des courbes de bulle et de rosée (donc que la tangente commune est horizontale comme la montre la figure III.11).

- On parle d'azéotrope positif lorsque qu'il s'agit d'un maximum dans le diagramme isotherme (ou un minimum dans le diagramme isobare).
- On parle d'azéotrope négatif s'il s'agit d'un minimum dans le diagramme isotherme (ou un maximum dans le diagramme isobare). Les azéotropes positifs sont de loin les plus fréquents.

❑ Remarque

Il n'est pas possible de séparer les constituants d'un mélange azéotrope par distillation liquide-vapeur: en effet, dans les conditions azéotropiques, les deux phases ont la même composition, des deux constituants ont la même volatilité (la même tendance à passer en phase vapeur).

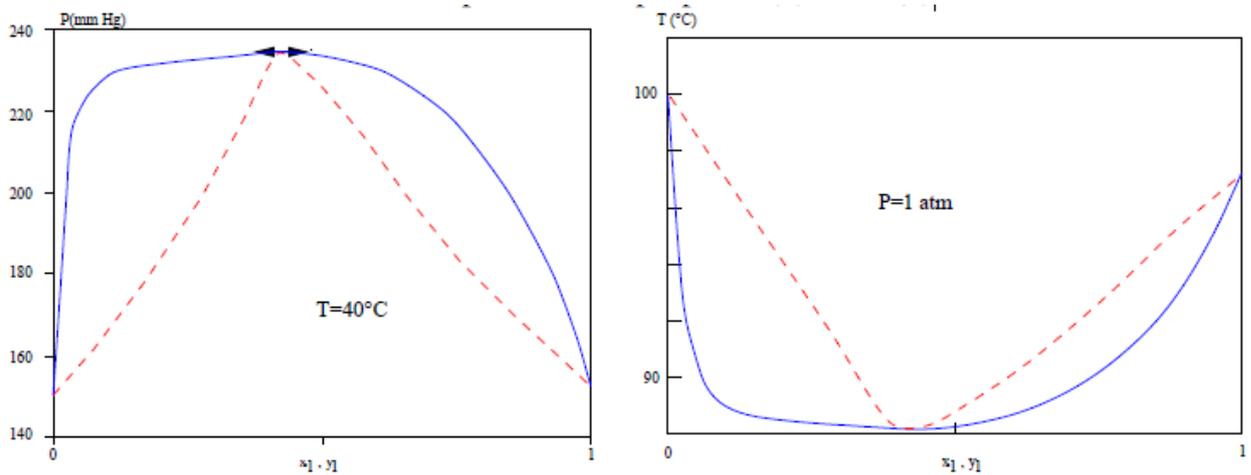


Figure III.11: Azéotrope d'équilibre binaire propanol (1) - eau (2)

❑ Exemple

1. H_2SO_4 est un azéotrope négatif du système H_2O/SO_3 .
2. L'alcool à 95% est un azéotrope positif du système H_2O/C_2H_5OH .

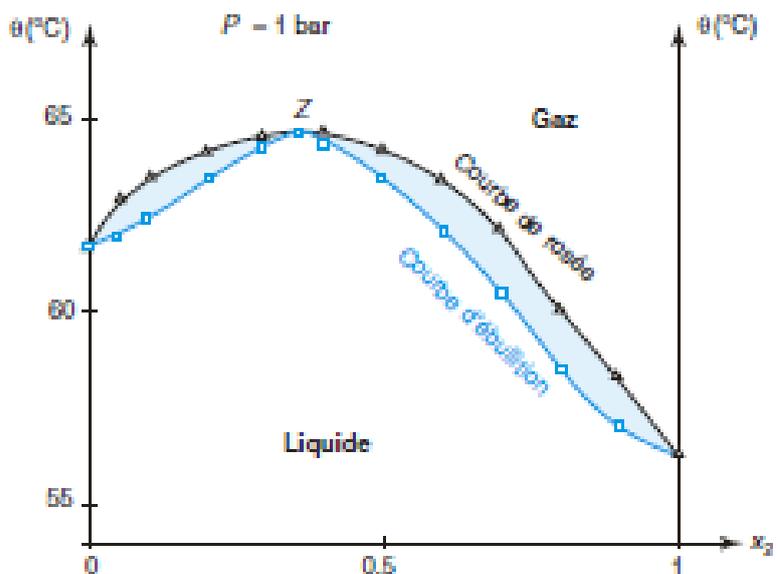
❑ Exercices d'applications

1. Soit le mélange binaire chloroforme (1) - acétone (2) . On a relevé sous $P=1$ bar les points anguleux (θ_E et θ_R en $^{\circ}C$) sur la courbe d'analyse thermique.

X_2	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.36	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
θ_E	61.7	62	62.3	63.8	64.2	64.4	64.1	63.5	62	60.4	58.5	57	56.2
θ_R	61.7	63	63.3	64.1	64.3	64.4	64.3	64.1	63.2	62	60	58.2	56.2

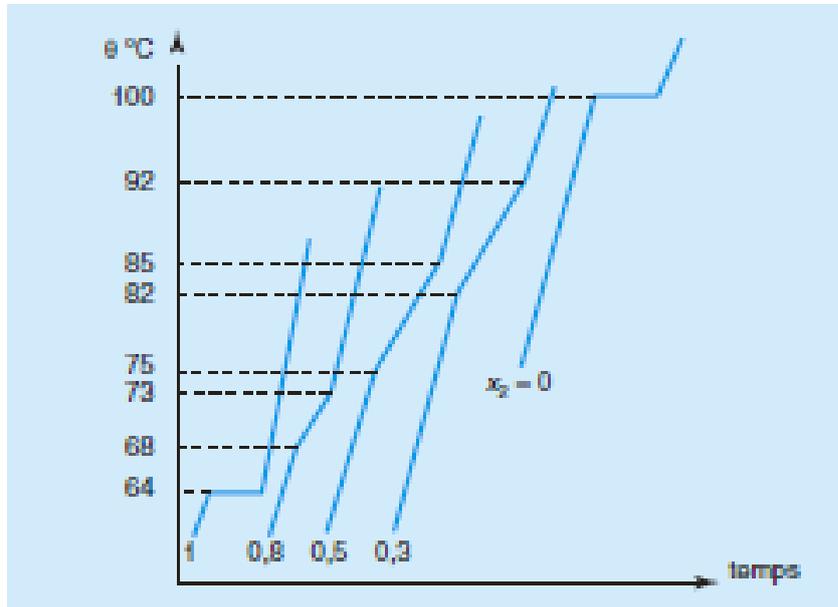
Tracer l'allure du diagramme binaire isobare. Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines.

- Le système chloroforme-acétone présente un azéotrope à maximum de température au point Z ($x_2 = 0.36$, $\theta = 64.4^{\circ}C$).
- Entre les courbes de rosée et d'ébullition se trouve le domaine d'équilibre liquide-vapeur.

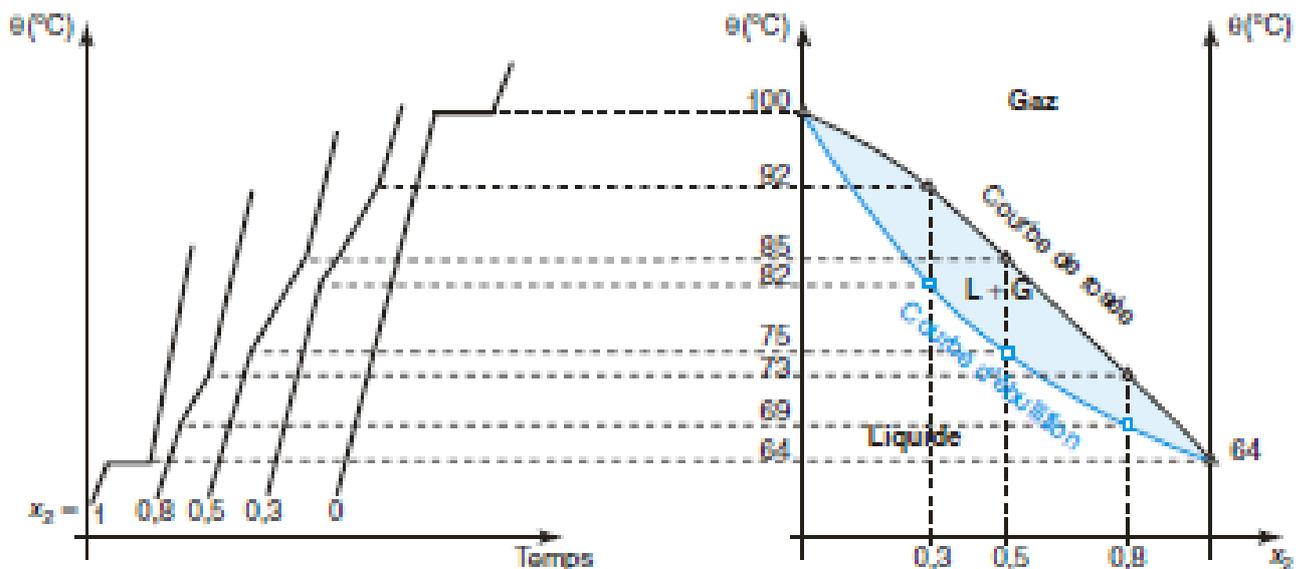


2. Soit le mélange binaire eau (1)-méthanol (2). On donne, sous la pression, sous la pression de 1 bar, les courbes d'analyse thermique pour différentes valeurs de x_2 , fraction molaire en méthanol.

Construire le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur et préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines.



- Les courbes pour $x_2 = 0$ et $x_2 = 1$ permettent de déterminer les températures de changement d'état des corps purs.
- La première rupture de pente correspond à l'apparition de la première bulle de gaz.
- L'ébullition commence, le point représentatif du système se trouve sur la courbe d'ébullition.
- La seconde rupture de pente correspond à la disparition de la dernière goutte de liquide.
- Le point représentatif du système se trouve sur la courbe de rosée.



Les courbes d'analyse thermique permettent donc de construire, point par point les courbes d'ébullition et de rosée. Entre ces dernières se trouve le domaine d'équilibre liquide-gaz.

III.6.4. Diagramme isothermes de liquides non miscibles

Le cas présenté ci-dessus correspond à un mélange complètement idéal, lorsque les deux composants X_1 et X_2 ont une structure moléculaire suffisamment voisine. Nous allons maintenant décrire le cas exactement opposé, lorsque les deux composés ont des structures moléculaires totalement différentes, empêchant la formation d'un mélange dans la phase liquide.

Lorsque la vapeur est présente en même temps que les deux phases, la pression est fixée par la donnée de la température à une certaine valeur que nous noterons p^* . Elle est bien sûr différente de p_1^* et p_2^* ; nous allons montrer qu'elle est plus élevée que la plus grande de ces deux valeurs.

Par contre, la présence simultanée de la phase vapeur et d'une seule des deux phases liquides donne en général un système bivariant, on peut donc espérer à nouveau tracer une courbe d'équilibre selon la figure III.12.

Considérons par exemple un système à l'équilibre formé de X_1 et X_2 dans la phase vapeur, et de X_1 seulement dans la phase liquide. Ce système est caractérisé par :

$$\mu_1^{\circ L}(T) = \mu_1^V = \mu_1^{\circ V}(T) + RT \ln \frac{X_1^V P}{P^\circ}$$

Notons alors que :

$$\ln \frac{X_1^V P}{P^\circ} = \frac{\mu_1^{\circ L}(T) - \mu_1^{\circ V}(T)}{RT} = \ln \frac{P_1^*}{P^\circ}$$

Est une constante, la courbe donnant P en fonction de X_1^V (branche de la courbe de rosée) est encore une portion d'hyperbole. Comme $X_1^V < 1$, $P > P_1^*$ sur cette courbe.

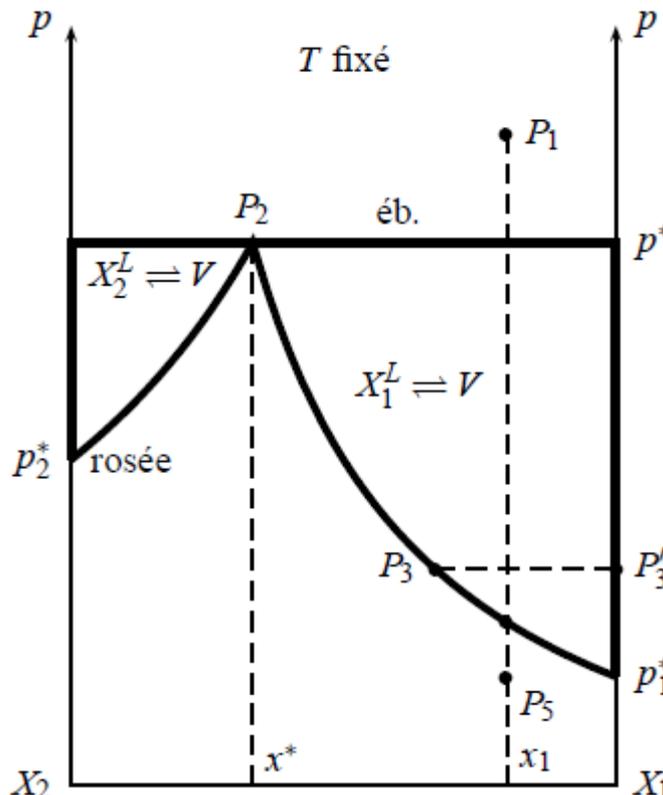


Figure III.12: Diagramme binaire isotherme, cas de non-miscibilité

Le tracé de deux branches de la courbe de rosée, tel qu'il est présenté sur le diagramme de la figure III.12, montre une intersection pour le seul point pour lequel les trois phases peuvent coexister ; c'est le point de pression p^* déjà cité.

- **Interprétation d'un diagramme sans miscibilité**

- ✓ L'ébullition d'un mélange liquide de composition x_1 commence à la pression p^* ; la pression restera égale à cette valeur aussi longtemps qu'il le faudra, pendant que la composition de la phase liquide change par ébullition d'une quantité croissante de vapeur à la composition x^* .
- ✓ Comme $x_1 > x^*$, le mélange liquide contenait X_1 en excès par rapport à cette composition particulière; le liquide finit ainsi par contenir X_1 seul, et la pression peut alors diminuer.

Par exemple, lorsque le mélange atteint la pression des points P_3 et P'_3 , la composition de la phase vapeur est donnée par le point P_3 , tandis que le liquide est un corps pur (P'_3).

- ✓ Lorsque l'ébullition est terminée, la vapeur reprend bien sûr au point P_5 la composition du mélange initial.

On retrouve donc l'interprétation générale proposée ci-dessus pour les diagrammes idéaux, à condition de remplacer la courbe d'ébullition par la réunion de trois segments de droite.

Le point de coordonnées (x^*, p^*) est, dans le cas particulier de la non-miscibilité, un **point azéotrope**.

III.6.4. Diagramme isobare de liquides non miscibles

Lorsque les liquides sont non miscibles, chaque liquide est pur dans sa phase. Un hétéro-azéotrope est un système hétérogène liquide (2 phases) en équilibre avec sa vapeur.

On peut aussi considérer que la courbe d'ébullition correspond à la droite horizontale pour la température puisqu'elle sépare le domaine d'équilibre liquide =vapeur du domaine liquide (ici, deux liquides non miscibles comme la montre la figure III.13).

En dessous de la température se trouve le domaine biphasé du constituant A liquide et du constituant B liquide

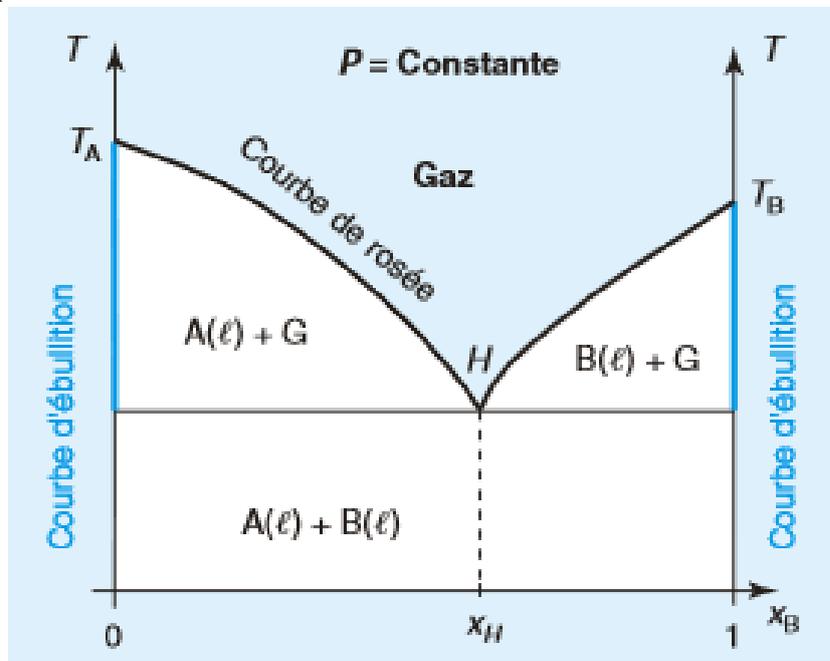


Figure III.13: Diagramme binaire isobare, cas de non-miscibilité

Le seul domaine monophasé est le domaine du gaz (au-dessus de la courbe de rosée).
Deux domaines d'équilibre liquide = gaz apparaissent sur le diagramme :

- à gauche : le constituant A liquide pur et la phase gaz;
- à droite : le constituant B liquide pur et la phase gaz.

Les points sur la droite horizontale à caractérisent un système triphasé contenant A liquide pur d'une part, B liquide pur d'autre part et la vapeur.

La courbe d'ébullition est scindée en deux et se superpose aux axes verticaux des corps purs.

Exercice d'application

Le mélange binaire LiCl-KCl donne un eutectique à $T = 625 \text{ K}$, sous la pression standard, pour une composition de 55 % (en masse) en KCl. On supposera les deux solides non miscibles et le mélange liquide idéal.

- a. Donner la composition en fraction molaire de KCl du mélange eutectique.
- b. Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange de composition de l'eutectique ?
- c. Donner l'allure « approximative » du diagramme binaire liquide-solide isobare en fonction de la fraction molaire de KCl. Nommer les courbes.
- d. Quelles sont les espèces et leur état physique dans les différents domaines du diagramme ainsi que sur l'isotherme $T = 625 \text{ K}$?
- e. Comment ces diagrammes binaires sont-ils tracés expérimentalement? Détailler succinctement.

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M_{\text{Cl}} = 35,5$ $M_{\text{K}} = 39,1$ $M_{\text{Li}} = 6,9$.

Températures de fusion sous 1 bar : $T_{\text{fus}}(\text{LiCl}) = 883 \text{ K}$ $T_{\text{fus}}(\text{KCl}) = 1043 \text{ K}$.

Corrigé d'exercice

- a. Nous allons transformer la fraction massique de KCl w_1 en fraction molaire x_1 .

$$\begin{aligned} w_1 &= \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{KCl}} + m_{\text{LiCl}}} = \frac{n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}}}{(n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}}) + (n_{\text{LiCl}} M_{\text{LiCl}})} \\ &= \frac{74,6 n_{\text{KCl}}}{(74,6 n_{\text{KCl}}) + (42,4 n_{\text{LiCl}})} = 0,55 \end{aligned}$$

Soit: $n_{\text{LiCl}} = 1,44 n_{\text{KCl}}$.

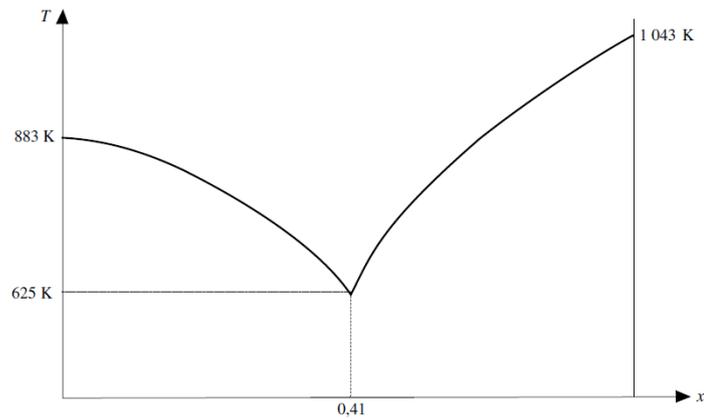
$$x_1 = \frac{n_{\text{KCl}}}{n_{\text{KCl}} + n_{\text{LiCl}}} = \frac{n_{\text{KCl}}}{n_{\text{KCl}} + 1,44 n_{\text{KCl}}} = \frac{1}{2,44} = 0,41$$

La fraction molaire en KCl du mélange eutectique est donc de 41 %.

- b. Le mélange correspondant à l'eutectique est le mélange possédant la température de solidification la plus faible. C'est également le seul mélange qui se comporte comme un corps pur.

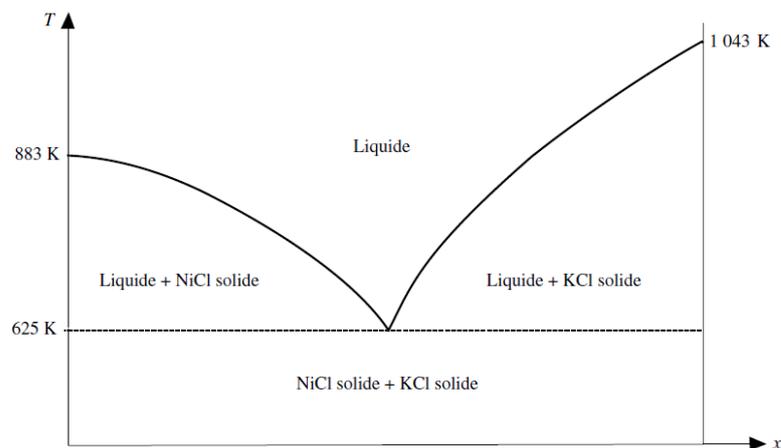
De plus, la composition de l'eutectique ainsi que sa température de cristallisation sont parfaitement définies.

