



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Université Amar Thelidji- Laghouat**

**FACULTE : TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS**

# **Cours et exercices résolus en Thermodynamique des équilibres**

**Ce cours de Thermodynamique est destiné aux étudiants  
de 3<sup>ème</sup> Année licence Génie des procédés**

**Réalisé par :**

**Enseignant : TOUNSI Aissa**

**2020-2021**

**Objectifs de l'enseignement :**

Maîtriser l'application des trois principes de la thermodynamique ; Distinguer les différents états d'un gaz ; Prévoir le sens de l'évolution d'une réaction chimique.

**Connaissances préalables recommandées :**

Bases de la thermodynamique ; Equations différentielles.

**Contenu de la matière :****Chapitre 1 :**

Introduction (Rappels) : Systèmes thermodynamiques et transformations – Variables d'état ; Fonctions thermodynamiques : 1er, 2èmes et 3èmes principes ; Critères d'évolution d'un système ; potentiel chimique.

**Chapitre 2 :**

Thermodynamique des substances pures : Changement de phase ; Les gaz réels : fugacité et coefficient de fugacité ; Equations d'état et détente des gaz (Joule – Gay Lussac et Joule – Thomson) ; Propriétés thermodynamiques des phases condensées.

**Chapitre 3 :**

Les équilibres physiques : Equilibres de phases ; Relations générales d'équilibre : Clapeyron et Clausius–Clapeyron ; Les équilibres liquide – vapeur, solide – vapeur et solide – liquide ; Equilibres d'un mélange binaire et applications.

**Chapitre 4 :**

Les équilibres chimiques : La réaction chimique ; affinité chimique - Systèmes monotherme - monobare et monotherme – monochore ; La thermochimie : Chaleur de réaction et lois de Hess et de Kirchhoff ; Loi d'action de masse ; Déplacement de l'équilibre.

# Table de matière

---

# Table de matière

## Chapitre I : Introduction (Rappels)

|   |    |
|---|----|
| I.1. Introduction   | 01 |
| I.2. Systèmes thermodynamiques  | 01 |
| I.3. Les transformations  | 02 |
| I.4. Etat d'un système  | 02 |
| I.4.1. Les variables d'état   | 02 |
| I.4.1.1. Grandeurs intensives   | 03 |
| I.4.1.2. Grandeurs extensives   | 03 |
| I.4.2. Fonctions d'état   | 03 |
| I.4.2.1. Propriétés caractéristiques d'une fonction d'état            | 03 |
| I.5. Les principes de la thermodynamique                              | 04 |
| I.5.1. Principe zéro (équilibre thermique)                            | 04 |
| I.5.2. Premier principe de la thermodynamique                         | 04 |
| I.5.2.1. Expression du travail  | 04 |
| I.5.2.2. La chaleur   | 05 |
| I.5.2.3. Transformations particulières                                | 05 |
| I.5.3. Deuxième principe de la thermodynamique (principe d'évolution) | 06 |
| I.5.3.1. Signification physique de l'entropie                         | 07 |
| I.5.3.2. Critères d'évolution d'un système                            | 07 |
| I.5.3.3. Application du deuxième principe aux gaz parfaits            | 07 |
| I.5.4. Troisième principe de la thermodynamique : principe de Nernst  | 08 |
| I.6. Variations des fonctions thermodynamiques avec T, P et V         | 08 |
| I.6.1. Energie interne  | 08 |
| I.6.2. Enthalpie  | 08 |
| I.6.3. Energie libre  | 08 |
| I.6.4. Enthalpie libre  | 09 |
| I.7. Potentiel chimique ( $\mu_i$ )                                   | 10 |
| I.7.1. Relation de Gibbs-Duhem appliquée au potentiel chimique        | 10 |
| I.7.2. Influence de T et P sur le potentiel chimique                  | 11 |