- c. Le diagramme a l'allure classique d'un binaire de deux solides non miscibles en équilibre avec une phase liquide.



La courbe supérieure est la courbe de liquidus, c'est-à-dire la courbe qui indique la composition de la phase liquide. Les deux droites verticales à gauche et à droite correspondent aux droites de solidus et s'arrêtent aux températures de fusion des deux solides (respectivement LiCl à gauche et KCl à droite).

- d. La composition des différents domaines ainsi que leur nature physique sont données sur le diagramme ci-dessous :



- e. Pour déterminer les diagrammes binaires, on étudie les courbes de refroidissement de différents mélanges. Ces courbes de refroidissement changent de pente lors du passage de liquide à solide, puis présentent un palier à la température de l'eutectique, pour continuer à refroidir ensuite. Chaque courbe permet donc de déterminer le diagramme point par point.

III.7. Application à la distillation fractionnée et à entrainement de vapeur

La distillation est un moyen très courant de séparation de liquides basé sur la différence de volatilité de ses composants. Elle est le plus répandu des procédés de séparation d'un mélange de liquides.

La séparation ne peut avoir lieu que parce que la phase gazeuse générée en chauffant un mélange liquide, est de composition différente de la phase liquide dont elle est issue. Par conséquent, les mélanges particuliers, nommés azéotropes, générant une vapeur de même

composition que le liquide, ne pourront être séparés par simple distillation. La distillation peut être:

1. **Continue:** Le mélange à séparer est alimenté en continu et les composants séparés sont également séparés en continu.
2. **Discontinue:** Le mélange à séparer est chargé en début d'opération dans un bouilleur. le mélange est ensuite chauffé et le constituant volatil est soutiré en tête jusqu'à obtention du degré d'épuisement souhaité. Le résidu est évacué du bouilleur avant de recommencer l'opération.

III.7.1. Distillation simple

La distillation simple consiste simplement à chauffer le mélange à séparer pour générer des vapeurs et à les condenser. On peut aussi nommer cette opération **évaporation**. Elle peut être suffisante pour séparer des composants ayant une très grande différence de volatilité, tels que:

- ✓ un solvant et un résidu (recyclage de solvants).
- ✓ de l'eau et un sel (concentration de solutions salines).

La figure III.14 représente le montage d'une distillation simple. Une distillation simple peut être pratiquée dans tout équipement chauffé tels qu'un réacteur chauffé par double enveloppe.

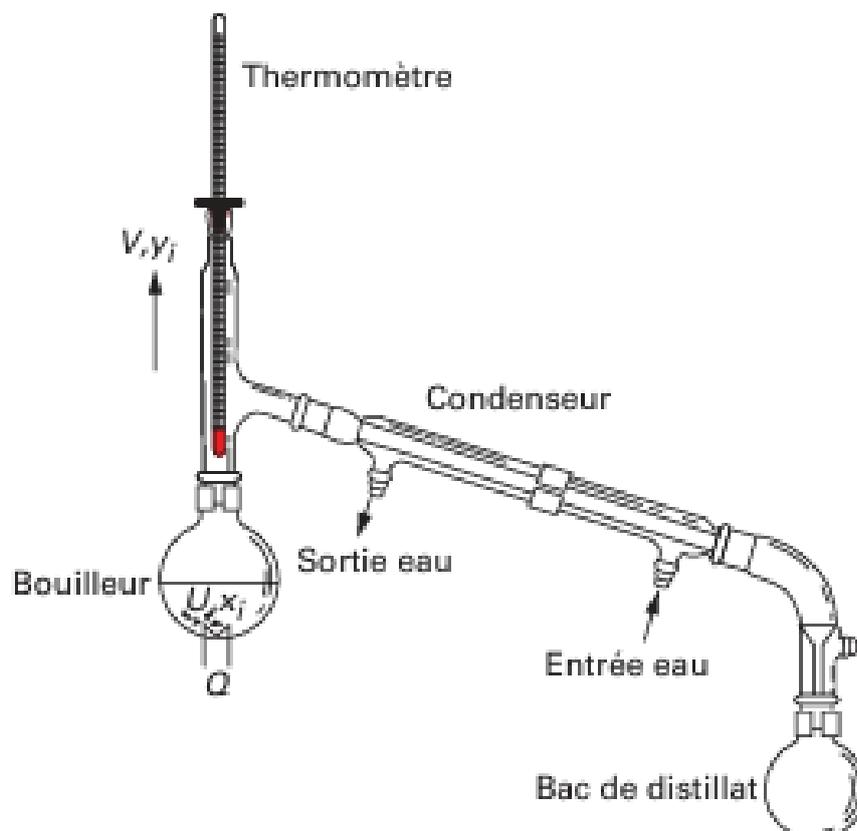


Figure III.14: Schéma d'un montage d'une distillation simple

III.7.2. Distillation fractionnée

La distillation simple ne permet de séparer que des composants dont les volatilités sont très différentes. La **distillation fractionnée** sépare un liquide d'une solution de deux liquides miscibles. Elle est un procédé qui consiste à séparer un mélange en échantillons plus petits ayant des points d'ébullition similaires, appelés fractions.

Pour séparer des composants dont les volatilités sont proches, il faut utiliser une colonne de rectification. Il s'agit d'une colonne munie d'internes dont le but est d'assurer un contact intime entre les vapeurs venant du rebouilleur et le liquide redescendant du condenseur (*reflux*). Ce contact intime entre vapeur et liquide le long de la colonne agit comme une cascade de distillations simple permettant d'enrichir progressivement vers le haut, les vapeurs en composant le plus volatil et progressivement vers le bas, le liquide en composants les plus lourds.

Pour une colonne très efficace, il est ainsi possible d'obtenir en tête de colonne, le composant le plus volatil presque pur. Si la distillation est menée en discontinu, les composants les plus volatils, s'ils sont plusieurs, peuvent être obtenus en tête sous forme **de fractions successives**.

III.7.2.1. Etage théorique (ou plateau théorique)

Se dit d'un dispositif de contact liquide vapeur, tel que la vapeur quittant le dispositif a une composition correspondant à la composition théorique d'équilibre avec le liquide qui quitte ce même dispositif. La forme des étages sur le diagramme d'équilibre binaire liquide-vapeur est présenté sur la figure III.15.

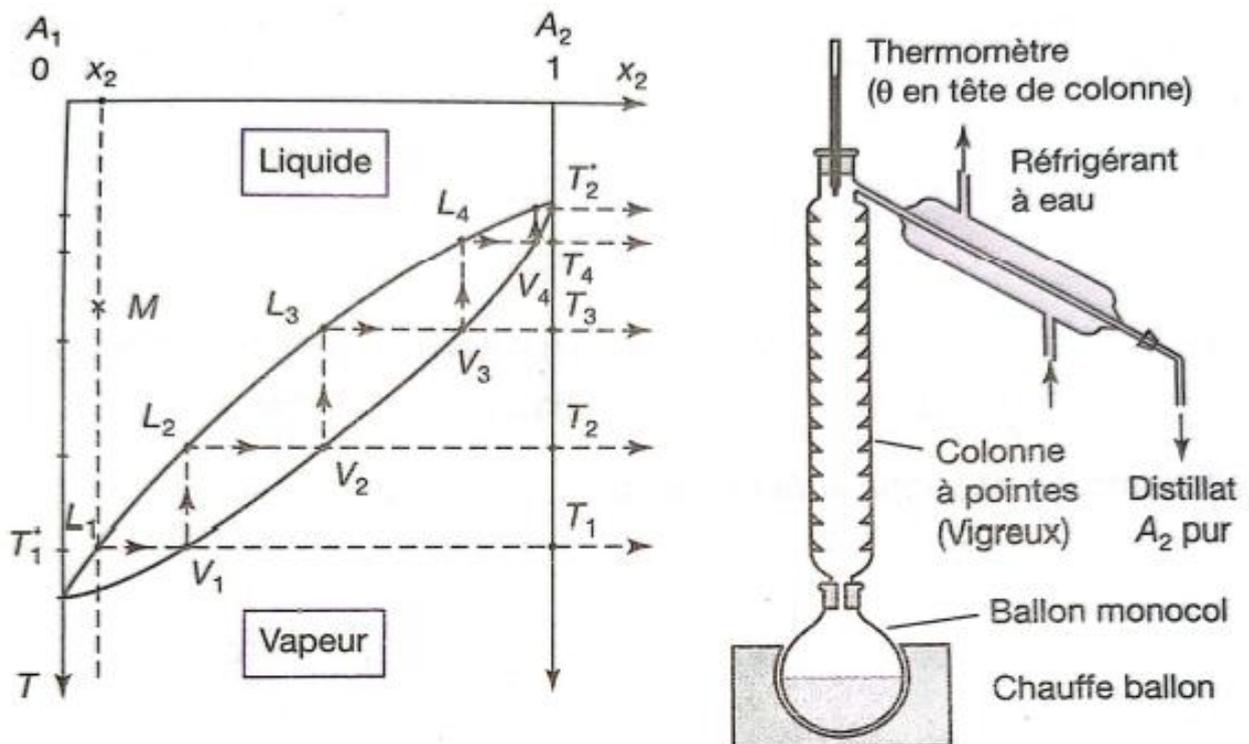


Figure III.15: Principe de la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Vigreux

III.7.2.2. Distillation fractionnée discontinue ou "en batch"

La distillation peut être menée en chargeant le mélange à séparer dans une capacité servant de bouilleur. Celle-ci est ensuite chauffée pour générer des vapeurs qui sont ensuite condensées pour constituer le distillat.

Le mélange chargé initialement s'appauvrit progressivement en composants les plus volatils, tandis que le distillat, au début pauvre en composants les moins volatils, s'enrichit progressivement. Lorsque les quantités et qualités souhaitées pour les distillats et/ou le résidu sont atteintes, l'opération est stoppée, le résidu déchargé du bouilleur avant de le préparer pour une nouvelle opération.

III.7.2.3. Distillation fractionnée continue

En distillation continue, l'alimentation de la colonne en liquide à fractionner, ainsi que les soutirages des fractions légère et lourde sont continus. Si le mélange à séparer nécessite plus de deux fractions, il faut utiliser plusieurs colonnes disposées en série (on parle alors d'un **train de distillation**) ou procéder à des soutirages à différents étages d'une colonne unique (on parle de **soutirage latéral**).

Différents arrangements des colonnes d'un train de distillation sont possibles; les règles suivantes peuvent servir de guide:

- Effectuer la séparation la plus facile, celle qui demande le taux de reflux le plus faible, dans la première colonne, et laisser la plus difficile pour la dernière colonne.
- Extraire les composants dans l'ordre décroissant des volatilités relatives (le plus volatil d'abord, le moins volatil en dernier), et des concentrations (le plus abondant d'abord, le moins abondant en dernier).
- Si les volatilités relatives et les concentrations des différents composants sont semblables, extraire les composés un par un, en tête des colonnes.
- Si un composant doit avoir une pureté élevée et ne doit pas être souillé par des goudrons, polymères, produits de corrosion, ... l'extraire en tête de colonne; les pieds de colonne tendent à concentrer les produits de dégradation thermiques ou chimiques.

Les soutirages latéraux permettent seulement d'obtenir des fractions enrichies en certains composants. Pour obtenir un constituant avec une grande pureté, il est généralement nécessaire de faire un fractionnement complémentaire.

III.7.3. Distillation extractive

La distillation extractive est employée pour des séparations difficiles avec une technique classique. La distillation extractive peut s'appliquer aux composants ayant des structures chimiques différentes (différence de polarité):

- dont les volatilités des composants sont très proches, tels que alcanes-alcènes,
- formant un azéotrope, tels que des mélanges eau-alcools.

On utilise alors un tiers composant (nommé *solvant*) qui utilisera la différence de polarité des composants, pour amplifier la différence de volatilité. Les volatilités relatives peuvent même être inversées dans certains cas.

Le solvant est généralement choisi pour avoir un point d'ébullition largement supérieur à celui des composés à séparer.

- Dans une première colonne, l'*absorbeur*, alimenté en mélange à séparer, le solvant entraîne, en phase liquide, le composé ayant le plus d'affinité avec lui. L'autre composé est extrait en tête.
- Dans une seconde colonne, où le solvant enrichi est transféré, le composé entraîné est aisément récupéré par strippage. Le solvant épuisé est ensuite retourné vers l'absorbeur. Un reflux de distillat en tête de l'absorbeur et du strippeur permet éventuellement de limiter l'entraînement de solvant.

Outre son pouvoir d'entraînement pour l'un des composants, les qualités d'un solvant d'extraction doivent être:

- ne doit pas former d'azéotrope ni réagir avec l'un des composants.
- être beaucoup moins volatil que les composants à séparer pour être facilement régénérable.
- être stable à la température de travail

Le tableau III. 3 regroupe quelques exemples d'application courante en distillation extractive et les solvants les plus courants.

Tableau III.3: Les solvants les plus courants en distillation extractive

Solvant	Température d'ébullition	Applications courantes en distillation extractive
Ethylène glycol	197,3°C	déshydratation d'alcools
Eau / Ethylène glycol		séparation méthanol / acétone
Eau	100°C	séparation méthanol / acétate de méthyle
Tributylamine	214°C	déshydratation de l'acide acétique
Acétonitrile (ACN)	81,3°C	séparation propane / propylène, hydrocarbures en C4
diméthylformamide (DMF)	152°C	hydrocarbures en C4, hydrocarbures en C5, hydrocarbures non aromatiques / aromatiques, déshydratation d'alcools
N-méthylpyrrolidone (NMP)	202°C	hydrocarbures en C4, hydrocarbures non aromatiques / aromatiques
N-formylmorpholine (NFM)	236°C	hydrocarbures en C4, hydrocarbures non aromatiques / aromatiques

III.7.4. Distillation azéotropique

Un mélange azéotropique est un mélange de composition fixe à deux ou trois composants, se comportant comme un corps pur en distillation. Il émet une vapeur de composition identique à la phase liquide. Il n'est donc pas possible d'en séparer les constituants par distillation. Sa température d'ébullition est soit inférieure (azéotrope à minimum) soit supérieure (azéotrope à maximum) aux températures d'ébullition des constituants. La figure III.16 représente schéma de procédé montrant un appareil de distillation azéotropique.

La distillation azéotropique est une technique destinée à séparer des composants liquides très difficiles (volatilités trop proches) voire impossibles à séparer par distillation (formant un azéotrope).

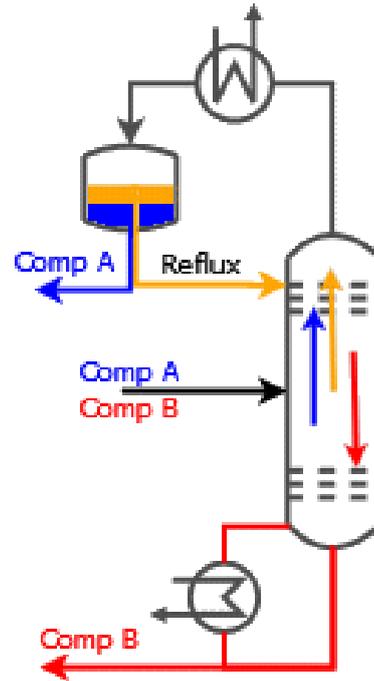


Figure III.16: Schéma de procédé montrant un appareil de distillation azéotropique

Elle consiste à ajouter au mélange à séparer un solvant tiers, formant un azéotrope avec l'un des composants et **non miscible avec lui après condensation**. On choisira donc un solvant formant un azéotrope à minimum pour le récupérer en tête de colonne. Après condensation le solvant entraîneur est séparé par décantation et recyclé dans la colonne sous forme de reflux.

Choisir un solvant entraîneur miscible avec le composant à extraire n'aurait aucun sens puisqu'on serait dans l'impossibilité de les séparer après condensation. L'entraîneur doit aussi être suffisamment volatil pour être strippé du produit de pied de la distillation.

Après condensation, il se forme deux phases liquides:

- la phase supérieure riche en Benzène (86%) contient également 13% d'Ethanol et 1% d'eau
- la phase inférieure riche en Ethanol (52%) et en eau (43%) contient également 5% de Benzène.

La phase riche en Benzène est recyclée dans la colonne comme reflux. La phase riche en eau est extraite et peut être traité à nouveau par distillation pour extraire l'Ethanol et le Benzène. L'Ethanol sec est donc récupéré en pied de distillation.

Cette technique est largement utilisée dans l'extraction d'eau de milieux organiques, aromatiques, alcools, Elle est parfois en concurrence avec la distillation extractive qui consomme souvent moins d'énergie mais est plus coûteuse en investissement (deux colonnes au minimum).

III.7.5. Distillation à cycle de pression

La figure III.17 représente schéma de procédé montrant un appareil de distillation à cycle de pression. Les mélanges azéotropiques ont une composition qui dépend de la pression. Par exemple, la composition de l'azéotrope formé par l'eau et l'acide chlorhydrique est 20,2% d'acide à pression atmosphérique mais est 23% d'acide sous 0,25 bar absolu, et 16% d'acide sous 3 bars de pression. Grâce à cette différence, il sera possible d'obtenir:

- De l'acide pur et un mélange à 16% en distillant sous 3 bars de pression un mélange à 23%,
- De l'eau pure et un mélange à 23% en distillant sous une pression de 0,25 bar absolu un mélange à 16%.

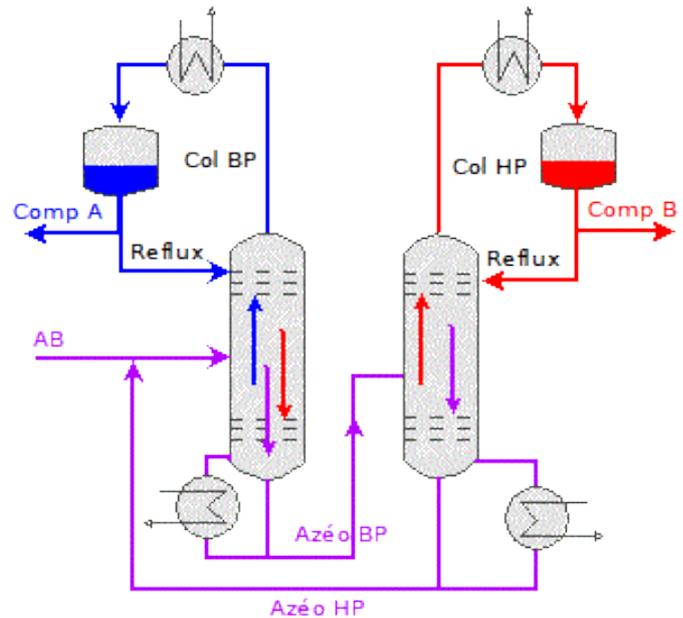


Figure III.17: Schéma de procédé montrant un appareil de distillation à cycle de pression

Ces opérations peuvent être menées dans deux colonnes fonctionnant en continu, l'une opérée à basse pression et l'autre à haute pression, les mélanges azéotropiques circulant de l'une à l'autre.

Le schéma précis dépend du type d'azéotrope traité; azéotrope à maximum ou à minimum. Dans ce dernier cas, les mélanges azéotropiques sont extraits des têtes des colonnes.

Cette technique est assez coûteuse en investissement et en consommation énergétique, surtout si l'azéotrope est à minimum. Pour réduire cette dernière, une intégration thermique entre condenseur et rebouilleur doit être recherchée.

III.7.6. Entraînement par la vapeur d'eau

L'injection directe de vapeur d'eau peut être utilisée pour vaporiser des composants peu volatils et sensibles thermiquement.

Une partie de la vapeur d'eau, en se condensant, apporte au liquide à vaporiser la chaleur nécessaire. De plus elle abaisse la pression partielle du composant à vaporiser en diluant ses vapeurs. C'est une alternative souvent économique à la distillation sous vide.

Cette méthode est entre autres employée pour extraire les huiles essentielles de plantes. Une variante de cette technique nommée *hydro-distillation* consiste à mélanger de l'eau liquide à la substance à extraire et à chauffer le tout pour vaporiser l'eau.

Le mélange vaporisé est ensuite condensé. S'agissant d'huiles essentielles, les liquides huileux et aqueux ne sont pas miscibles et sont séparés par décantation. Le schéma de procédé montrant un une distillation en entrainement par la vapeur d'eau est représenté sur la figure III.18.

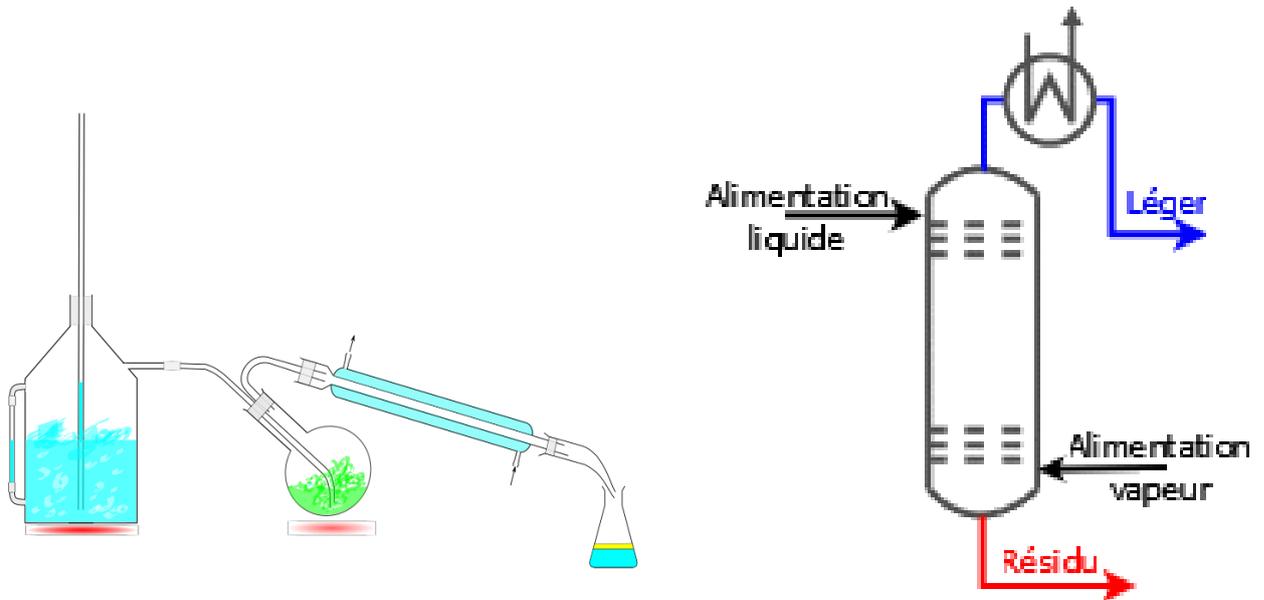


Figure III.18: Schéma de procédé montrant un appareil d'entraînement par la vapeur d'eau

III.7.7. Distillation continue: Stripping

Le stripping est une distillation continue limitée à la zone d'épuisement. Le liquide à traiter (*à stripper*) est introduit en haut de la colonne, et la vapeur générée par un rebouilleur ou provenant d'un réseau est introduite en bas. Liquide et vapeur cheminent à contre-courant de plateaux en plateaux ou le long d'un garnissage. La vapeur extrait du liquide et entraîne avec elle les composants les plus légers vers le condenseur. Le liquide épuré est soutiré du fond de la colonne.

La vapeur de stripping est souvent de la vapeur d'eau, mais peut aussi être n'importe quel composant plus volatil que le liquide à stripper. Pouvoir le condenser en tête de colonne facilite souvent la récupération des impuretés strippées. Un gaz peut parfois être employé à la place de la vapeur de stripping si la récupération des impuretés strippées n'est pas requise. Ainsi de l'air peut être employé puis conduit vers un incinérateur.

Le stripping est surtout employé pour:

- Epurer et recycler des solvants lourds chargés en gaz dissous ou liquides volatils.
- Sécher et recycler des solvants de déshydratation de gaz.
- Epurer des effluents aqueux chargés en hydrocarbures.

Le bilan thermique autour d'une distillation peut être nécessaire pour déterminer:

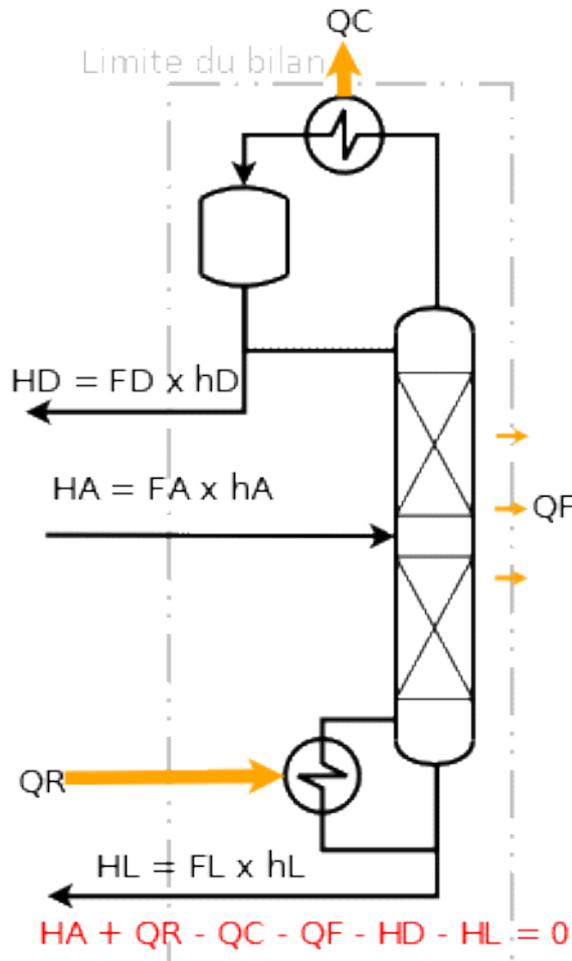
- La quantité de chaleur à apporter au rebouilleur.
- La quantité de chaleur à retirer au condenseur.

Ainsi que pour vérifier:

- Le débit de fluide chauffant.
- Le débit de fluide refroidissant.
- Le débit de reflux.
- L'efficacité de la séparation.

III.7.7.1. Bilan autour de la distillation continue

Le principe est de faire un bilan des flux enthalpiques entrants et sortants de la distillation. La somme des flux enthalpiques entrants doit être égale à la somme des flux enthalpiques sortants. L'exemple de bilan thermique autour d'une distillation continue est résumé sur la figure III.19:



HA: flux enthalpique avec l'alimentation (kJ/h).

HD: flux enthalpique avec le distillat (kJ/h).

HL: flux enthalpique avec le liquide en pied de colonne (kJ/h).

QF: flux enthalpique de déperdition thermique (kJ/h).

QR: flux de chaleur au rebouilleur (kJ/h).

QC: flux de chaleur au condenseur (kJ/h).

hA: enthalpie de l'alimentation (kJ/kg).

hD: enthalpie du distillat (kJ/kg).

hL: enthalpie du liquide de pied de colonne (kJ/kg).

FA: débit de l'alimentation (kg/h).

FD: débit de distillat (kg/h).

FL: débit de liquide en pied de colonne (kg/h).

Figure III.19: Bilan thermique de la distillation continue

Les flux enthalpiques sont des quantités d'énergie par unité de temps; ils sont généralement exprimés en: kcal/h, kJ/h, kW (kJ/sec). Ils peuvent être:

- Des flux de chaleur échangés avec l'extérieur (énergie pour le rebouillage, la condensation, pertes thermiques).
- Le produit d'un débit de matière (alimentation, soutirages) (kg/h), par une enthalpie spécifique (kcal/kg, kJ/kg, ...).
- Flux enthalpiques entrants: ce sont généralement:
 - a) la chaleur apportée au rebouilleur.
 - b) le flux enthalpique des produits alimentant la distillation.

- Flux enthalpiques sortants: Ce sont généralement:
 - a. la chaleur retirée au condenseur.
 - b. les flux enthalpiques des produits extraits de la distillation.
 - c. la déperdition de chaleur au travers des parois de l'appareil.

III.7.7.2. Enthalpie des produits

L'enthalpie des produits représente une quantité de chaleur contenue dans les flux de matière. En toute rigueur on ne peut connaître que leurs variations d'enthalpie entre une situation et une autre. Aussi doit-on choisir une origine d'échelle de mesure commune à tous les composants et faire le bilan des variations.

Si les produits en question ne provoquent lorsqu'ils sont mélangés:

- ni dégagement de chaleur
- ni refroidissement.
- ni réaction chimique.

(C'est le cas des mélanges d'hydrocarbures par exemple), il est possible d'adopter pour tous une origine d'enthalpie commune (0kcal/kg à l'état liquide et à 0°C par exemple). Leur enthalpie sera:

$$h = (C_p \times T_c) + L.$$

avec:

C_p : capacité calorifique du produit (kcal/kg/°C),

T_c : température du produit (°C),

L: chaleur latente de changement d'état (vaporisation ou cristallisation) (kcal/kg).

Si les produits en question provoquent en étant mélangés:

- soit un dégagement de chaleur.
- soit un refroidissement.
- soit une réaction chimique.

(C'est le cas des mélanges eau-acide, eau-ammoniac,...) l'enthalpie du mélange devient complexe à déterminer, et il est préférable de se reporter à des tables qui les fournissent.

III.7.7.3. Exemple de bilan thermique au condenseur d'une distillation

La quantité de chaleur retirée au condenseur n'est pas toujours facile à connaître. La condensation utilise souvent des fluides dont on connaît mal les débits (eau, air, ...). Si par contre on connaît les débits et températures de distillat et reflux, il est possible, grâce à un bilan autour du condenseur, de recalculer la chaleur retirée au condenseur. L'exemple de bilan thermique au condensateur autour d'une distillation continue est résumé sur la figure III.20:

HD: flux enthalpique avec le distillat (kJ/h).

HV: flux enthalpique avec les vapeurs de tête (kJ/h).

Hrf: flux enthalpique avec le reflux (kJ/h).

QC: flux de chaleur au condenseur (kJ/h).

hCe: enthalpie du fluide refroidissant entrant (kJ/kg).

hCs: enthalpie du fluide refroidissant sortant du condenseur (kJ/kg).

hD: enthalpie du distillat (kJ/kg).

hV: enthalpie de la vapeur en tête de colonne (kJ/kg).

FC: débit de fluide refroidissant (kg/h).

FD: débit de distillat (kg/h).

FrF: débit de reflux (kg/h).

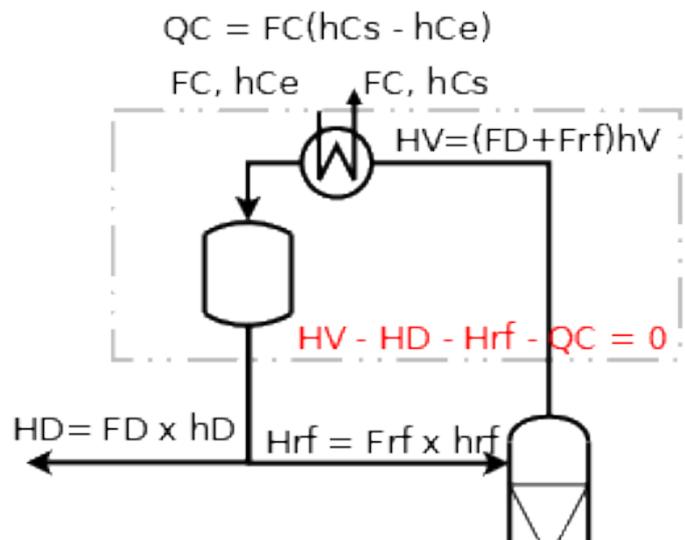


Figure III.19: Bilan thermique au condenseur de la distillation continue

III.8. Utilisations de la distillation fractionnée

Nous avons donc appris que la fonction principale de la **distillation fractionnée** est de séparer le **pétrole brut**, qui en soi n'a pas beaucoup d'utilisations, en différentes **fractions**. Les hydrocarbures d'une même fraction ont tous un point d'ébullition similaire grâce à leur taille similaire.

La taille d'un hydrocarbure détermine également nombre de ses autres propriétés, de sorte que les molécules d'une même fraction ont également de nombreuses autres propriétés en commun. Les différentes **fractions** ont donc des usages différents. Elles ont toute une série d'applications et sont beaucoup plus précieuses. En séparant le **pétrole brut**, nous avons réussi à rendre une substance relativement sans valeur infiniment plus utile ! Par exemple :

- Les plus gros hydrocarbures, dont la longueur de chaîne est de 70 ou plus, forment le **bitume**. Il s'agit d'une substance épaisse, semblable à du goudron, utilisée pour le revêtement des routes et des toitures. D'autres hydrocarbures à longue chaîne sont de bons carburants pour les **navires** et les **centrales électriques**.
- Les hydrocarbures de longueur moyenne constituent le **carburant des véhicules**. Par exemple, le butane est utile comme composant de l'essence en raison de son faible point d'ébullition, ce qui signifie que nous pouvons le brûler dans les **moteurs à combustion interne**. Ces hydrocarbures forment également le diesel.
- Les hydrocarbures à chaîne la plus courte, qui sont des gaz à température ambiante, sont utilisés comme combustible pour les **réchauds de camping**. Tu peux aussi utiliser du gaz en bouteille pour chauffer ta maison.

La figure III. 20 montre le schéma de fonctionnement d'une tour de distillation de pétrole brut et les différents produits obtenus en fonction du gradient de température. La caractéristique la plus importante d'une **colonne de fractionnement** est son **gradient de température**. Cela signifie que les hydrocarbures ayant des points d'ébullition différents se condensent à des hauteurs différentes. Tout dépend de leur taille :

- Les hydrocarbures plus lourds et à chaîne plus longue ont des **points d'ébullition plus élevés**. Ils se condensent à des températures relativement élevées, et leurs fractions sont donc collectées plus bas dans la colonne.
- Les hydrocarbures plus légers, à chaîne plus courte, ont un point d'ébullition **plus bas**. Ils se condensent à des températures relativement basses et sont donc recueillis plus haut dans la colonne.

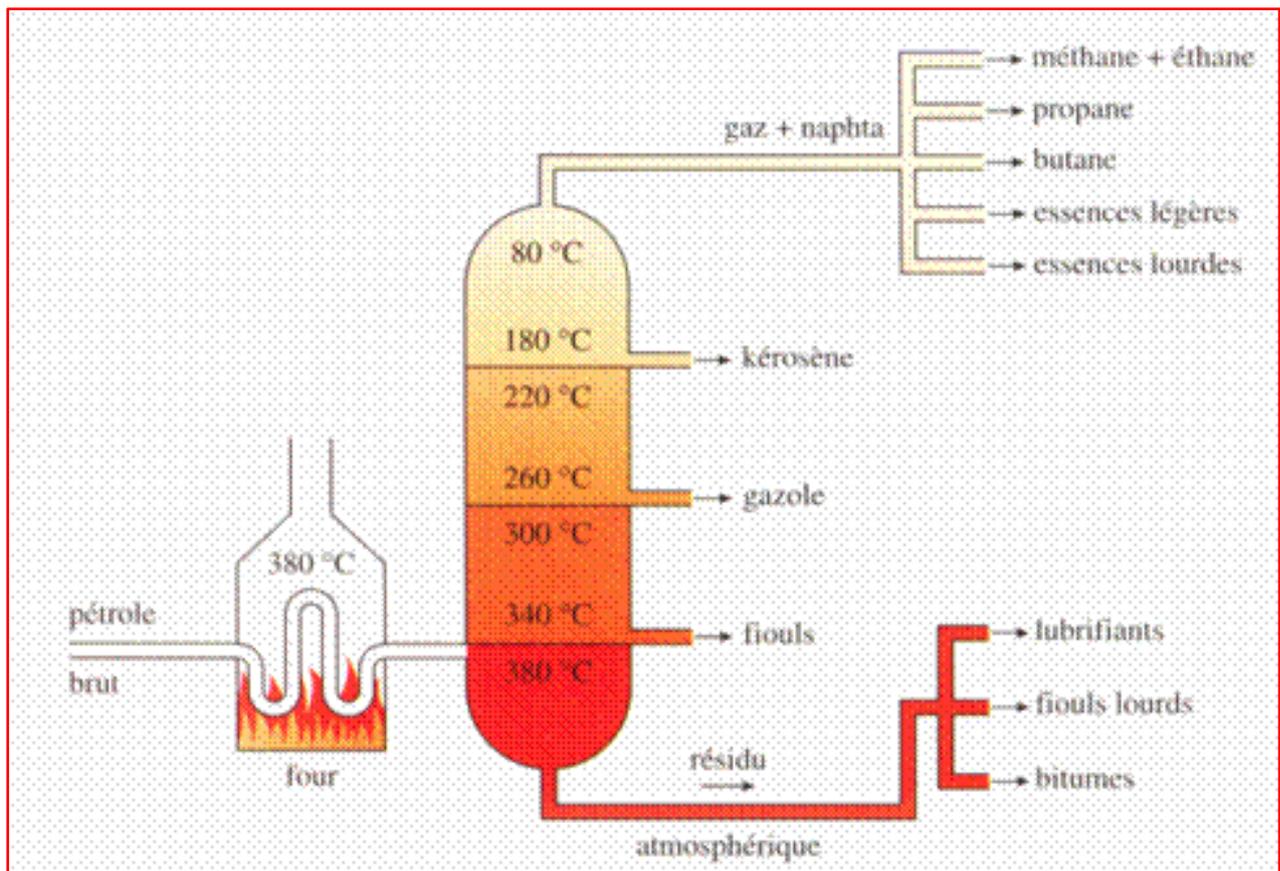


Figure III. 20: Schéma de fonctionnement d'une tour de distillation de pétrole brut

Mais les fractions du **pétrole brut** ont de nombreuses utilisations autres que la construction et le carburant. Par exemple :

- Le **naphta** est une fraction contenant des hydrocarbures avec environ cinq ou six atomes de carbone. Lorsque nous craquons le naphta, nous obtenons des **alcènes** qui sont ensuite utilisés pour fabriquer des **plastiques**, des **détergents** et des **alcools**.
- En fait, les hydrocarbures constituent d'excellentes **matières premières chimiques** : ils sont facilement transformés industriellement en d'autres types de molécules.
- En outre, bon nombre de tes **vêtements** sont à base d'hydrocarbures.

- On trouve également des hydrocarbures dans diverses **peintures, solvants et lubrifiants**.
- Même le liquide de **refroidissement de ton réfrigérateur** est dérivé d'un **hydrocarbure** particulier à chaîne courte.

La **distillation fractionnée** du **pétrole brut** a lieu dans une **colonne de fractionnement**. Il s'agit d'une énorme chambre, généralement large de huit mètres et haute de quarante mètres.

1. Le **pétrole brut** entre au bas de la **colonne de fractionnement**. Il est chauffé à haute température et s'**évapore** ;
2. Les vapeurs évaporées remontent dans la **colonne de fractionnement** ;
3. La colonne présente un **gradient de température** : le bas de la colonne est plus chaud que le haut. Cela signifie qu'à mesure que les vapeurs montent, elles se **refroidissent progressivement** ;
4. Lorsque la température de la colonne est suffisamment basse, les vapeurs se **condensent**. Elles sont alors recueillies dans des plateaux et acheminées par des tuyaux pour un raffinage ultérieur.

Chapitre IV
Thermodynamique des Equilibres
liquide-liquide et liquide-solide

*Chapitre IV: Thermodynamique
des équilibres liquide-liquide et liquide-solide*

IV.1. Mélange binaire liquide -liquide (les liquides ne sont pas tous miscibles)

Lorsque l'on a un système composé de deux corps purs, le système peut être sous plusieurs formes :

- Entièrement solide, chaque corps cristallisant séparément ;
- Entièrement solide, les deux corps étant parfaitement mélangés sous la forme d'une solution solide ou d'un composé défini, appelé eutectique, eutectoïde, péritectique ou péritectoïde selon la manière dont il se décompose en chauffant ;
- Mélange solide-liquide ;
- Entièrement liquide, sous la forme de deux liquides non miscibles (émulsion), ou d'un seul liquide parfaitement homogène (une seule phase, solution) ;
- Mélange liquide-gaz (aérosol, ou bien gaz au-dessus d'un liquide) ;

Quand il y a une miscibilité partielle, le diagramme isobare (T, x_B) montre la courbe de démixtion isobare (ou miscibilité réciproque) qui sépare deux zones.

Si on prend un mélange M à la température T_m , il va se séparer en deux phases: une phase de composition x_A et une autre de composition x_B .

□ **Exemples d'applications**

1. La figure IV.1 montre le diagramme de phases du mélange binaire n-hexane et nitrobenzène présente une température critique T_c de 295 K obtenue pour une fraction molaire de nitrobenzène égale à $x = 0,6$, et la symétrie de la courbe dans les solutions régulières est perdue.
2. La figure IV.2 montre le diagramme de phases du mélange binaire eau et phénol qui présente une température critique T_c de 68 °C obtenue pour une fraction massique de phénol égale à $x = 0.38$, et la symétrie de la courbe dans les solutions régulières est perdue.