## Chapitre II : Thermodynamique des substances pures

|   |    |
|---|----|
| II.1. Thermodynamiques des substances pures                 | 12 |
| II.2. Changement de phase                                   | 12 |
| II.2.1. Règle des phases                                    | 12 |
| II.2.1.1. Règle des phases (règles de Gibbs)                | 13 |
| II.2.1.2. Classification des équilibres d'après la variance | 13 |
| II.2.2. Les états du corps pur                              | 13 |
| II.2.2.1. Diagramme de phase d'une substance pure           | 13 |

|   |    |
|---|----|
| II.2.2.2. Diagramme de phases du carbone                      | 15 |
| II.2.2.3. Diagramme de phases du Fer                          | 16 |
| II.3. Les gaz réels   | 17 |
| II.3.1. Fugacité et coefficient de fugacité                   | 20 |
| II.3.2. Variation du potentiel chimique avec la pression      | 20 |
| II.4. Équations d'état  | 21 |
| II.5. Détente des gaz (Joule – Gay Lussac et Joule – Thomson) | 21 |
| II.5.1. Détente de Joule – Gay Lussac                         | 21 |
| II.5.2. Détente de Joule – Thomson (ou de Joule-Kelvin)       | 22 |
| II.6. Propriétés thermodynamiques des phases condensées       | 23 |

### **Chapitre III : Les équilibres physiques**

|   |    |
|---|----|
| III.1. Les équilibres physiques   | 25 |
| III.1.1. Equilibre de phase   | 25 |
| III.2. Relations générales d'équilibre  | 25 |
| III.2.1. L'équation de Clapeyron  | 25 |
| III.2.2. Equation de Clausius-Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur             | 26 |
| III.2.3. Changement de phase solide-vapeur (sublimation)                            | 27 |
| III.2.4. Changement de phase solide-liquide (fusion)                                | 27 |
| III.2.5. Changement de phases allotropiques   | 27 |
| III.3. Equilibres d'un mélange binaire et applications                              | 27 |
| III.3.1. Diagramme d'équilibre isobare liquide-vapeur d'un mélange binaire          | 28 |
| III.3.1.1. Cas des liquides miscibles en toute proportion                           | 28 |
| III.3.1.1.1. Diagramme isobare d'un mélange idéal                                   | 28 |
| III.3.1.1.2. Diagrammes binaires non idéaux (équilibre azéotrope)                   | 31 |
| III.3.1.2. Cas des liquides non miscibles   | 32 |
| III.3.2. Equilibre de phase liquide-solide  | 34 |
| III.3.2.1. Diagramme de phases avec miscibilité totale à l'état solide              | 35 |
| III.3.2.2. Diagramme de phases à point eutectique non miscible à l'état solide      | 37 |
| III.3.2.3. Diagrammes à point eutectique avec miscibilité partielle à l'état solide | 39 |
| III.3.2.4. Diagrammes avec point péritectique                                       | 40 |
| III.3.3. Equilibre solide – vapeur  | 41 |

### **Chapitre IV : Les équilibres chimiques**

|  |    |
|--|----|
| IV. Les équilibres des réactions chimiques               | 43 |
| IV.1. La réaction chimique                               | 43 |
| IV.2. Affinité chimique ( $A$ )                          | 43 |
| IV.3. La thermochimie                                    | 44 |
| IV.3.1. Chaleur de réaction                              | 44 |
| IV.3.2. Détermination théorique des chaleurs de réaction | 45 |
| IV.3.2.1. Loi de Hess                                    | 45 |
| IV.3.2.2. La loi de Kirchoff                             | 46 |

|   |    |
|---|----|
| IV.4. Loi d'action de masse (loi de Guldberg et Waag)               | 48 |
| IV.4.1. Facteurs influençant le déplacement d'un équilibre chimique | 51 |

### **Séries d'exercices avec corrections**

|                      |    |
|----------------------|----|
| Série d'exercice N°1 | 53 |
| Série d'exercice N°2 | 58 |
| Série d'exercice N°3 | 61 |
| Série d'exercice N°4 | 66 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| <b>Références bibliographiques</b> | 71 |
|------------------------------------|----|

|                |    |
|----------------|----|
| <b>Annexes</b> | 72 |
|----------------|----|

# Chapitre I

---

## Introduction (Rappels)

**I.1. Introduction :**

La thermodynamique chimique est la science qui étudie les propriétés énergétiques des systèmes simples, binaires et complexe (corps simples, des mélanges et des solutions...).