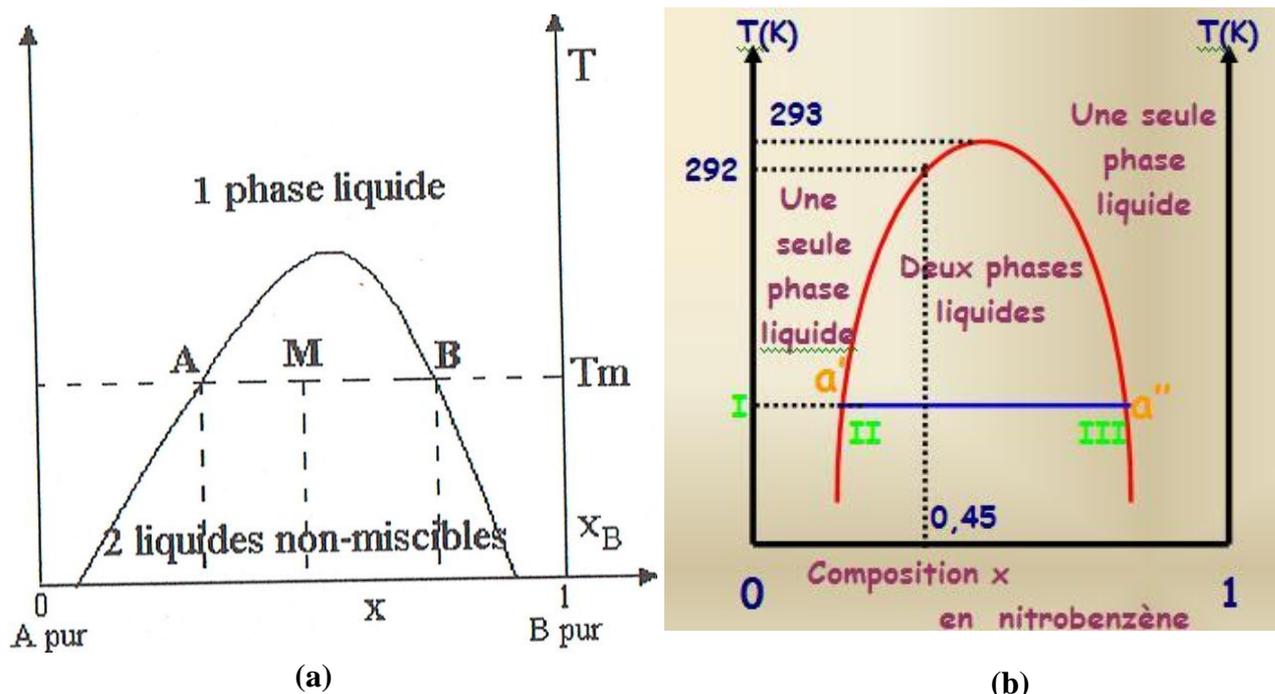


Figure IV.1: Diagramme de phases: (a) pour le cas général, (b) pour le système nitrobenzène- n-hexane

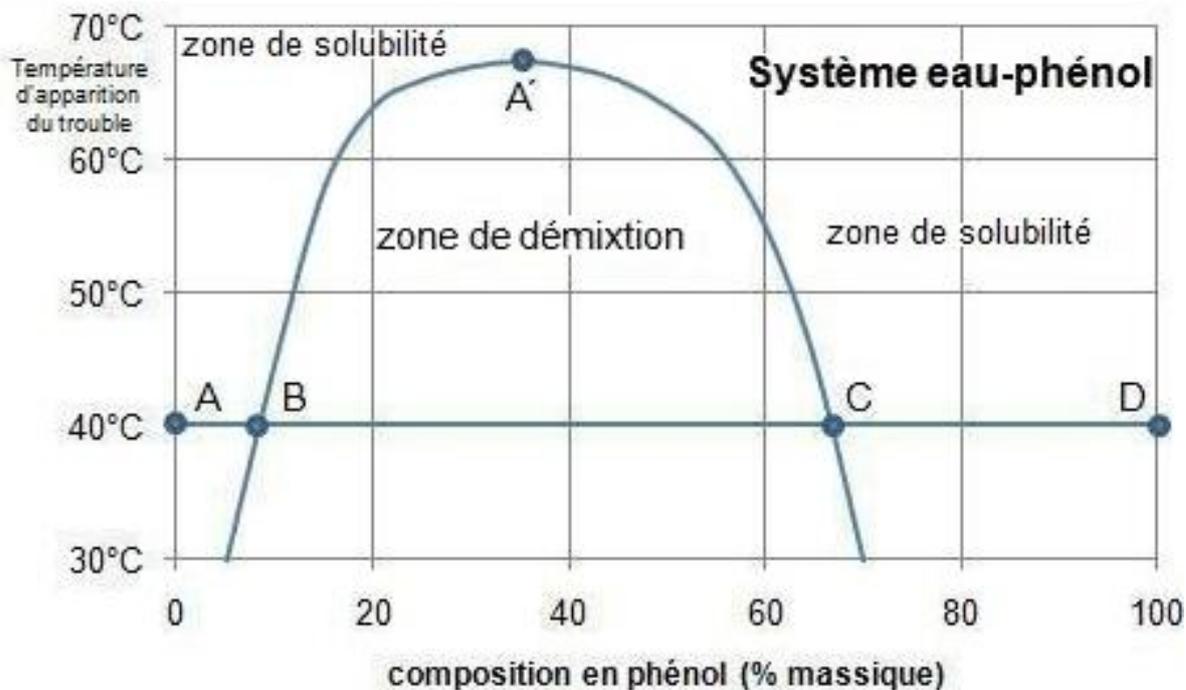


Figure IV.2: Diagramme de phases mélange binaire eau et phénol

IV.2. Diagramme liquide -solide

Pour un mélange simple de composés totalement miscible à l'état liquide et à l'état solide, le diagramme isobare (T, x_B) présenté sur la figure IV.3 a la même allure que celle vue précédemment.

Le diagramme présente trois domaines:

- une phase liquide homogène L.
- une phase solide homogène S.
- une zone dans le fuseau où les deux phases L et S coexistent. Cette zone est délimitée par le liquidus et le solidus.

Le liquidus correspond à la composition du liquide. Le solidus correspond à la composition du solide.

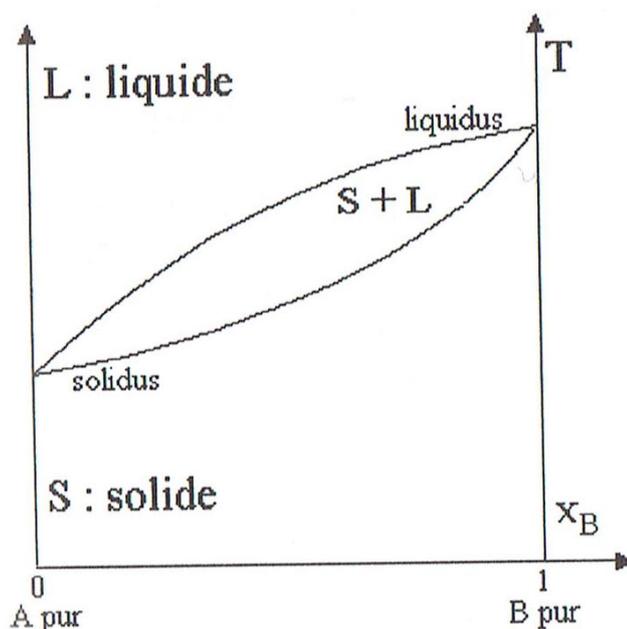


Figure IV.3: Diagramme de phases pour le cas général liquide-solide

➤ Solubilité d'un solide dans un mélange liquide

Considérons un solide A en équilibre avec un mélange liquide de A et B. On appelle solubilité de A dans le mélange AB liquide (ou, de façon un peu abusive, solubilité de A dans B) la fraction molaire (ou massique) de A en solution.

L'expression de la solubilité s'obtient en écrivant l'égalité des potentiels chimiques de A en phase liquide et solide : $\mu_A^{(L)}(T, x_A) = \mu_A^{(S,pur)}(T)$

$$\text{soit : } \mu_A^{(L,pur)}(T) + RT \ln(\gamma_A x_A) = \mu_A^{(S,pur)}(T)$$

La différence entre les potentiels chimique du liquide pur et du solide pur est :

$$\mu_A^{(L,pur)}(T) - \mu_A^{(S,pur)}(T) = \Delta H_A^{(L-S)} \left(1 - \frac{T}{T_A^{(f)}} \right) + \Delta C_{pA} (T_A^{(f)} - T - \ln \left(\frac{T_A^{(f)}}{T} \right))$$

On en déduit :

$$\ln(\gamma_A x_A) = \frac{\Delta H_A^{(L-S)}}{RT_A^{(f)}} \left(1 - \frac{T_A^{(f)}}{T} \right) + \frac{\Delta C_{pA}}{R} \left(1 - \frac{T_A^{(f)}}{T} + \ln \left(\frac{T_A^{(f)}}{T} \right) \right)$$

C'est en fait l'équation de la branche du liquidus correspondant aux équilibres avec le solide A pur.

On voit que le membre de droite de cette expression ne fait intervenir que des propriétés du soluté A pur, et est indépendant du solvant B. En fait, le solvant n'intervient que dans le coefficient d'activité γ_A (qui représente les interactions entre les molécules A et B en solution).

Cela signifie en particulier que si deux solvant B et C forment tous les deux une solution idéale avec A, la solubilité de A dans ces deux solvants sera la même.

Si on néglige les termes de "chaleur sensible" par rapport à la chaleur de fusion, on obtient l'expression simplifiée de la solubilité:

$$\ln(\gamma_A x_A) = \frac{\Delta H_A^{(L-S)}}{RT_A^{(f)}} \left(1 - \frac{T_A^{(f)}}{T} \right)$$

Si on fait abstraction des non-idéalités en solution, on voit que :

- la solubilité doit être une fonction croissante de la température. C'est effectivement le comportement expérimental le plus fréquent;
- de deux corps ayant la même chaleur de fusion, c'est celui dont la température de fusion sera la plus faible qui aura la plus grande solubilité ;
- de deux corps ayant la même température de fusion, c'est celui qui a la chaleur de fusion la plus faible qui aura la plus grande solubilité.

Le diagramme des phases stables et métastable de solutions d'un soluté dans l'eau (KNO_3) est présenté sur la figure IV.4. La dissolution par chauffage au-delà de la courbe de solubilité des cristaux en excès par rapport à la saturation.

Le refroidissement jusqu'à l'ambiante, sans vibration, de cette solution qui devient sursaturée et métastable.

L'absorption d'une impulsion unique de laser dont l'onde de choc provoque localement une augmentation de concentration suffisante pour créer les noyaux sur-critiques.

Très rapidement, ces noyaux grossissent et la concentration de la solution en excès revient à l'état stable de saturation en présence de cristaux en excès.

La courbe en tirets symbolise la transition spontanée entre les molécules dissoutes et les dimères, qui constituent la limite de la métastabilité, mais les données ne sont pas connues.

La limite de $s(\tau)$ pour une métastabilité pendant un temps τ est situé à une concentration inférieure.

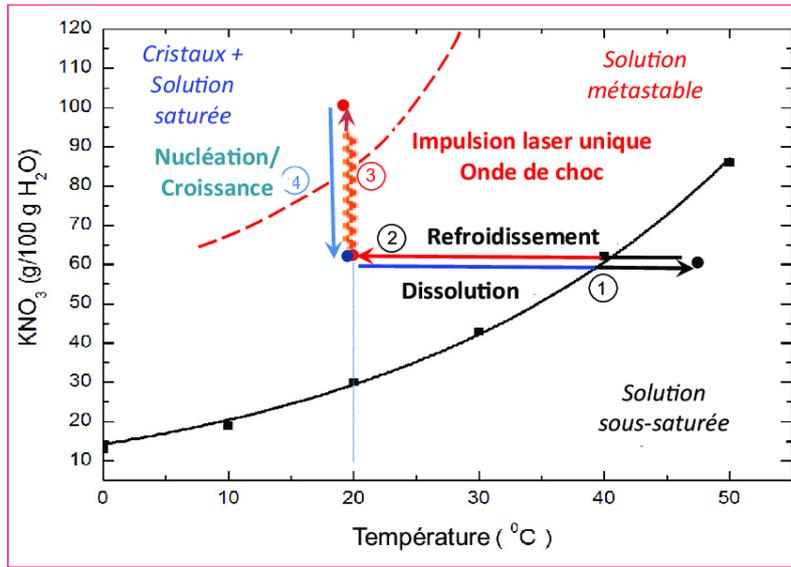


Figure IV.4: Diagramme des phases stables et métastable de solutions d'un soluté dans l'eau (KNO₃)

Lorsque l'enthalpie libre de la solution solide ainsi définie est une fonction convexe de $x_A^{(s)}$ dans tout le domaine de compositions, la détermination des équilibres liquide-solide est un problème strictement analogue à celle des équilibres liquide-vapeur (Interprétation des équilibres entre phases) : les situations d'équilibre se traduisent par l'existence d'une tangente commune entre les courbes représentatives des enthalpies libres des deux phases. La figure IV.5 montre la construction de l'équilibre liquide-solide à une température T.

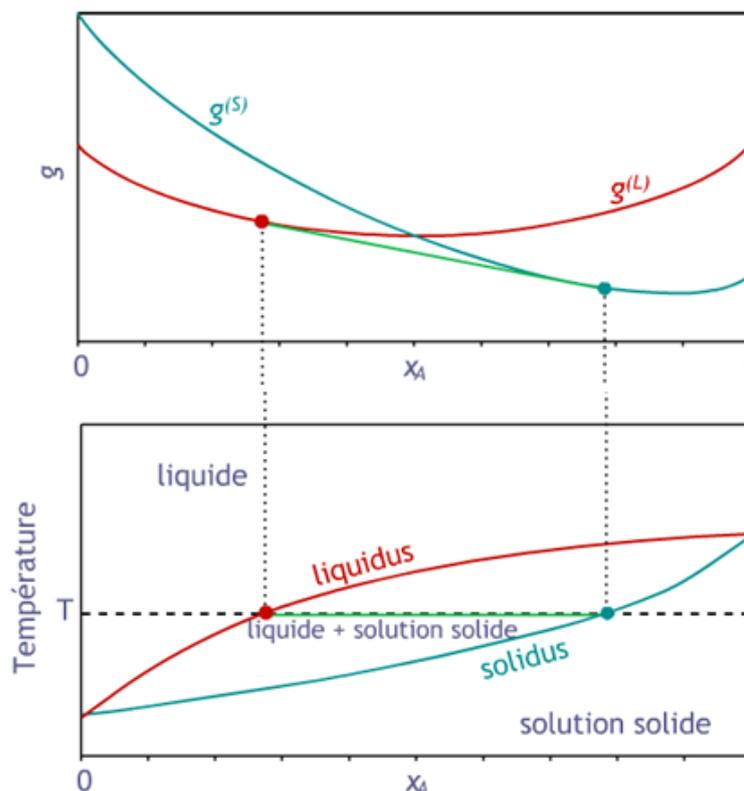


Figure IV.5: Construction de l'équilibre liquide-solide à une température T

Les diagrammes d'équilibre que l'on obtient sont tout à fait analogues à ceux des équilibres liquide-vapeur isobares, où la zone diphasique a la forme d'une lentille délimitée par deux courbes : le **liquidus** et le **solidus** (qui tiennent respectivement le rôle de la courbe de rosée et de bulle des équilibres liquide-vapeur).

IV.3. Mélange entre phases solides

L'étude générale des mélanges entre solides est encore plus complexe que le cas des liquides. Nous ne retiendrons que deux cas limites : la miscibilité parfaite (mélange idéal de deux solides) et la miscibilité nulle.

Le cas des solutions solides idéales est assez rare; il correspond à des molécules présentant de très fortes affinités de structure (isomères géométriques, etc.).

- **Activité des états solides:** Pour un mélange solide idéal, l'état de référence pour le i -ème constituant X_i du mélange est défini comme le solide pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression p , et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = x_i$, si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange. Le potentiel chimique de l'état de référence dépend alors très peu de la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial P}\right)_T = v_i^\circ \approx 0.$$

Le potentiel chimique de référence ne dépend donc presque que de la température, avec la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T}\right)_P = -s_i^\circ$$

Où s_i° est l'entropie molaire du solide i , pur.

IV.3.1. Solutions solides

Une solution solide est constituée par un mélange homogène de deux éléments différents. L'élément de base A, appelé solvant, forme un réseau de structure α . L'élément B, appelé soluté, passe dans le réseau. Il y occupe les sites interstitiels ou substitutionnels (suite à la figure IV.6).

On a deux types de solution solide :

1. En substitution : l'atome étranger remplace un des atomes du cristal.
2. En insertion : l'atome étranger se glisse dans les espaces vides, les positions interstitielles, des atomes du cristal.

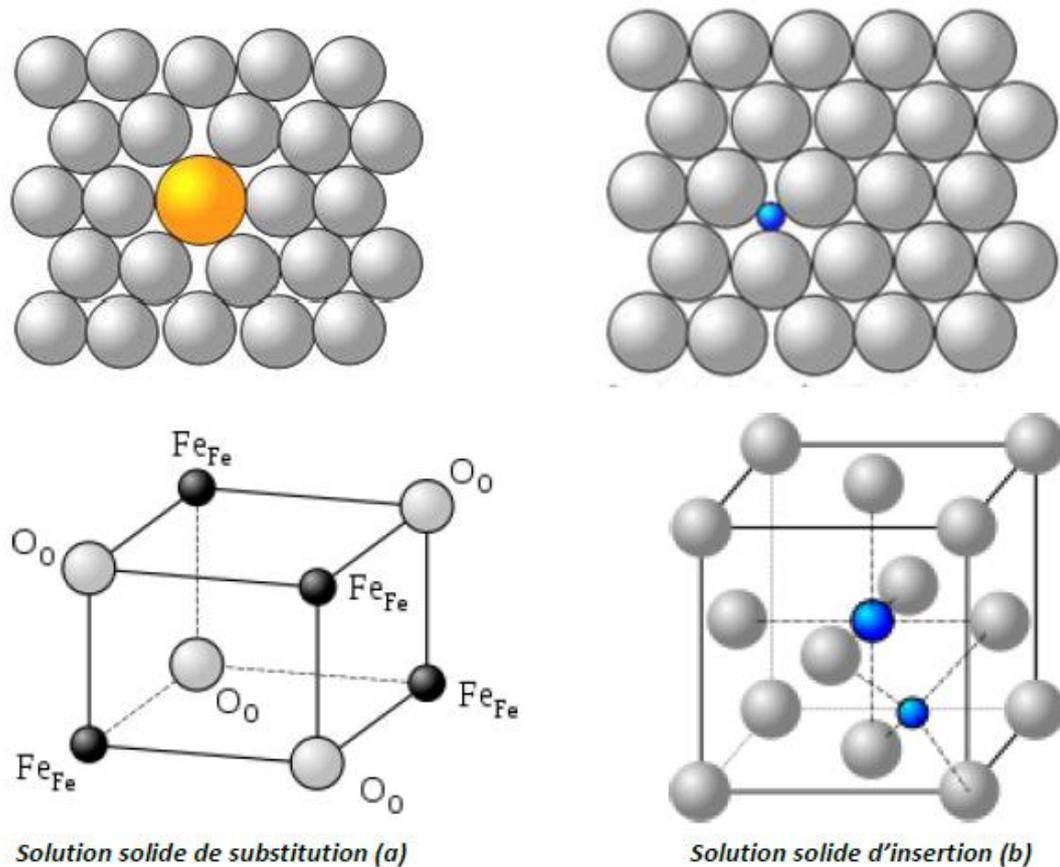


Figure IV.6: Solution solide de substitution (a) et d'insertion(b)

IV.3.2. Solidification

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante, le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : la température de solidification (ou de fusion). La courbe de refroidissement d'un métal pur donné dans la figure IV.7, présente un palier. Ce palier correspond à la période de coexistence du métal liquide et des cristaux solides déjà formés. Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.

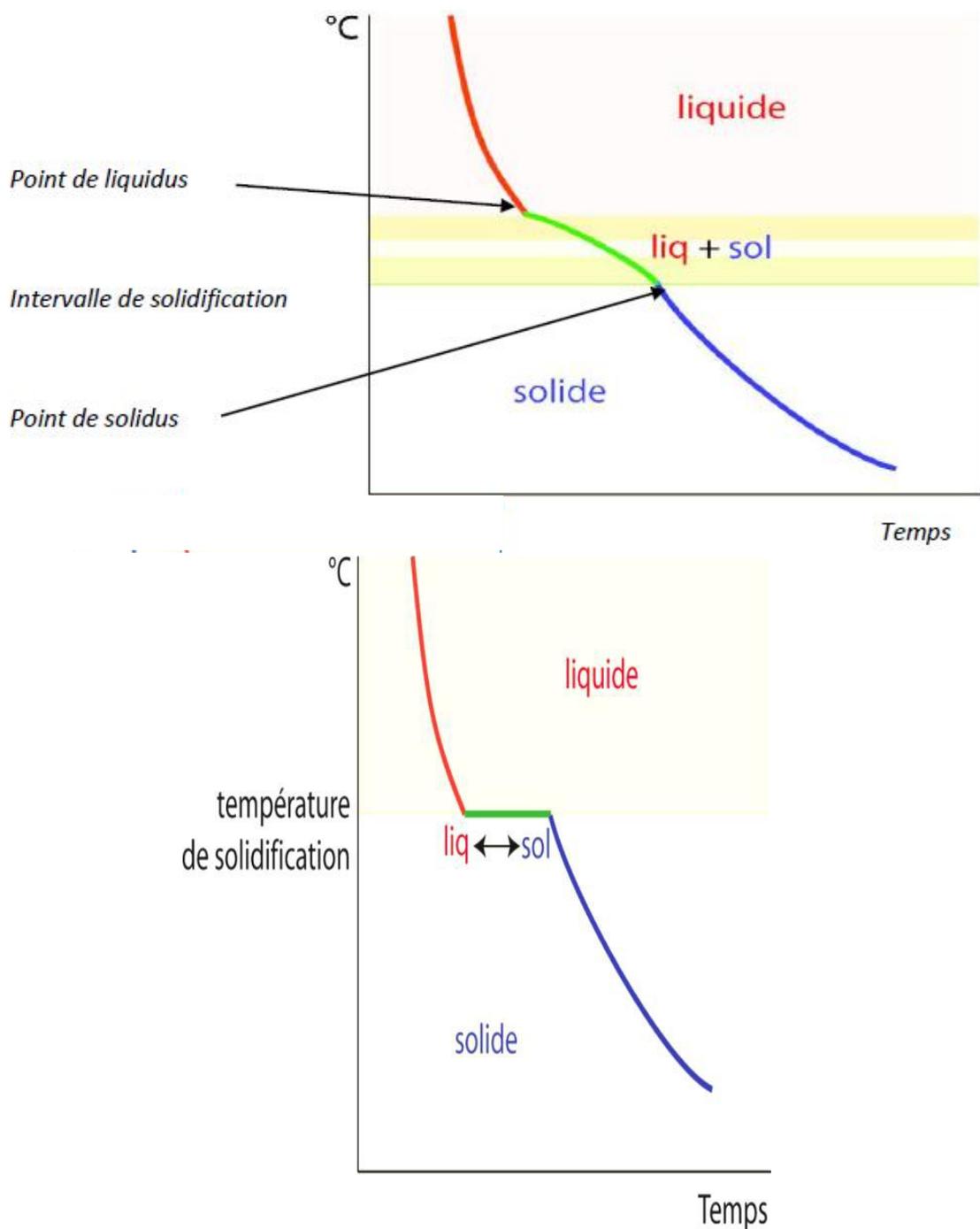


Figure IV.7: Courbes typiques de solidification des mélanges purs et hétérogènes

IV.3.3. Diagrammes de phases à miscibilité totale à l'état solide

La solidification des alliages dépend en général de la température. Entre le liquidus et le solidus, l'alliage est dans un état biphasé (liquide + solide). Il y a une solution solide unique lorsque les éléments d'alliage A et B sont miscibles en toutes proportions à l'état solide, donc les deux métaux forment une seule phase sur toute l'étendue du diagramme. On parle alors de

miscibilité totale à l'état solide. La figure IV.8 représente le diagramme d'équilibre de deux composants A et B qui sont miscible en toute proportion à l'état solide.

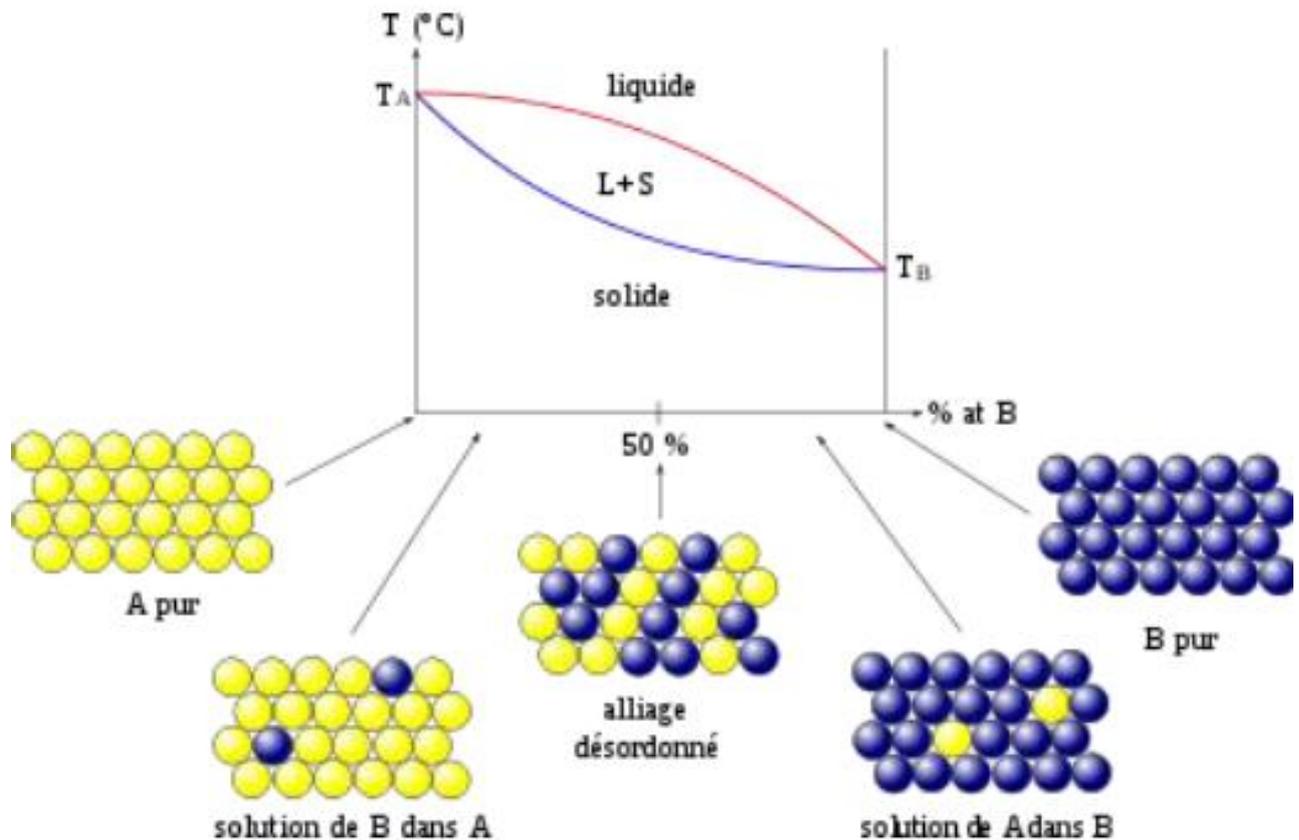


Figure IV.8: Illustration schématique d'un diagramme d'équilibre à miscibilité totale

➤ Règles de miscibilité à l'état solide

Pour que deux solide A et B soient totalement miscibles à l'état solide ils doivent avoir une analogie suffisante :

1. Même structure cristalline,
2. Des rayons atomiques voisins,
3. Des valences égales,
4. Electronégativités semblables.

Si l'une des règles énoncées n'est pas respectée, on parle de miscibilité partielle à l'état solide entre A et B. En effet, l'addition d'atomes de B dans des atomes de A, ou réciproquement, entraîne une distorsion du réseau des atomes A et une augmentation de l'énergie interne du système. Les lois de la thermodynamique conduisent alors le mélange à se séparer en deux phases l'une riche en A, l'autre riche en B ou à former des composés intermédiaires définis A_xB_y .

IV.3.4. Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide

Dans la majorité des alliages binaires, il n'existe pas de miscibilité des constituants en toutes proportions à l'état solide. Le cas le plus fréquent, ils existent deux solutions solides :

- α : Solution solide primaire de B dans A (riche en A)
- β : Solution solide primaire de A dans B (riche en B)

Les deux fuseaux de solidifications se raccordent dans la région centrale du diagramme en faisant apparaître un point d'équilibre invariant entre une phase liquide commune et deux phases appartenant respectivement aux deux solutions solides selon la figure IV.9. Suivant la position de la température caractéristique du point triple remarquable, par rapport aux températures de fusion des constituants purs, on distingue deux types de diagrammes: le diagramme à point eutectique et le diagramme à point péritectique.

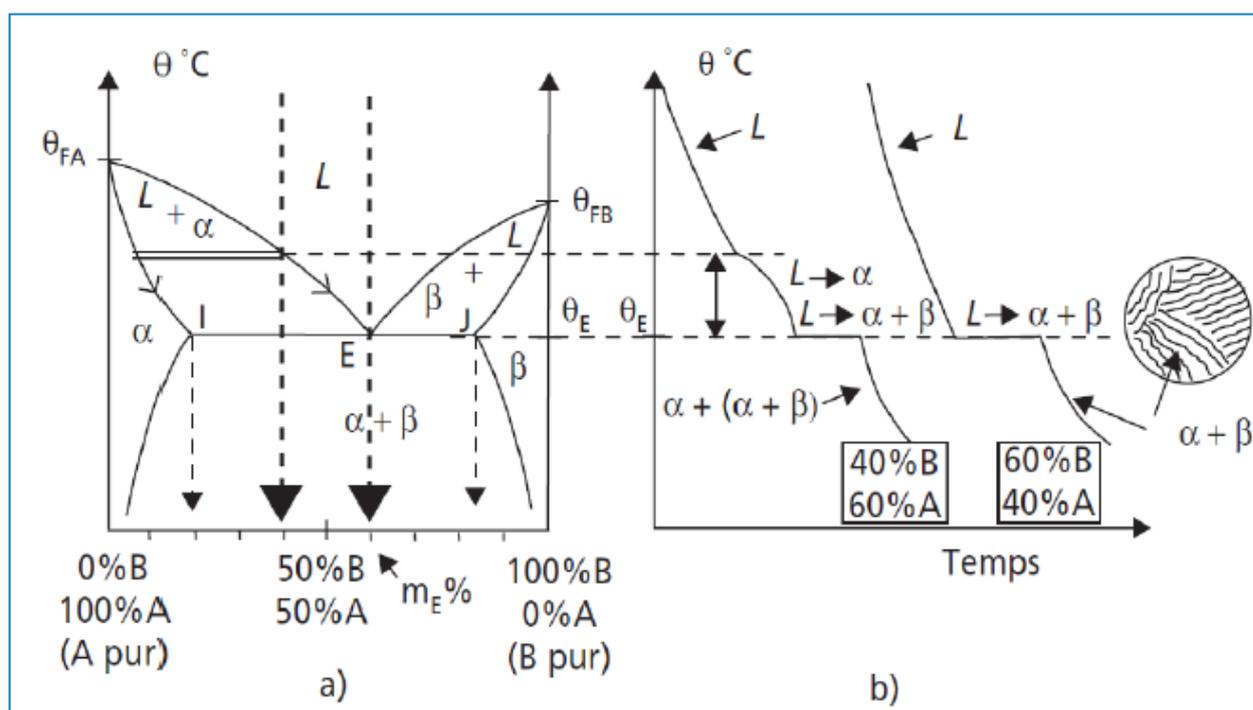


Figure IV.9: Construction d'un diagramme de phases à miscibilité partielle :

- a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B présentant une réaction eutectique.**
- b) Courbes d'analyse thermique d'un mélange quelconque (40 % B, 60 % A) et du mélange eutectique (60 % B, 40 % A).**

IV.3.4.1. Diagramme avec un point eutectique

Dans la plupart des cas, néanmoins, les solutions solides ne peuvent exister que dans un domaine restreint de concentration : les cristaux du constituant A pur ne peuvent absorber qu'une quantité limitée de l'espèce B (et réciproquement).

Pour une solution solide à composition limitée, l'enthalpie libre de la solution solide tracée en fonction de sa composition a la forme d'une fonction convexe au voisinage de la composition

du solide pur, mais croissant très rapidement au-delà de ce voisinage : c'est ce qui explique que la solution solide ne soit pas stable lorsqu'elle est trop chargée en soluté.

La figure IV.10 montre l'allure des enthalpies libres du liquide (en rouge) et des deux solutions solides au voisinage de chacun des corps purs A et B (en bleu-vert). Nous appelons α la solution solide riche en A, et β celle riche en B. Lorsque la température *augmente*, la courbe représentative du liquide n'est pas modifiée, alors que les deux courbes représentant les solutions solides se déplacent vers le haut.

On a tracé sur cette figure l'équilibre entre les deux solutions solides et le liquide : il s'agit d'un **eutectique**, qui ne peut exister qu'à une seule température. Le diagramme à point eutectique est caractérisé par la présence d'une zone de démixtion et de deux fuseaux de solidification se raccordant en un point eutectique E.

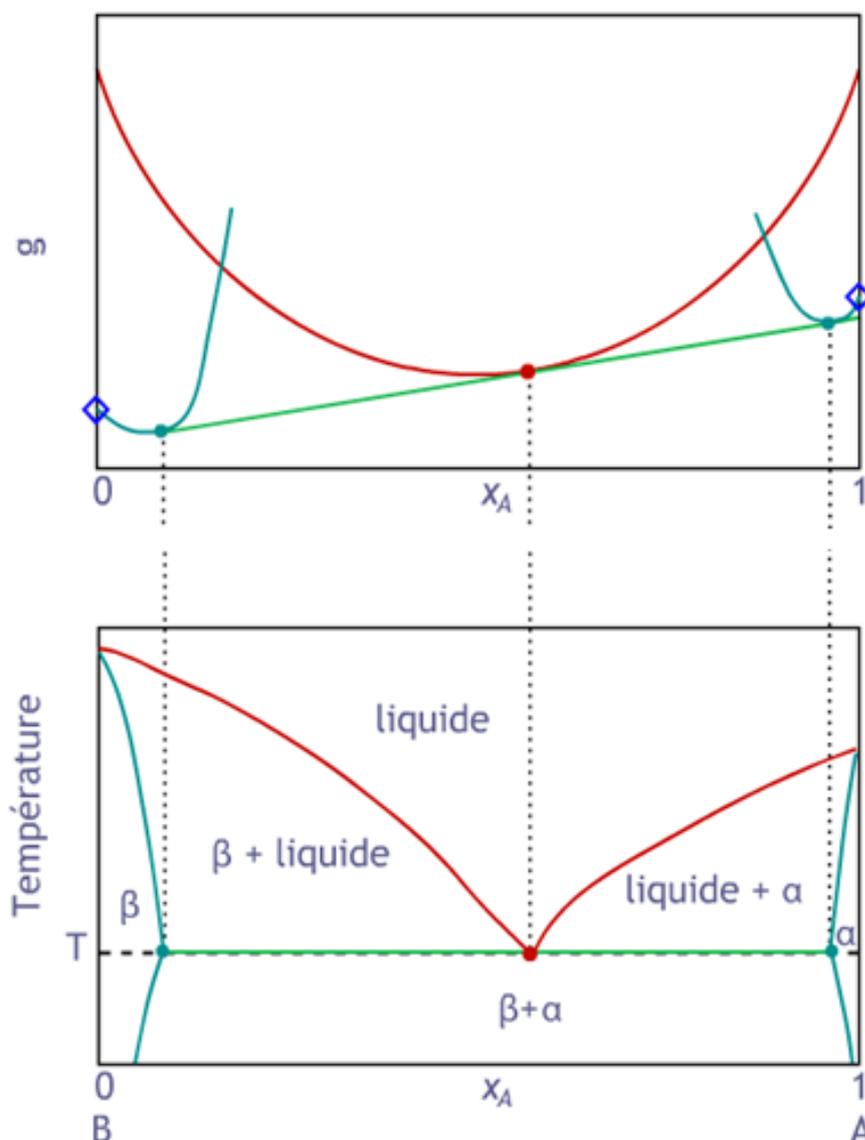


Figure IV.10: Diagramme de phases avec eutectique

Ce comportement est très fréquent en métallurgie (par exemple le diagramme étain-plomb de la figure IV.11). D'une façon générale, lorsqu'un solide de composition définie peut dissoudre des quantités limitées d'autres espèces solides, on retrouve les mêmes formes de diagrammes que celles vues jusqu'à présent (eutectique, fusion congruente ou incongruente), mais la portion de droite verticale qui représente le solide considéré est simplement remplacée par un domaine plus ou moins large de composition (qui correspond à la solution solide).

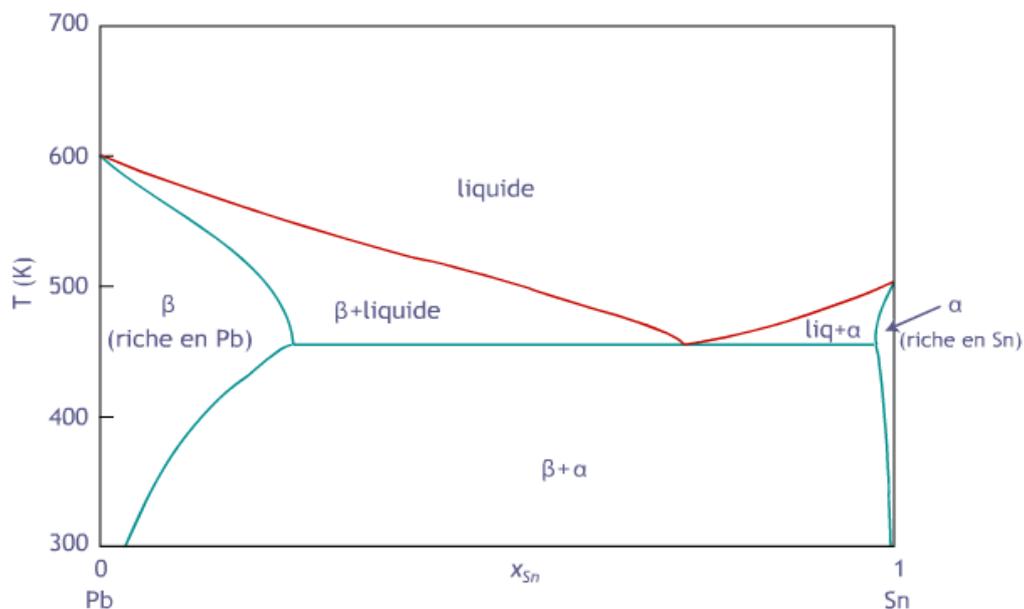


Figure IV.11: Diagramme d'équilibre du diagramme étain (Sn) - plomb (Pb)

IV.3.4.2. Formes les plus courantes de diagrammes de phases

L'eutectique (E) est un équilibre entre deux solides et un liquide, correspond à la température la plus basse à laquelle une phase liquide peut exister. La forme générale est représentée sur la figure IV.12 de diagramme du système para-xylène(A)-ortho-xylène(B).

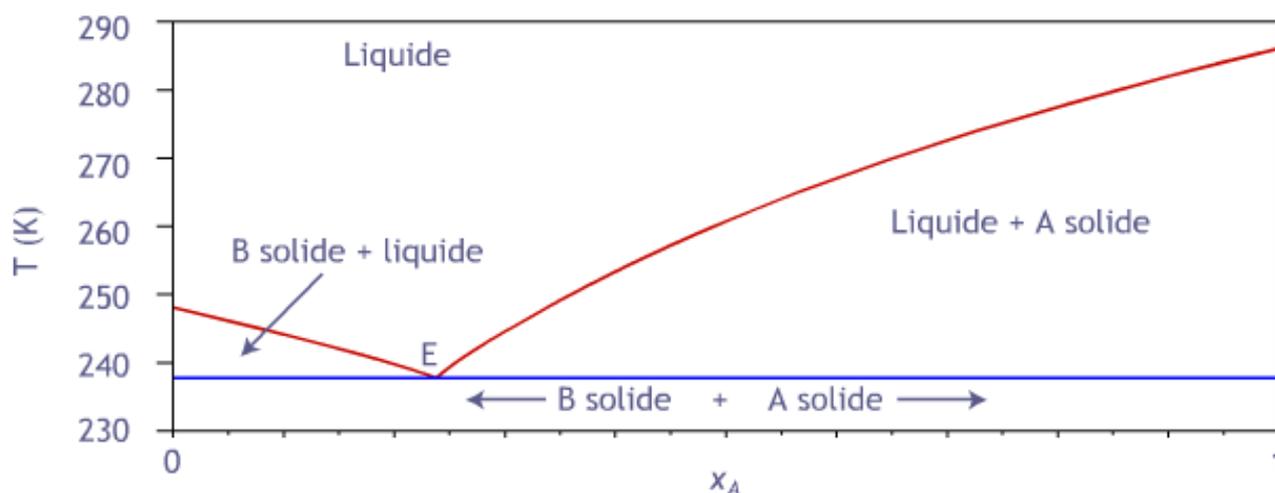


Figure IV.12: Diagramme du système para-xylène(A)-ortho-xylène(B)

❑ **Composés définis** : il est possible que les corps A et B forment, à l'état solide, un solide stœchiométrique de formule A_mB_m . Deux situations sont possibles selon les diagrammes de phases du système Si-Mg et du système $BaCl_2-CaCl_2$ donné sur la figure IV.13 et IV.14 respectivement :

- ✓ Fusion congruente du composé défini (point F) : fusion du composé défini en une solution liquide de même composition.

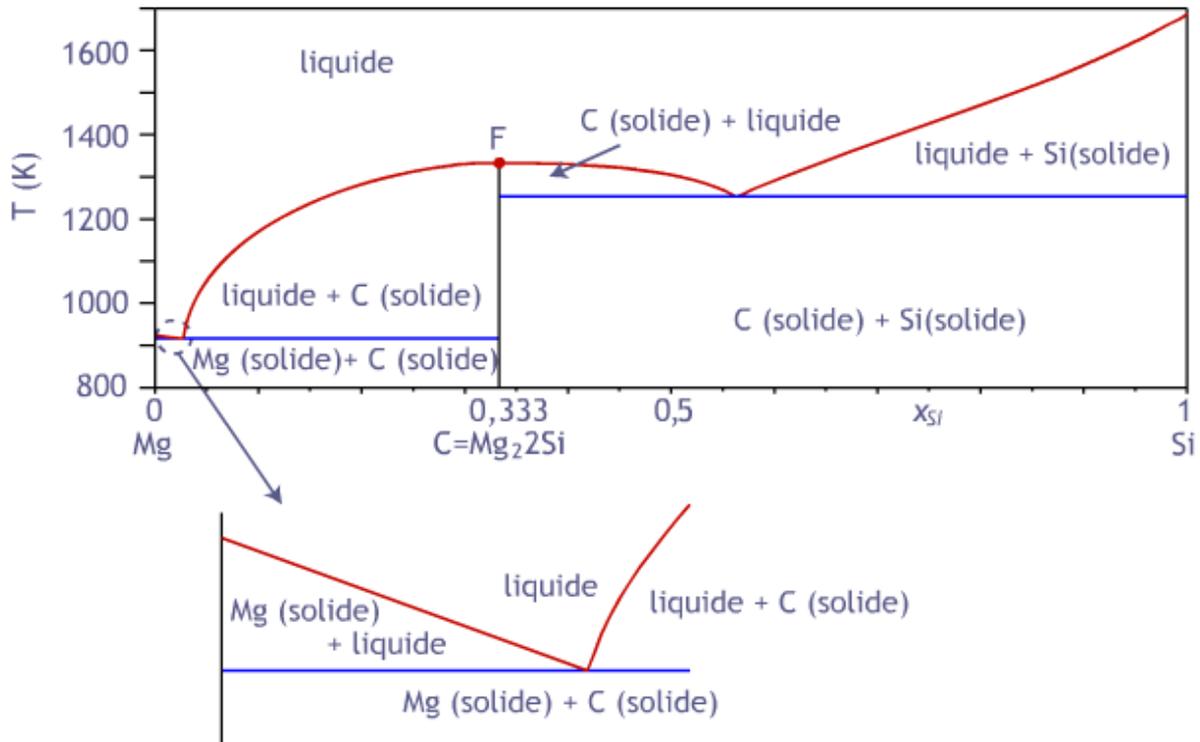


Figure IV.13: Diagramme de phases du système Silicium - Magnésium

- ✓ Fusion in-congruente du composé défini (point P, ou **péritectique**) : transformation du composé défini en un autre solide et un liquide

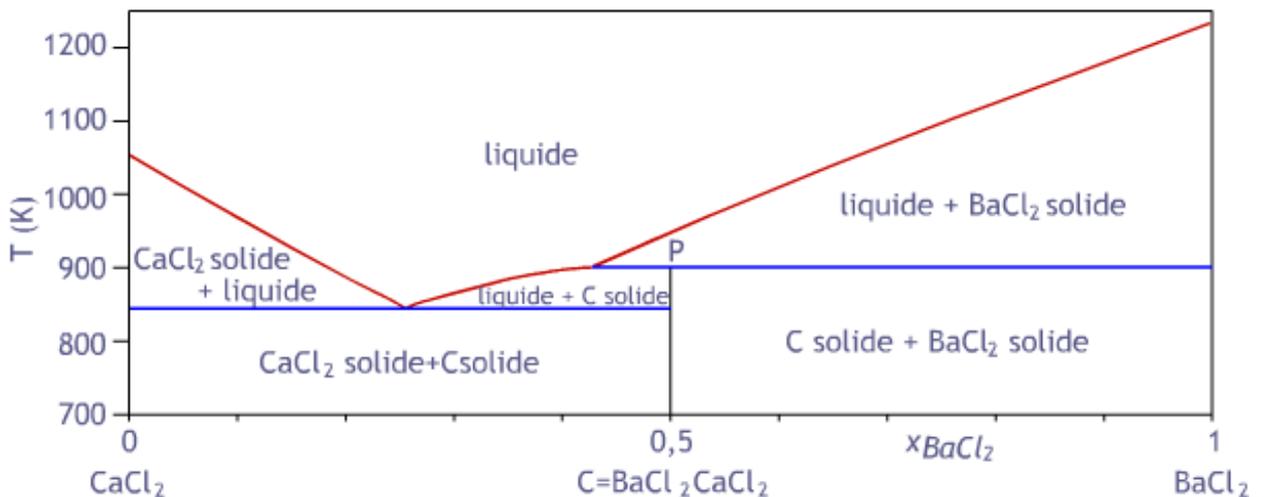


Figure IV.14: Diagramme de phases du système $BaCl_2 - CaCl_2$

- **Solutions solides:** les solides A et B peuvent coexister au sein d'une même structure cristalline, qui se comporte comme une phase unique (solution solide de substitution ou d'insertion).