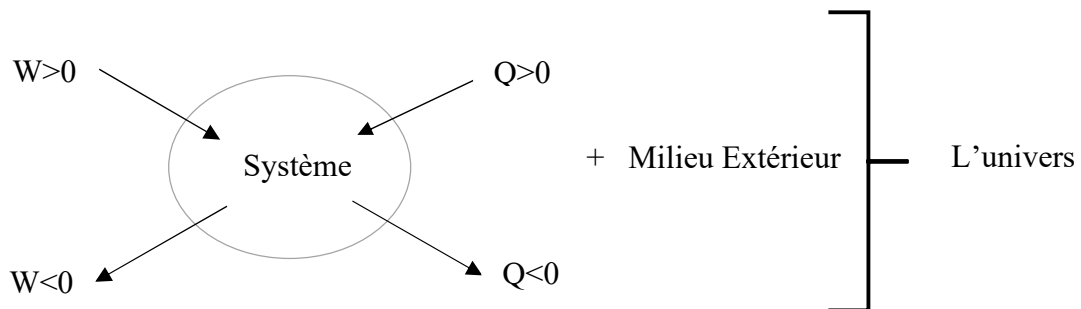
Elle se propose d'évaluer les échanges d'énergie et de matière entre le milieu extérieur et les systèmes.

La thermodynamique de l'équilibre repose essentiellement sur le premier principe de la thermodynamique (conservation de l'énergie) et le deuxième principe de la thermodynamique qui traite de l'évolution des systèmes.

**I.2. Systèmes thermodynamiques :**

Un ensemble de corps limité par une surface à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur.

L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'univers.



**Figure I.1. Système et Milieu extérieur**

**- Convention de signe :**

Par convention et pour préciser le sens de l'échange :

- L'énergie ou la matière reçue (gagnée) par le système est comptée positivement +
- L'énergie ou la matière fournie (perdue ; cédée) par le système est comptée négativement -
- $Q > 0$  : la chaleur pénètre dans le système (processus endothermique)
- $Q < 0$  : le système cède de la chaleur au milieu extérieur (processus exothermique)
- $W > 0$  : le système reçoit un travail (système récepteur)
- $W < 0$  : le système fournit un travail (système moteur)

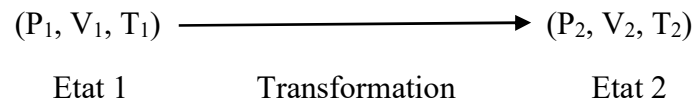
Il existe différents types de systèmes thermodynamiques :

- **Système ouvert** peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur  
exp : Un feu de bois.
- **Système fermé** peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur  
exp : Piles électriques.

- **Système isolé** ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur  
exp : Calorimètre.
- **Système adiabatique** ne peut pas échanger d'énergie avec le milieu extérieur.

### I.3. Les transformations :

Si un système à l'état (1) au temps  $t_1$  passe à l'état (2) au temps  $t_2$ , on dit qu'il subit une transformation.



Les transformations étudiées en thermodynamique font intervenir, le plus souvent, des échanges d'énergie thermique  $Q$  et d'énergie mécanique  $W$ .

Les transformations peuvent être classées en deux catégories : transformation réversible ou transformation irréversible.

- Transformations **réversibles** ou (idéale, imaginaire, lente...) : une transformation théorique, constituée d'une suite continue d'état d'équilibre (ce sont les transformations infiniment lentes d'une succession d'états d'équilibres). C'est donc une transformation réalisable dans les deux sens.
- Transformations **irréversibles** ((naturelle, réelle, spontanée, rapide...) : ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre. Sont des transformations pour lesquelles le passage du système de l'état initial à l'état final se fait en une (ou plusieurs) étape(s), mais sans retour à l'état initial.

Il existe des transformations : isotherme, monotherme, isobare, isochore, adiabatique ou cyclique.

- **Isotherme** : elle s'effectue à Température constante ( $T=\text{cte}$ ).
- **Monotherme** : la température du milieu extérieur est constante durant la transformation. La température peut varier pendant la transformation ( $T_{\text{initiale}} = T_{\text{finale}}$ ).
- **Isobare** : elle s'effectue à Pression constante ( $P=\text{cte}$ ).
- **Isochore** : elle s'effectue à Volume constant ( $V=\text{cte}$ ).
- **Adiabatique** : le système n'échange pas de la chaleur avec le milieu extérieur ( $Q=0$ ).
- **Cyclique** : suite de transformations telles que l'état final est identique à l'état initial.