Si les deux solides sont ainsi miscibles en toutes proportions, on obtient des diagrammes de phase très semblables aux lentilles d'équilibre liquide-vapeur (Figure IV.15 ci dessous):

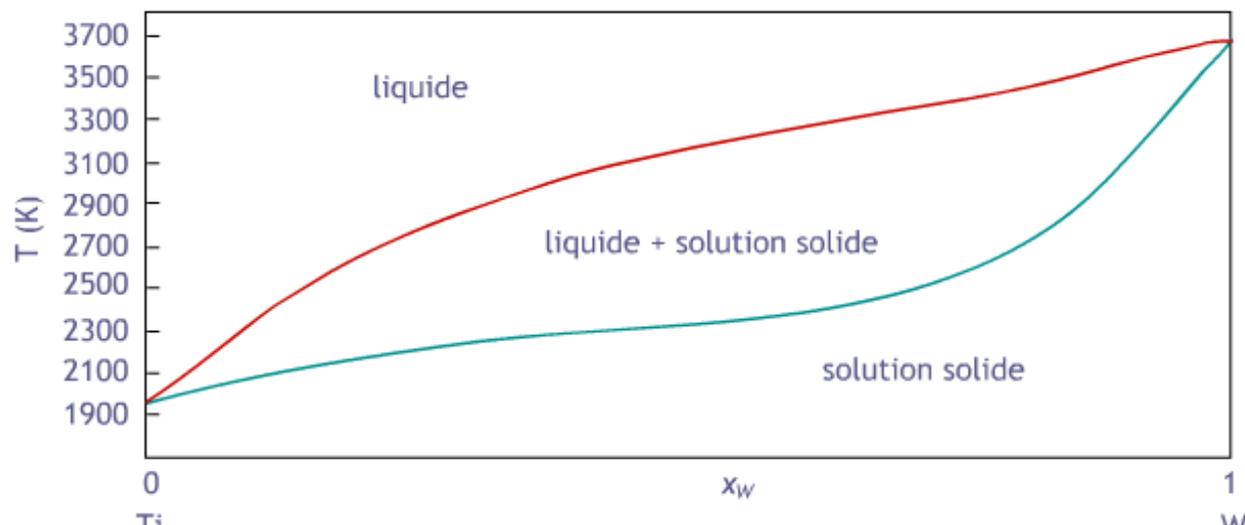


Figure IV.15: Diagramme d'équilibre du mélange tungstène (W) - Titane (Ti) au dessus de 1500 K

Lorsque les solides ne sont pas miscibles en toutes proportions, les solutions solides forment des domaines au voisinage des cristaux purs.

IV.3.4.3. Solides à miscibilité partielle : péritectique

Une autre situation est possible si au moins l'un des corps purs solides peut dissoudre des quantités assez importantes de l'autre, et que la solution solide ainsi obtenue est nettement plus stable que les deux solides séparés.

Considérons ainsi deux solides A et B, A étant le plus fusible ($T_A^{(f)} < T_B^{(f)}$), et supposons que A donne lieu à une solution solide en dissolvant B, que nous appellerons α .

On peut alors avoir la situation décrite par les figures IV.16, où la courbe rouge représente l'enthalpie libre du liquide (courbe fixe lorsqu'on fait varier la température) et la courbe bleu-vert représente l'enthalpie libre de la solution solide (de B dans A). Cette courbe se translate vers le haut lorsque la température croît. Jusqu'à la température de fusion de A, on ne peut avoir que coexistence de B et de α , ou la solution solide α homogène (graphique construit à la température $T_A^{(f)}$).

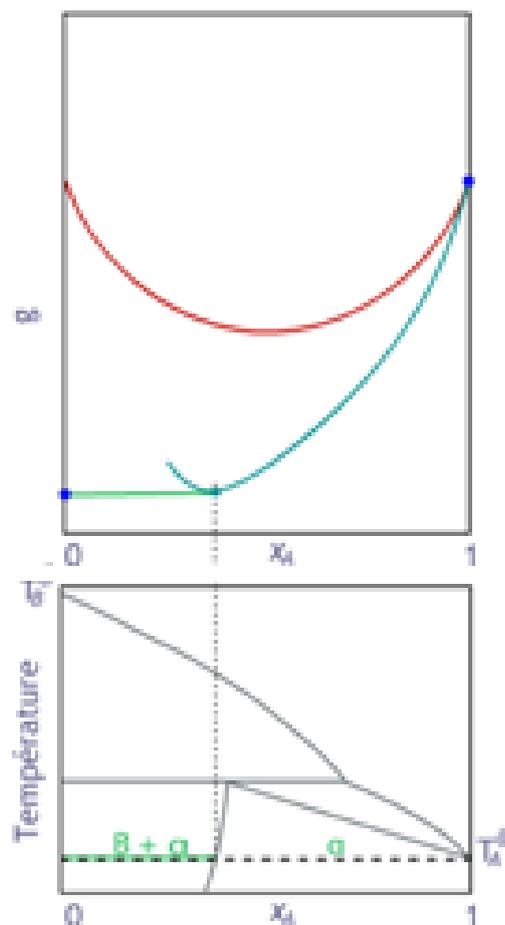


Figure IV.16: Construction d'un diagramme d'équilibre avec péritectique (1)

La figure IV.17 montre que à température légèrement supérieure à la température de fusion de A, on peut avoir, selon la composition globale du mélange, soit coexistence de B pur et de solution solide, soit la solution solide homogène, soit la solution solide en équilibre avec du liquide, soit du liquide homogène. Il est à noter que même si la température de fusion de A est dépassée, la solution de B dans A peut rester solide (la présence de B rend ici la solution solide "plus stable", périréctique (2)).

On atteint une température à laquelle la tangente commune aux courbes d'enthalpie libre du liquide et de la solution solide passe par le point représentatif du solide B. On peut alors avoir, selon la composition globale, un équilibre à trois phases (B solide, solution α , liquide) ou alors un liquide homogène (voir la figure IV.18)

À une température supérieure à cette température de coexistence des trois phases, la solution solide disparaît et on n'a plus, selon la composition globale, que la possibilité d'un équilibre entre le solide B et le liquide, ou d'un liquide homogène comme le montre la figure IV.19. Le diagramme obtenu est présenté sur la figure IV.20.

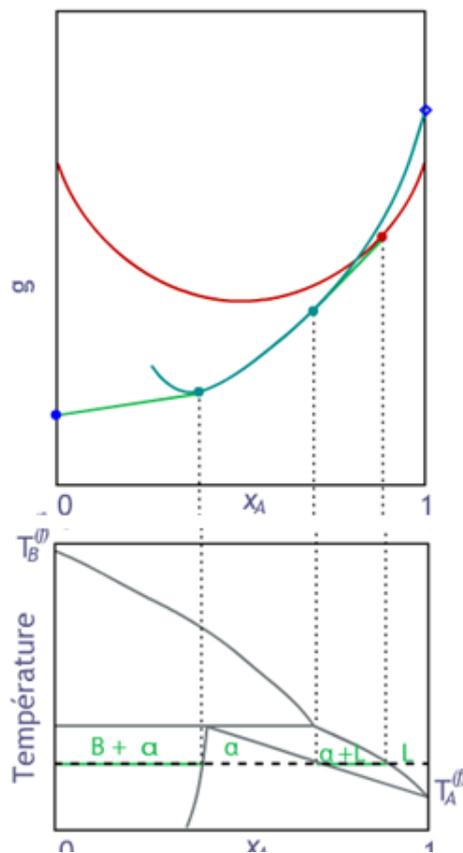


Figure IV.17: Construction d'un diagramme d'équilibre avec péritectique (2)

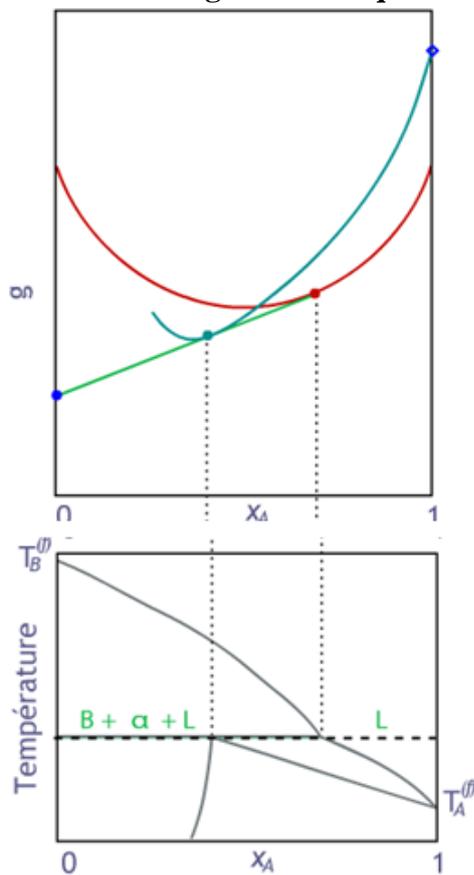


Figure IV.18: Construction d'un diagramme d'équilibre avec péritectique (3)

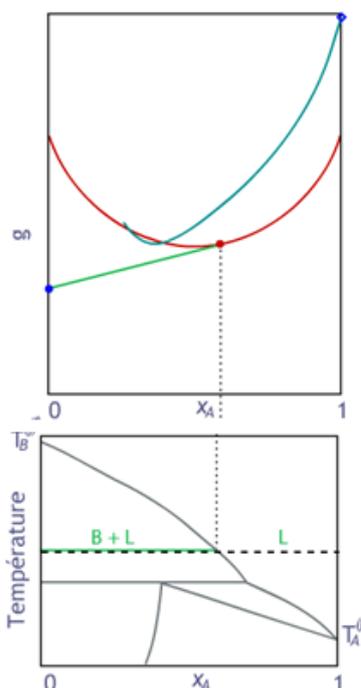


Figure IV.19: Construction d'un diagramme d'équilibre avec péritectique (4)

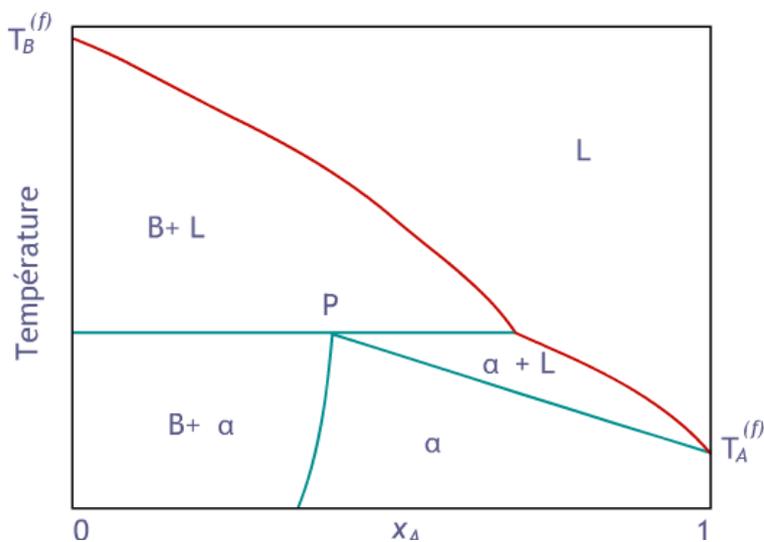


Figure IV.20: Diagramme d'équilibre avec solution solide et péritectique

Si l'on part de la solution solide au point P du diagramme, et que l'on augmente légèrement sa température, la phase solide α est remplacée par une autre phase solide (B) et du liquide : on retrouve la définition du péritectique, que nous avons déjà vue dans une autre situation (lorsqu'il y a un composé défini), la solution solide jouant ici un rôle assez analogue à celle du composé défini.

Un exemple est donné par le diagramme Cuivre-Cobalt (Cu-Co). On note que dans ce diagramme, il existe aussi une solution solide β (Cuivre dans Cobalt) mentionnée dans la figure IV.21.

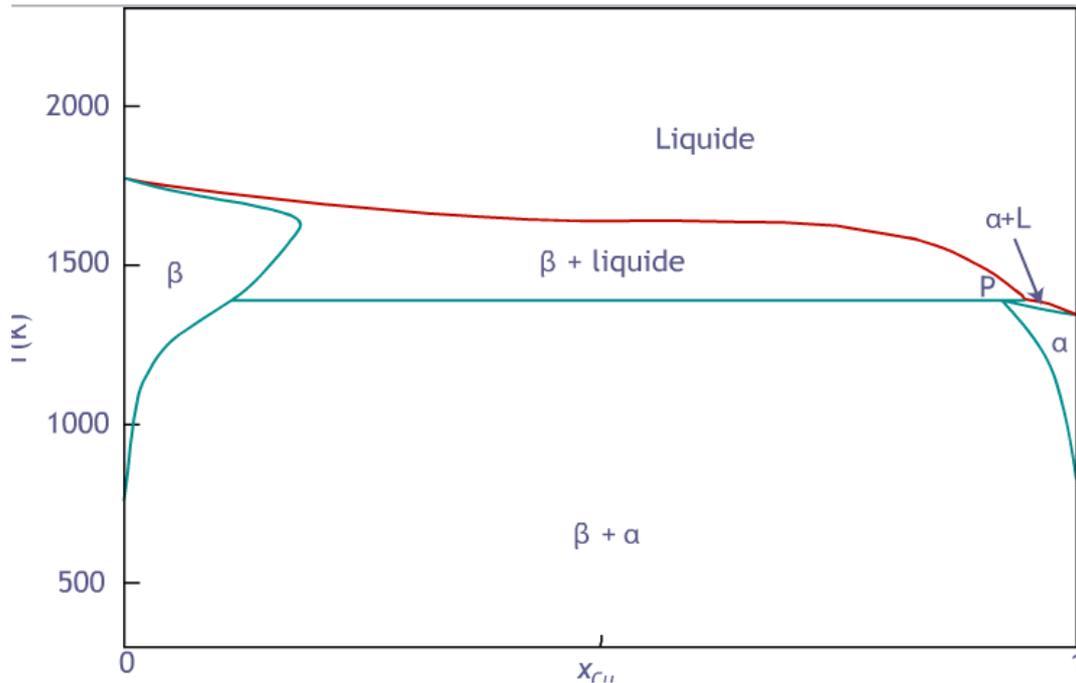


Figure IV.21: Diagramme d'équilibre du système Cuivre-Cobalt (Cu-Co)

IV.3.4.4. Solides à miscibilité partielle: Eutectoïde, péritectoïde

On peut ainsi observer des situations où deux solides (ou solutions solides) sont en équilibre avec une solution solide de composition intermédiaire, les modes de cristallisation de ces trois solides étant différents. On a alors l'analogue d'un **eutectique** (où le solide intermédiaire tient le rôle de la solution liquide), et on parle d'**eutectoïde**.

Il est aussi possible qu'un solide se décompose à une certaine température en un autre solide et une solution solide. On a ici l'analogue du **péritectique**, où la solution solide joue le rôle du liquide: on parle de **péritectoïde**. La forme générales de ces deux cas sont présentés dans la figure IV.22.

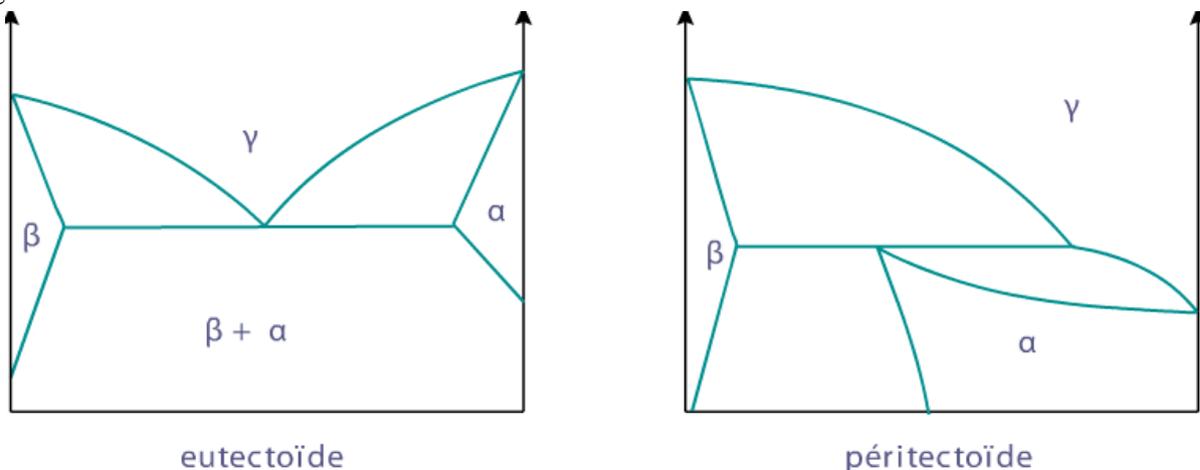


Figure IV.22: Diagrammes d'équilibre d'un eutectoïde et d'un péritectoïde

❑ Remarques

1. Les eutectiques : un eutectique fond à température constante, il se comporte comme un corps pur.
2. Les eutectoïdes : les eutectoïdes subissent une transformation de phase solide-solide à température constante ; la seule différence avec les eutectiques est que la phase au-delà de la température limite n'est pas liquide.
3. Les péritectiques : il y a une transformation solide A \rightarrow solide B + liquide à température constante.
4. Les péritectoïdes : il y a une transformation solide A \rightarrow solide B + solide C à température constante.
5. Les diagrammes réels peuvent avoir des formes beaucoup plus complexes, liées surtout à la multiplicité de composés définis intermédiaires, à des formes de cristallisation différentes pour un même constituant en fonction de la température (variétés allotropiques) et à l'existence de multiples solutions solides.

❑ Exemple

Le diagramme Lithium - Aluminium est donné sur la figure IV.23. Il y a deux domaines de solutions solides : l'un au voisinage de l'aluminium pur (solution solide de Li dans Al), l'autre autour du composé défini LiAl de fraction molaire 0,5 : il s'agit d'une solution solide d'aluminium ou de lithium dans LiAl.

M = eutectique ;

N = fusion congruente du composé défini LiAl ;

Q = fusion incongruente du composé défini Li_3Al_2 (péritectique) ;

R = fusion incongruente du composé défini Li_9Al_4 (péritectique).

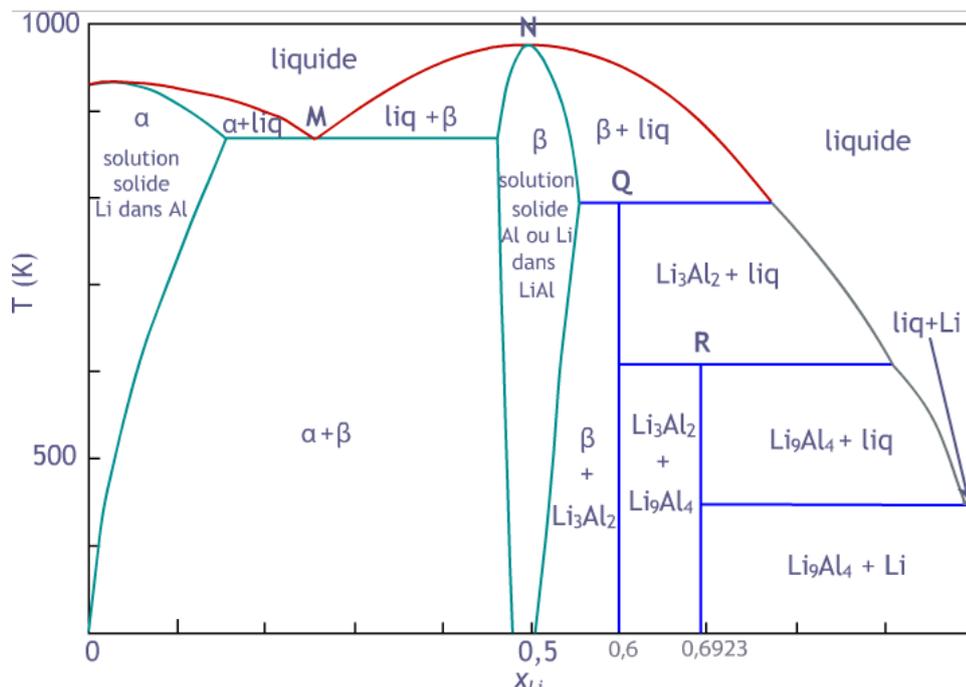


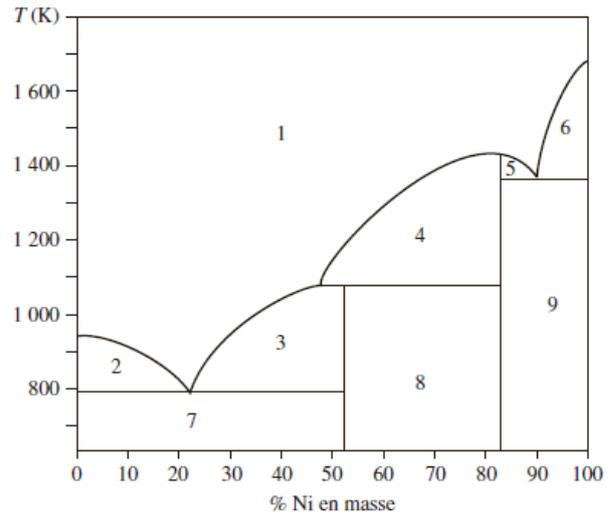
Figure IV.23: Diagramme d'équilibre du système Lithium - Aluminium

❑ Exercice d'application

Le diagramme de phases du système Mg-Ni ($P = 1 \text{ bar}$) est donné ci-dessous. En abscisse, est porté le titre en masse de Ni, exprimé en % de Ni. Il présente deux eutectiques E_1 (%Ni = 24; $T_{E1} = 783 \text{ K}$) et E_2 (%Ni = 90; $T_{E2} = 1368 \text{ K}$). On admettra qu'il n'existe pas de solubilité mutuelle en phase solide. On donne les températures de fusion suivantes : $T_{\text{fus}}(\text{Mg}) = 923 \text{ K}$; $T_{\text{fus}}(\text{Ni}) = 1726 \text{ K}$; $T_{\text{fus}}(\text{Ni}_2\text{Mg}) = 1418 \text{ K}$.

Le composé NiMg_2 se décompose à 1033 K pour donner le composé Ni_2Mg et un liquide dont le pourcentage en masse de Ni est 48 %.

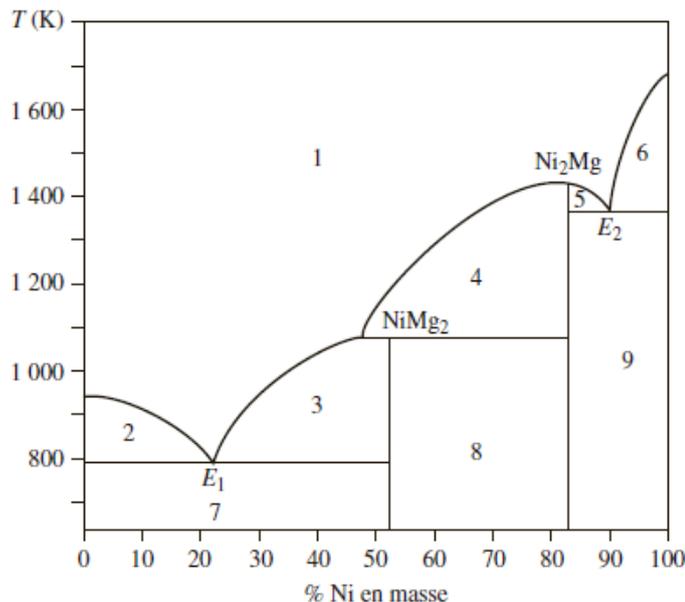
- a) Compléter le diagramme dans les domaines (1,5,6,9) en précisant la nature des phases mises en présence ainsi que la variance du système.
- b) Donner l'allure de la courbe de refroidissement isobare de l'alliage liquide de titre % Ni = 60 dans l'intervalle $1700 \text{ K} - 700 \text{ K}$.



❑ Corrigé

- a) L'énoncé nous donne les coordonnées des deux points eutectiques E_1 et E_2 , ainsi que l'existence de deux composés définis. Les indications fournies permettent de placer ces deux composés sur le diagramme :
 - Ni_2Mg : la température de fusion est de 1418 K ;
 - NiMg_2 : se décompose à 1033 K pour donner Ni_2Mg et un liquide contenant 48 % de Ni en masse.

Nous pouvons donc compléter le diagramme suivant en portant toutes ces indications:



Nous pouvons donc donner la nature des phases dans les domaines demandés :

- Domaine 1 : liquide ;
- Domaine 5 : liquide + composé défini Ni_2Mg solide ;
- Domaine 6 : liquide + Ni solide ;
- Domaine 9 : composé défini Ni_2Mg solide + Ni solide.

Nous pouvons maintenant exprimer la variance réduite V' dans chacun de ces domaines, puisque nous pouvons considérer que l'influence de la pression sur une phase condensée est négligeable.

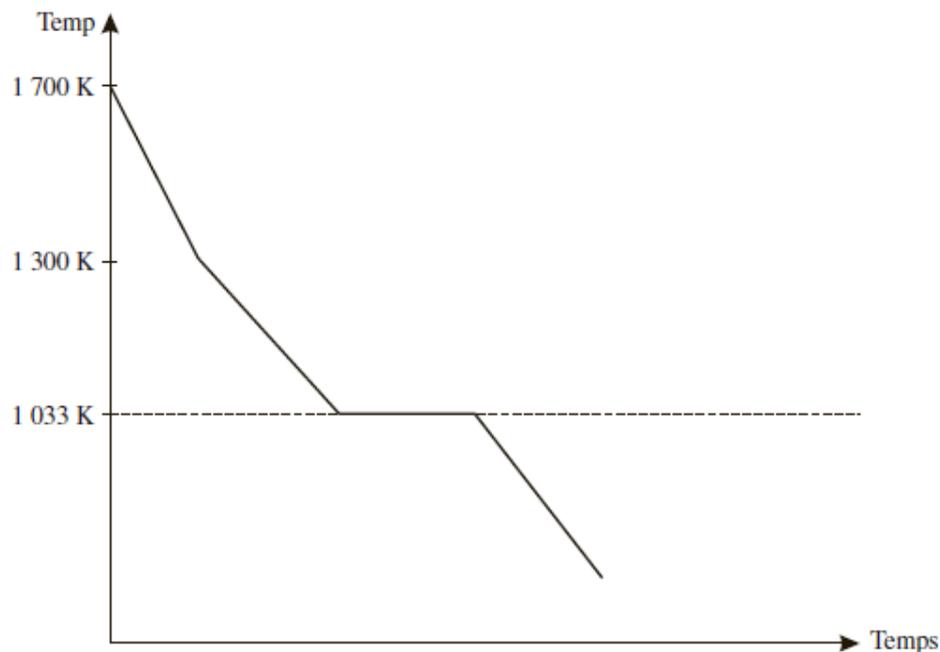
Cette variance réduite V' vaut donc $V' = C + 1 - \varphi$.

- Domaine 1 : $V' = 2 + 1 - 1 = 2$;
- Domaine 5 et 6 : $V' = 2 + 1 - 2 = 1$;
- Domaine 9 : $V' = 2 + 1 - 2 = 1$.

- c) Le liquide se refroidit de 1700 K à environ 1300 K. À cette température, le solide Ni_2Mg cristallise ce qui entraîne un refroidissement plus lent, et donc un changement de pente. Deux phases coexistent alors, une phase liquide et le composé défini solide Ni_2Mg .

À partir de 1033 K, le composé défini NiMg_2 apparaît. En ce point coexistent alors trois phases : liquide, et les deux composés définis solides Ni_2Mg et NiMg_2 .

La variance réduite vaudra zéro, et on observera un palier pendant lequel le liquide disparaît au profit des deux composés définis solides. En deçà de 1033 K, les deux composés définis solides se refroidissent.



Chapitre V
Thermodynamique des équilibres Chimiques

V.1. Affinité chimique et équilibres chimiques

Pour une transformation élémentaire d'un système ouvert, on a :

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Si le système n'évolue que par transformation physico-chimique, les variations des quantités de matière sont liées à l'avancement $d\xi$ de la réaction : $dG = VdP - SdT + (\sum_j \nu_j \mu_j) d\xi$

Comme G est fonction d'état, on a:

$$\sum_j \nu_j \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ est noté $\Delta_r G$ et appelé enthalpie libre de la réaction.

Il en résulte une autre façon d'écrire dG : $dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$

L'affinité chimique $A(\xi)$ d'un système pour réaction chimique $\sum \alpha_i A_i \Leftrightarrow \sum \beta_i B_i$ est:

$$A(\xi) = -\Delta_r G(\xi) = - \sum_{\text{tous les constituants}} \nu_j \mu_j(\xi) = -\left(\frac{\partial G(\xi)}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

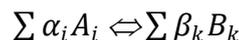
ν_j : coefficient stœchiométrique algébrique.

L'affinité chimique standard A° est la valeur de l'affinité lorsque tous les constituants sont dans leur état standard. Elle ne dépend que de la température:

$$A^\circ = -\Delta_r G^\circ = - \sum \nu_j \mu_j^\circ$$

V.1.1. Lien avec l'entropie produite par irréversibilité

Soit un système fermé quelconque éventuellement siège de la réaction chimique:



Au cours d'une transformation élémentaire du système, à T et P constants :

$$dG_{T,P} = d(U + PV - TS) = dU + PdV - TdS = \delta Q - TdS = -T\delta S_p \text{ car } dS = \delta S_r + \delta S_p = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_p.$$

Comparons avec l'expression de $dG_{T,P}$ découlant de la définition de l'affinité chimique:

$dG_{T,P} = -A d\xi$. On obtient la relation dite « de Donder » : $A d\xi = T \delta S_p$.

V.1.2. Condition d'équilibre

L'équilibre chimique $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ est réalisé lorsque $G_{T,P}$ est minimum (vis-à-vis de l'avancement), par exemple, lorsque $dG_{T,P}$ est nul ou encore lorsqu'il n'y a plus production d'entropie par réaction chimique ($\delta S_p=0$). Les égalités ci-dessus montrent qu'alors, l'affinité chimique du système pour la réaction $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ est nulle.

« Équilibre chimique $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ réalisé » \Leftrightarrow l'affinité chimique du système pour cette réaction est nulle : $A=0$.

L'évolution spontanée du système isotherme et isobare se poursuit tant que la fonction G peut diminuer selon la figure V.1. Si la fonction G passe par un minimum, c'est-à-dire $dG = 0$, l'évolution n'est plus possible. On a atteint alors l'équilibre. Donc, la condition d'équilibre se traduit par $dG = 0$, donc fonction enthalpie libre du système est minimum.

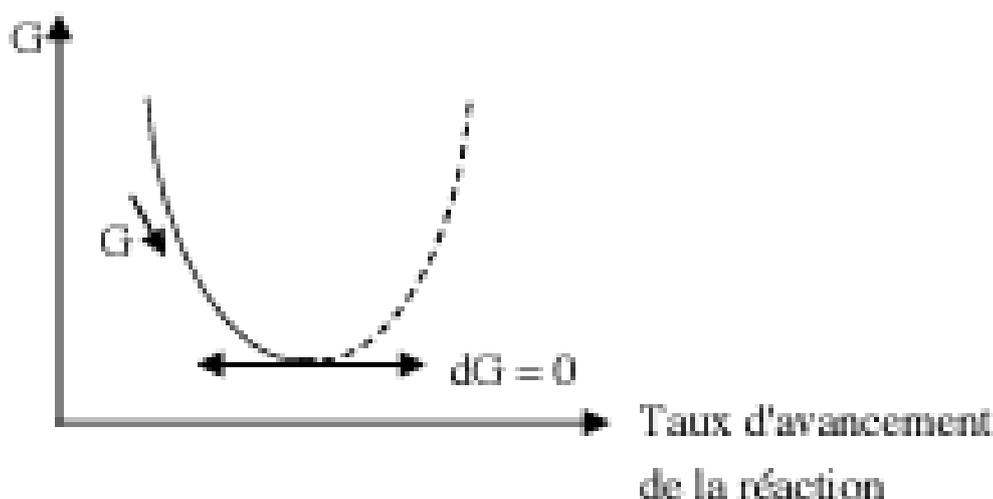


Figure V.1: Condition d'équilibre en fonction de l'enthalpie libre

V.1.3. Critère thermodynamique d'évolution spontanée

Soit un système hors équilibre, susceptible de réagir selon $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$. Son affinité chimique pour cette réaction est donc non nulle.

Ce système peut donc évoluer. Cette évolution, nécessairement irréversible (second principe), s'accompagne d'une création d'entropie : $\delta S_p > 0$. D'après la relation de De Donder, le produit $A d\xi$ est donc positif :

Le sens d'évolution spontanée est tel que $\delta S_p > 0$ i.e. $A d\xi > 0$

- Si $A > 0$, alors le sens d'évolution spontanée est tel que $d\xi > 0$: sens \rightarrow
- Si $A < 0$, alors le sens d'évolution spontanée est tel que $d\xi < 0$: sens \leftarrow

□ Remarque

Ceci est conforme au sens français du mot « affinité » : si le système a une affinité chimique positive, il va réagir dans le sens \rightarrow , inversement, si le système a une affinité chimique négative, il va réagir dans le sens \leftarrow . En effet, A est algébrique, par convention c'est l'affinité du système pour la réaction écrite de gauche à droite, par exemple dans le sens direct $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$.

❑ Conséquence

Quand une réaction chimique se déroule de façon spontanée, dans des conditions monothermes et monobares, l'affinité chimique du système évolue depuis sa valeur initiale jusqu'à la valeur 0 si l'équilibre est atteint suivant la figure V.2.

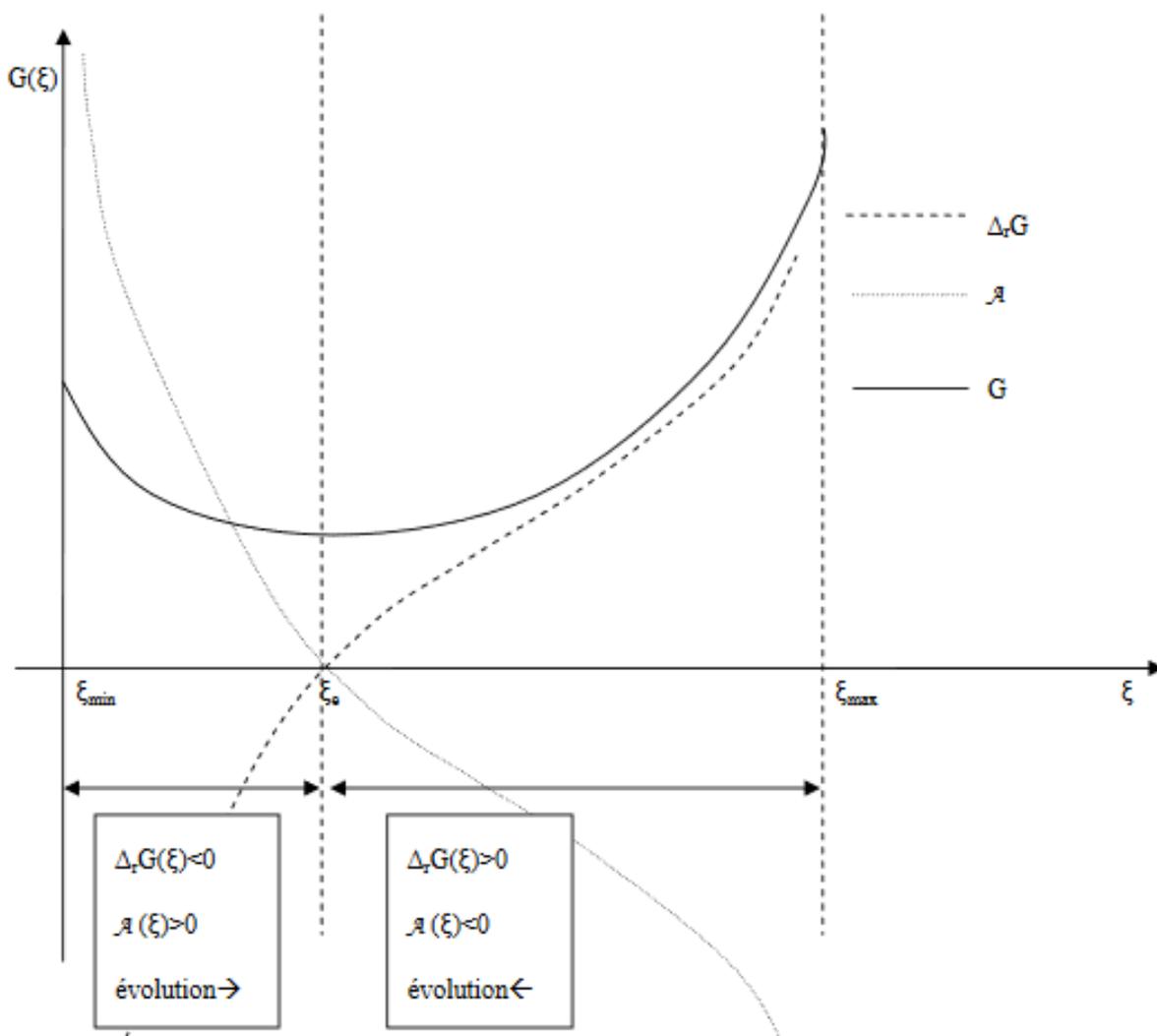


Figure V.2: Evolution de l'affinité chimique

❑ Remarque

1. Il se peut que le système n'évolue plus par pénurie d'un des constituants ou parce que la cinétique de la réaction est infiniment lente; on a alors $\delta S_p = 0$ car $d\xi = 0$, mais l'affinité chimique elle, A , n'est pas nulle et l'équilibre chimique n'est pas réalisé. Il y a seulement « non évolution », mais pas " équilibre chimique".
2. Pour le système physico-chimique, nous allons voir que l'on peut également exprimer l'affinité chimique en fonction de l'état du système, le paramètre qui caractérise l'état du système étant ce qu'on appelle le « quotient réactionnel Q », lequel s'exprime en fonction des activités des constituants.

V.1.4. Expression de l'affinité

En explicitant les potentiels chimiques des différents constituants du système, l'affinité chimique s'écrit :

$$A = -\Delta_r G = -\sum v_j \mu_j = -\sum v_j (\mu_j^\circ + RT \ln a_j) \\ = -\sum v_j \mu_j^\circ - RT \sum \ln a_j^{v_j} = -\sum v_j \mu_j^\circ - RT \ln \left[\prod a_j^{v_j} \right]$$

1. $-\sum v_j \mu_j^\circ$ est la valeur de l'affinité quand tous les constituants sont dans leur état standard (activité 1) : c'est l'affinité chimique standard A° , opposée de l'enthalpie libre standard de réaction.
2. Le produit $(\prod a_j^{v_j})$ des activités de tous les constituants C_j à la puissance le coefficient stœchiométrique algébrique v_j , caractérise l'état du système à l'instant considéré, il est appelé **quotient de réaction** ou **quotient réactionnel**, il est noté **Q** (ou parfois **Π**). Q s'écrit aussi (d'où le nom de quotient):

$$Q = \frac{\prod_{\text{produits}} a_k^{\beta_k}}{\prod_{\text{réactifs}} a_i^{\alpha_i}}$$

Finalement, l'affinité s'écrit :

$$A = A^\circ - RT \ln Q \text{ avec } A^\circ = -\sum v_j \mu_j^\circ = -\Delta_r G^\circ \text{ affinité chimique standard et } Q = \prod a_j^{v_j} \text{ quotient de réaction.}$$

□ **Rappel**

Pour un gaz parfait $a_j = P_j / P^\circ$ où $P_j = (n_j / n) P = x_j P$, $n = \sum n_j$ nombre totale de moles gazeuses et $P = \sum P_j$ pression totale.

1. Pour une phase condensée seule ou le solvant d'une solution idéale, $a_j = 1$.
2. Pour tout soluté d'une solution idéale, $a_j = c_j / c^\circ$.

□ **Exercice d'application**

Soit la réaction $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. On donne $A^\circ = -\Delta_r G^\circ = -46,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Soit le système constitué de 1 mole de N_2 , 3 de H_2 et 2 de NH_3 à $T=700\text{K}$, sous $P=10\text{bar}$. Le système est-il à l'équilibre? Sinon, quel est le sens de l'évolution?

□ **Corrigé**

Calculons le quotient de réaction de ce système puis son affinité chimique pour la réaction étudiée.

$$Q = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3 a_{N_2}} = \frac{P_{NH_3}^2 P^{\circ 2}}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} = \frac{n_{NH_3}^2 n_{tot} P^{\circ 2}}{n_{H_2}^3 n_{N_2} P^2} = \frac{2^2 6^6}{3^3 1} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 = \frac{16}{3} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 = 0.0533$$

$A = A^\circ - RT \ln Q = -29,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \neq 0$: le système n'est pas à l'équilibre. $A < 0$: l'évolution se fait dans le sens inverse \leftarrow .

- Mêmes questions pour le système constitué de 1 mole de N_2 , 3 de H_2 à $T=700\text{K}$, sous $P=10\text{bar}$.

Puisqu'il n'y a pas de NH_3 , l'activité de NH_3 est nulle et par suite le quotient de réaction est nul : $Q=0$, et l'affinité chimique tend vers $+\infty$, elle est positive : le système n'est pas à l'équilibre, il y a réaction dans le sens direct \rightarrow .

- Mêmes questions pour le système constitué de 3 moles de H_2 et 1 de NH_3 .

Le quotient réactionnel tend vers $+\infty$, l'affinité chimique vers $-\infty$, elle est négative : le système n'est pas à l'équilibre, il y a réaction dans le sens \leftarrow .