### I.4. Etat d'un système :

Une transformation correspond au passage d'un système d'un état dit « initial » vers un autre état dit « final ». L'état d'un système est décrit à un instant donné par un ensemble de variables macroscopiques appelées « variables d'état ».

**I.4.1. Les variables d'état :**

Sont des grandeurs d'état indépendantes, suffisantes pour décrire parfaitement l'état d'un système. L'état d'un système est défini par un nombre minimal de paramètres appelés variables d'état. Exemple : la température, la pression, le volume, la masse, la concentration, la masse volumique, le nombre de mole, la pression partielle...

**I.4.1.1. Grandeurs intensives :**

Elles sont indépendantes de la quantité de la matière du système. Ces variables sont non additives.

Exemple : la pression, la température, la fraction molaire, la masse volumique, etc.

Les grandeurs intensives s'obtiennent en divisant deux grandeurs extensives l'une par l'autre.

Exemples : La masse volumique  $\rho = \frac{m}{V}$ , Le volume molaire  $\frac{V}{n}$ , ...

**I.4.1.2. Grandeurs extensives :**

Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Ce sont des variables additives.

Exemple : la quantité de matière, le volume, la masse, Fonctions d'états : U, H, G, F, ... etc.

**I.4.2. Fonctions d'état :**

Les fonctions d'état décrivent le système et permettent de prévoir son état d'évolution lorsqu'il passe de l'état initial (EI) vers l'état final (EF).

Elles s'expriment en fonction des variables d'état (T, P, V, ...).

**I.4.2.1. Propriétés caractéristiques d'une fonction d'état :**

- La fonction d'état est une fonction extensive.
- La variable dZ de la fonction d'état Z est une différentielle totale exacte (D.T.E).
- Z ne dépend que l'EI et de l'EF et non du chemin suivi :  $\Delta Z = Z_F - Z_I$  quel que soit le chemin suivi : 1 ou 2 ou 3 ou ...

**- Différentielle totale exacte d'une fonction :** de point de vue mathématique

Soit une fonction d'état F(x, y) des variables x et y. La variation infinitésimale dF de cette fonction au cours d'une transformation est une différentielle totale exacte :

Si l'on considère provisoirement y comme une constante, F peut être dérivée par rapport à x :

on obtient alors la dérivée partielle de F par rapport à x, notée :  $(\frac{\partial F}{\partial x})_y$

De même, en fixant x et en dérivant f par rapport à y, on obtient la dérivée partielle de f par rapport à y, notée:  $(\frac{\partial F}{\partial y})_x$

$$dF(x, y) = (\frac{\partial F}{\partial x})_y dx + (\frac{\partial F}{\partial y})_x dy = a dx + b dy$$

L'égalité des dérivées secondes croisées permet de reconnaître les D.T.E.

La condition d'exactitude d'une différentielle totale s'écrit :

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x\right)_y$$

## **I.5. Les principes de la thermodynamique :**

### **I.5.1. Principe zéro (équilibre thermique) :**

Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux.

### **I.5.2. Premier principe de la thermodynamique :**

Principe de conservation de l'énergie (n'explique pas le sens de transformation).

L'énergie interne est une fonction d'état (c'est une fonction extensive), sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation c'est-à-dire cette variation ne dépend que de l'état initial (EI) et de l'état final (EF).

La somme algébrique du travail (W) et de la chaleur (Q) échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ( $\Delta U$ ) de son énergie interne ( $\Delta U = W + Q$ ).

$$\Delta U_{\text{système}} = U_{\text{EF}} - U_{\text{EI}} = Q_{\text{échangée}} + W_{\text{échangé}}$$

Pour indiquer le caractère de fonction d'état de U nous écrivons, pour une variation infinitésimale :

$$dU_{\text{système}} = \delta Q_{\text{échangée}} + \delta W_{\text{échangé}}$$

$dU$  est une fonction différentielle totale exacte.

$\delta Q$  et  $\delta W$  ne sont pas des fonction différentielles totales exactes.

Le travail W et le transfert de chaleur Q ne sont pas des fonctions d'état (leur valeur dépend du chemin suivi lors de la transformation).