- Quelle relation doit vérifier les nombres de moles, P et T, pour que le système soit à l'équilibre?

L'affinité chimique doit être nulle : $A=A^\circ - RT \ln Q = 0$.

$$Q = \exp\left(\frac{A^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) : \left(\frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}} P^{0.2}}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2} P^2}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Par exemple, si les quantités initiales sont 1 mole de N_2 , 3 de H_2 et 2 de NH_3 , pour que le système soit à l'équilibre à $T=700\text{K}$, la pression totale doit être $P=128\text{bars}$.

V.2. Constante d'équilibre et la loi d'action des masses

La constante d'équilibre d'une réaction à la température T, $K^\circ(T)$, est la valeur du quotient de réaction lorsque l'équilibre chimique est réalisé. A T donnée, elle a une valeur numérique qui caractérise la réaction étudiée et qui est indépendante des conditions initiales. Elle ne dépend que de la température. C'est une grandeur positive sans dimension. La constante d'équilibre de $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ à la température T (K) est:

$$K^\circ(T) = Q_{\text{eq}} = \prod a_{j,\text{eq}}^{v_j}$$

Remarque: les coefficients v_j étant algébriques, une constante d'équilibre se rapporte à une réaction dont le sens est bien précis : la réaction dans le sens \rightarrow . La constante d'équilibre de la réaction inverse, $(-\mathcal{R})$, sera l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction (\mathcal{R}) .

D'après le second principe, nous avons vu qu'à l'équilibre, l'affinité chimique du système pour la réaction étudiée est nulle : $0 = A_{\text{eq}} = A^\circ - RT \ln Q_{\text{eq}}$. On déduit, puisque $K^\circ = Q_{\text{eq}}$: $K^\circ = \exp(A^\circ/RT) = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$, soit (loi d'action des masses):

$$K^\circ = \prod a_{j,\text{eq}}^{v_j} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Commentons les cas particuliers suivants :

- La réaction étudiée et la température sont telles que $\Delta_r G^\circ < 0$ et $|\Delta_r G^\circ| \gg RT$: alors $K^\circ \gg 1$: l'équilibre est fortement déplacé vers la droite; les activités des produits sont grandes devant celles des réactifs; la réaction (dans le sens direct bien sûr) est quasi-totale (ou encore quantitative, ou exergonique) (exemple : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$: $K^\circ = 10^{14}$).
- La réaction étudiée et la température sont telles que $\Delta_r G^\circ \gg RT > 0$: alors $K^\circ \ll 1$: l'équilibre est fortement déplacé vers la gauche; la réaction (dans le sens direct) est thermodynamiquement défavorisée (on dit endergonique); les activités des produits

formés, à l'équilibre, sont très faibles (mais non strictement nulles si l'équilibre est réalisé). (exemple: autoprotolyse de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$: $K^\circ = 10^{-14}$).

- La réaction étudiée et la température sont telles que $\Delta_r G^\circ = 0$: alors $K^\circ = 1$. La température en question est appelée température d'inversion de la réaction. Pour cette température, la constante d'équilibre vaut 1. Cette situation est intermédiaire entre les deux cas limites précédents.

Il n'existe pas toujours de température d'inversion. D'après la relation $T_i = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$: pour que la température d'inversion d'une réaction existe, il faut que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ soit du même signe. La température d'inversion T_i d'une réaction : définie par $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$ ou encore $K^\circ(T_i) = 1$.

V.3. Critère d'évolution spontanée (de relaxation) d'un système

La définition de la constante d'équilibre permet de formuler différemment le second principe et ses conséquences, donc le critère d'évolution spontanée portant sur le signe de l'affinité chimique A (de façon équivalente bien sûr). Pour chercher le sens d'évolution spontanée, on compare le quotient de réaction Q à la constante d'équilibre K° (au lieu d'examiner le signe de l'affinité chimique).

Soit un système fermé susceptible d'évoluer, T étant fixée. D'après la définition de K° , on a :

$$A = A^\circ - RT \ln Q = RT \ln K^\circ - RT \ln Q = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \ln \frac{Q_{\text{éq}}}{Q}$$

1. Si $Q = K^\circ$, alors $A = 0$: le système est en équilibre chimique, il n'y a pas d'évolution.
2. Si $Q \neq K^\circ$, alors $A \neq 0$: le système est hors d'équilibre, les constituants réagissent entre eux : 2 possibilités:
 - $Q < K^\circ$ ($\Leftrightarrow A > 0$) : la réaction a lieu dans le sens direct \rightarrow .
 - $Q > K^\circ$ ($\Leftrightarrow A < 0$) : il y a réaction dans le sens inverse \leftarrow .

V.4. Variation de la constante d'équilibre avec la température (relation de Van't Hoff)

La constante d'équilibre d'une réaction ne dépend que de la température. Pour préciser cette dépendance, calculons, en utilisant la relation de Gibbs Helmolz, la dérivée par rapport à la température de $(\ln K^\circ)$:

$$\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

La relation de Van't Hoff est:

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

En remarquant que K° et $\ln K^\circ$ ont le même sens de variation avec T , on déduit:

1. si $\Delta_r H^\circ > 0$ (réaction endothermique dans le sens \rightarrow 1), la constante d'équilibre augmente avec la température.
2. si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction exothermique dans le sens \leftarrow 2), la constante d'équilibre diminue avec la température.
3. si $\Delta_r H^\circ = 0$ (réaction athermique), la température n'a pas d'effet sur la constante d'équilibre.

❑ Remarque

L'intégration de la relation de Van't Hoff entre deux températures T_1 et T_2 donne :

$$\ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

Lorsque sur l'intervalle de température $[T_1, T_2]$, l'enthalpie standard de réaction peut être considérée comme constante, on peut écrire :

$$\ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Cette dernière relation est très utile, soit pour calculer une constante d'équilibre à une température T_2 , $K^\circ(T_2)$, connaissant la constante à une température T_1 , $K^\circ(T_1)$, et l'enthalpie standard de réaction, soit pour calculer l'enthalpie standard de réaction connaissant la constante d'équilibre à deux températures différentes.

Pour comprendre l'effet de la pression sur l'état d'équilibre, il faut étudier l'évolution des quantités de matière des composés à l'état gazeux.

- ❑ Si la quantité de composés gazeux diminue, une augmentation de pression favorise le sens direct 1 ;
- ❑ Si la quantité de composés gazeux augmente, une augmentation de la pression favorise le sens 2.
- ❑ Si la quantité de composés gazeux n'évolue pas, la pression ne modifiera pas l'état d'équilibre.

Nous constatons qu'une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du volume, soit dans le sens d'une diminution de la quantité de composés à l'état gazeux.

L'introduction d'un constituant actif, donc participant à l'équilibre chimique, dans le milieu déplace l'équilibre dans le sens de la consommation du composé ajouté.

❑ Exercice d'application 1

Les molécules comportant une liaison C-H sur le carbone voisin d'un groupe carbonyle donnent lieu à l'équilibre suivant :



Dans le cas de la propanone, l'enthalpie libre molaire standard relative à cette réaction en phase aqueuse est $\Delta_r G^\circ = 40,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer la constante d'équilibre et le pourcentage de forme énol présente à l'équilibre, à 25°C .

On donne constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

❑ **Corrigé**

À l'équilibre, la variation d'enthalpie libre ΔG est nulle, soit :

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ = 0 \text{ avec } K^\circ = \prod_i a_{i,\text{éq}}^{v_i}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

Donc :

$$K^\circ = \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{-RT}\right) = \exp\left(-\frac{40.5 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 7.96 \times 10^{-8}$$

Puisque $K^\circ = [\text{énol}]/[\text{céto}]$, nous en déduisons que le pourcentage de forme énol n'est que de l'ordre de $8 \cdot 10^{-6} \%$, ce qui est bien évidemment négligeable.

❑ **Exercice d'application 2**

La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :



- Calculer la variance pour un système à l'équilibre contenant BaO_2 , BaO et O_2 ; Commenter le résultat obtenu.
- Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique K° de l'équilibre chimique écrit ci-dessus.

Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression en dioxygène à l'équilibre dans un système contenant BaO_2 , BaO et O_2 :

T (°C)	727	794	835	927
P (bar)	0,166	0,497	0,945	1,245

Dans un récipient indilatable, vide d'air, d'un volume de 2,40 l on introduit 8,45 g de $\text{BaO}_2(\text{s})$. La température est portée à 727 °C. Les gaz sont supposés parfaits. On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de $\text{BaO}_2(\text{s})$ et de $\text{BaO}(\text{s})$, en mol, quand le système est en équilibre ?

Au système précédent, on ajoute du dioxygène gazeux.

- Se produit-il une réaction ? si oui, laquelle ?
- Même question si l'on introduit de l'oxyde de baryum BaO en petite quantité.
- La réaction est-elle endo ou exothermique ? Justifier.

g. Que peut-on dire de l'évolution de l'équilibre si la pression dans le récipient est maintenue inférieure à la pression d'équilibre ? Quelle est la variance dans ces conditions ?

h. Mêmes questions si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre.

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Oxygène : 16 Baryum : 137

□ Corrigé

a. Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation :

$$V = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 3$;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 3$, deux phases solides et une seule phase gazeuse.

La variance vaut donc $V = 1$.

La connaissance d'un seul paramètre intensif, la température, permet donc de définir le système.

b. L'équilibre chimique étudié permet de trouver l'expression de la constante associée (puisque le seul composé gazeux est le dioxygène): $K^\circ = P_{\text{O}_2} = P$.

c. L'énoncé indique que le récipient dans lequel se déroule la réaction est porté à une température T égale à 727°C . À cette température, la pression totale P est de $0,166$ bar, ce qui correspond également à la pression partielle en dioxygène p_{O_2} .

En appliquant la loi des gaz parfaits, nous pouvons déterminer la quantité de dioxygène correspondant, soit :

$$PV = n_{\text{O}_2}RT \Rightarrow n_{\text{O}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,166 \cdot 10^5 \times 2,40 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 1000} = 4,79 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

À l'équilibre, la quantité de dioxygène formée est égale à la moitié de la quantité de BaO formé, soit : $n_{\text{BaO}} = 2n_{\text{O}_2} = 9,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Pour BaO₂, nous calculons d'abord la quantité initiale introduite dans le récipient :

$$n_{\text{BaO}_2} = \frac{m_{\text{BaO}_2}}{M_{\text{BaO}_2}} = \frac{8,45}{169} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le tableau d'avancement nous permet d'exprimer la quantité de BaO₂ à l'équilibre.

	2 BaO ₂	=	2BaO	+	O
EI	$5,00 \cdot 10^{-2}$		0		0
Eq	$5,00 \cdot 10^{-2} - 2\xi_f$		$2\xi_f = 9,58 \cdot 10^{-3}$		$\xi_f = 4,79 \cdot 10^{-3}$

Nous en déduisons la quantité de BaO₂ à l'équilibre :

$$n_{\text{BaO}_2} = 5,00 \cdot 10^{-2} - 9,58 \cdot 10^{-3} = 4,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

- d. Donnons l'expression de l'affinité A du système : $A = RT \ln K^\circ / Q = RT \ln K^\circ / P_{O_2}$.

Suite à l'introduction de dioxygène gazeux, la pression va augmenter, donc le facteur $\ln(K^\circ / P_{O_2})$ va diminuer.

Le critère d'évolution du système est donc que $dA \cdot d\xi < 0$, donc que $d\xi < 0$. L'équilibre est donc déplacé dans le sens 2, c'est-à-dire vers la production de BaO_2 .

- e. L'expression de la constante d'équilibre K° ne faisant pas intervenir BaO , ce dernier étant à l'état solide, nous en déduisons que l'ajout de ce composé ne modifie pas l'état d'équilibre.
- f. Nous savons que la constante d'équilibre K° est liée à la température par la loi de Van't Hoff :

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

L'ensemble des différentes expériences menées, dont les résultats sont consignés dans le tableau fourni avec l'énoncé, indique qu'une élévation de la température entraîne une élévation de la pression totale P , donc de la pression partielle en dioxygène.

D'après l'expression de la constante d'équilibre K° , nous observons que toute augmentation de la pression partielle en dioxygène entraîne une augmentation de la constante K° , donc le facteur $\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} > 0$.

La variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ est donc positive, la réaction est donc endothermique.

- g. Si la pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre, le système évoluera constamment vers la production de dioxygène. La réaction devient alors totale dans le sens 1.

Nous obtenons le même résultat en utilisant l'évolution de l'affinité A :

$$A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \ln \frac{P_{O_2(\text{éq})}}{P_{O_2}}$$

Puisque $P_{O_2} < P_{O_2(\text{éq})}$, alors $RT \ln \frac{P_{O_2(\text{éq})}}{P_{O_2}} > 0$. L'affinité A est donc positive et le système évolue dans le sens 1.

Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation: $V = C + 2 - w = (n - k - r) + 2 - \varphi$

- Nombre de constituants $n = 2$, car BaO_2 a entièrement réagi ;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 0$, puisque la réaction est totale ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 2$, une phase solide et une phase gazeuse.

La variance vaut donc $V = 2$.

- h. Nous répondons à cette question de la même manière que précédemment. Si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre, le système évoluera constamment vers la consommation du dioxygène. La réaction devient alors totale dans le sens 2.

En utilisant la variance V , nous obtenons que $P_{O_2} > P_{O_2(\text{éq})}$, alors $RT \ln \frac{P_{O_2(\text{éq})}}{P_{O_2}} < 0$.

L'affinité A est donc négative et le système évolue dans le sens 2.

Calcul de la variance : $V = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$.

- Nombre de constituants $n = 2$, BaO_2 et le dioxygène en excès ;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 0$, puisque la réaction est totale ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 2$, une phase solide et une phase gazeuse.

La variance vaut donc ici encore $V = 2$.

V.5. Equilibres de phase associée à une réaction chimique

L'enthalpie libre (G) est une fonction indispensable pour l'étude des réactions chimiques ; elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évolue.

□ Exemple 2

On s'intéresse à la réaction de décomposition de l'hydroxyde d'aluminium :



○ On donne

$$\Delta_f G^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -236,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ \text{Al(OH)}_3(\text{s}) = -1128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = -1583 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

L'affinité standard de cette réaction se calcule à partir des variations d'enthalpie libre molaire standard des produits et des réactifs de la réaction, soit :

$$\begin{aligned} A^\circ &= 2\Delta_f G^\circ_{\text{Al(OH)}_3} - \Delta_f G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3\Delta_f G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= (2 \times -1128) - (-1583) - (3 \times -236,6) \\ &= 36,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La valeur de l'affinité standard étant positive, nous en déduisons que l'équilibre est déplacé dans le sens 1, c'est-à-dire vers la décomposition de l'hydroxyde d'aluminium. Ce composé est donc instable.

Le signe de A permet de prévoir l'évolution ultérieure du système :

- ✓ si $A > 0$, le système suit une relaxation (retour à l'équilibre) par évolution dans le sens 1 ou \rightarrow : la quantité de produits augmente (sauf si un des réactifs est en quantité limitante);
- ✓ si $A < 0$, le système suit une relaxation (retour à l'équilibre) par évolution dans le sens 2 ou \leftarrow : la quantité de réactifs augmente (sauf si un des produits est en quantité limitante);
- ✓ enfin, si $A = 0$, le système est resté à l'équilibre (au moins au premier ordre); cet équilibre est indifférent à la modification qu'on lui a imposé.

□ Exercice d'application

L'ammoniac est synthétisé industriellement à partir de dihydrogène H_2 et de diazote N_2 , selon la réaction en phase gazeuse : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$.

a. Calculer la variance de cet équilibre. Commenter le résultat.

On donne l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction pour la transformation précédente, exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\Delta_r G^\circ(T) = -91,88 + 0,198T$.

- b. Quelles sont les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, supposées indépendantes de la température? Justifier qualitativement le signe de $\Delta_r S^\circ$.
- c. Expliquer par un raisonnement qualitatif l'influence d'une élévation isobare de la température sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.
- d. Donner l'expression de l'affinité chimique A de la réaction précédente, pour un système contenant du dihydrogène, du diazote et de l'ammoniac à température ambiante T , en fonction de $\Delta_r G^\circ(T)$, de la pression totale P et de la quantité de matière de chacun des constituants.
- e. Utiliser cette expression pour prévoir l'influence d'une augmentation isotherme de pression sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.

□ Corrigé

- a. Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation :

$$v = C + 2 - \phi = (n - k - r) + 2 - \phi$$

- Nombre de constituants $n = 3$;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\phi = 1$ puisqu'il n'y a qu'une seule phase gazeuse.

La variance vaut donc $V = 3$.

La connaissance de trois paramètres intensifs permet donc de définir le système.

- b. L'expression de la variation d'enthalpie libre standard est de la forme : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. Il nous suffit de rapprocher cette expression de celle donnée dans l'énoncé pour obtenir la variation d'enthalpie standard et celle d'entropie standard :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -91,88 + 0,198T$$

$$\Delta_r H^\circ = -91,88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -0,198T$$

La variation d'entropie standard est négative, ce qui signifie qu'il y a eu diminution du désordre. En effet, nous remarquons que la synthèse de l'ammoniac fait passer le nombre de moles de gaz de 4 à 2, ce qui entraîne une diminution de l'entropie S .

- c. Le signe négatif de la variation d'enthalpie H nous indique que la synthèse de l'ammoniac est exothermique. D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de la température va déplacer l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire ici dans le sens 2. Le rendement de la synthèse de l'ammoniac va donc diminuer.

- d. Écrivons la relation donnant l'affinité chimique A en fonction du coefficient de la réaction Q : $A = A^\circ - RT \ln Q = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln Q$

D'après l'équation bilan de la synthèse de l'ammoniac, nous pouvons donner l'expression de Q : $Q = (P_{\text{NH}_3})^2 / P_{\text{N}_2}(P_{\text{H}_2})^3$.

Exprimons maintenant les différentes pressions partielles en fonction de la pression totale P du mélange et des quantités de matière n : $P/n_{\text{tot}} = P_{\text{NH}_3}/n_{\text{NH}_3} = P_{\text{N}_2}/n_{\text{N}_2} = P_{\text{H}_2}/n_{\text{H}_2}$
avec $n_{\text{tot}} = n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}$

Nous pouvons donc remplacer les pressions partielles dans l'expression de Q en faisant apparaître la pression totale P et les quantités de matière des différentes espèces chimiques :

$$Q = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{\frac{P^2 n_{NH_3}^2}{n_{tot}^2}}{\frac{P n_{N_2}}{n_{tot}} \frac{P^3 n_{H_2}^3}{n_{tot}^3}} = \frac{P^2 n_{NH_3}^2}{n_{tot}^2} \frac{n_{tot}^4}{P^4 n_{N_2} n_{H_2}^3} = \frac{1}{P^2} \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} n_{tot}^2$$

Nous obtenons donc l'expression de l'affinité A en fonction des différentes grandeurs demandées dans l'énoncé :

$$A = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln Q = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln(1/P^2) (n_{NH_3}^2/n_{N_2} n_{H_2}^3) n_{tot}^2$$

e. L'expression précédemment obtenue peut légèrement être modifiée en :

$$A = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln \frac{1}{P^2} \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} n_{tot}^2$$

$$A = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} n_{tot}^2 + 2RT \ln P$$

Nous observons donc que si P augmente, le facteur $\ln P$ augmente également. L'affinité A va donc augmenter, ce qui aura pour conséquence de déplacer l'équilibre dans le sens 1, donc d'augmenter le rendement de la synthèse en ammoniac.

Références Bibliographiques

- [1] Paul-Louis Fabre, Thermodynamique et cinétique chimique, Ed. Marketing S.A., Paris, 1998.
- [2] A. Mhanni, Thermodynamique chimique "Cours et exercices corrigés", Ed. Office des Publications Universitaires, 02-2015.
- [3] Pierre Perrot, Thermodynamique chimique, Ed. Dunod, Paris, 1998.
- [4] N. Boulekras, Thermodynamique, Ed. Office des Publications Universitaires, 09-2013.
- [5] Simon Beaumont, Tous les exercices de chimie PC, Ed. Dunod, Paris, 2008.
- [6] C. LHUILLIER, J. ROUS, Introduction à la thermodynamique, Ed. Dunod, Paris 1998.
- [7] C. CHAUSSIN, G. HILLY, J. BARRALIS, Chaleur et thermodynamique, Ed. Dunod, 92 Paris 326-1999.
- [8] J. Schwartzentruher, Professeur à l'école des mines d'Albi, Les base de la thermodynamique: les principes fondamentaux et leurs applications directes, 2.3.7. , avril 2015.
- Site: http://nte.mines-albi.fr/ThermoBase/co/ThermoBase_web.html.
- [9] F. Rimbert et Kevin Huynen, Base de la thermodynamique, Ecole nationale d'ingénieurs de Metz, 1.9, décembre 2015.
- Site:
http://agora.enim.fr/hk/2A_Thermodynamique/2A_Thermodynamique_web.publi/web/co/2A_Thermodynamique_web.html.
- [10] Christophe COQUELET, Dominique RICHON, Propriétés thermodynamiques-Détermination pour les mélanges, Editions T.I. BE 8 031, 10 - 2007.
- [11] E. Darmois. La thermodynamique des solutions. J. Phys. Radium, 4 (7).129-142, 1943.
- [12] Bruno Fosset , Jean-Bernard Baudin, Chimie TOUT-EN-UN • PSI-PSI*"Cours et exercices corrigés", ed. Dunod, Paris, 2008
- [13] Jean-Noël Foussard, Edmond Julien, Stéphane Mathé, Hubert Debellefontaine, Cours et exercices corrigés: Les bases de la thermodynamique, 3e édition, Dunod, Paris,2005, 2010, 2015.
- [14] Pascal RICHET, Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Ed. Belin 2503-01, France, 2000.