Pour un système isolé,  $\Delta U = 0$  : l'énergie interne est constante.

#### **I.5.2.1. Expression du travail :**

Le travail W peut avoir plusieurs formes et être un travail mécanique, électrique, ou autre. Un travail qui existe fréquemment en chimie est le travail des forces de pression. Son expression est la suivante :

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

Où  $P_{\text{ext}}$  est la pression imposée par le milieu extérieur.

Dans le cas d'un système constamment en équilibre mécanique avec le milieu extérieur, Il y a égalité de la pression extérieure avec la pression du système ( $P = P_{\text{ext}}$ ). On peut donc souvent écrire :

$$\delta W = -P dV$$

### **I.5.2.2. La chaleur :**

On peut définir deux types de chaleurs distinctes :

#### **a. Chaleur sensible :**

Elle est liée à une variation de température du système à la suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement de ce dernier. Elle est proportionnelle à la quantité de la matière (masse ou nombre de moles) et à la différence de température.

Pour une transformation infinitésimale :  $\delta Q = n C dT$  ou  $\delta Q = m C dT$

C : La capacité calorifique massique (ou molaire) de la matière exprimée respectivement en [J/Kg.K] ou [J/mol.K]. Elle peut être à pression constante ( $C_p$ ) ou à volume constant ( $C_v$ ).

#### **b. Chaleur latente :**

La quantité de chaleur latente est la chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante. Elle est proportionnelle à la quantité de matière (masse ou nombre de moles) et la valeur de la chaleur latente liée à ce changement d'état physique.

$Q = mL$  ou  $Q = nL$  pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques.

### **I.5.2.3. Transformations particulières :**

- Dans le cas d'un système subissant une transformation isochore ( $dV = 0$ ), le travail des forces de pression est nul ( $\delta W = -P_{\text{ext}} dV = 0$ ).

On a donc :

$$dU = \delta Q_v = C_v dT$$

Où  $C_v$  est la capacité calorifique à volume constant, définie notamment par :

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{Première loi de Joule}$$

La 1<sup>ère</sup> loi de Joule : L'énergie interne  $U$  d'un gaz parfait ne dépend que de sa température  $T$ .

- La plupart des transformations sont effectuées à pression constante isobare ( $dP = 0$ ) et le plus souvent sous la pression atmosphérique.

Une nouvelle fonction d'état, l'**enthalpie (H)**, est définie pour représenter la quantité de chaleur échangée à pression constante : définie par  $H = U + PV$

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = \delta Q & (dP = 0) \\ &= dU + PdV = \delta Q \end{aligned}$$

Au final, on a donc :

$$dH = \delta Q_P = C_P dT$$

Où  $C_P$  est la capacité calorifique à pression constante, définie notamment par :

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{Deuxième loi de Joule}$$

La 2<sup>ème</sup> loi de Joule : L'enthalpie  $H$  d'un gaz parfait ne dépend que de sa température  $T$ .  
L'enthalpie, est une fonction d'état (c'est une fonction extensive).

### - Transformation cyclique

Au cours d'une transformation cyclique, le système revient à l'état initial.

$$\Delta U = U_A - U_A = 0$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = (Q_1 + W_1) + (Q_2 + W_2) = 0 \Rightarrow (Q_1 + W_1) = - (Q_2 + W_2)$$

### - Transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique, un système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu extérieur ( $\delta Q = 0$ ) :

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \Delta w \\ \Rightarrow dU &= \delta W = -P_{\text{ext}} dV \end{aligned}$$

Rappelons qu'une transformation adiabatique réversible obéit aux lois de Laplace :

$$\begin{cases} PV^\gamma = \text{cte} \\ TV^{\gamma-1} = \text{cte} \\ P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte} \end{cases} \quad \text{avec : } \gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad (\gamma \text{ est dite la constante adiabatique)}$$

### Relation entre $C_p$ et $C_v$ : (relation de MAYER)

Sachant que :  $dH = dU + d(PV)$

Et :  $PV = nRT$

Donc on aura :  $dH = dU + d(nRT) \Leftrightarrow dH = dU + nR dT$

D'après les lois de Joule :  $dU = nC_V dT$  et  $dH = nC_P dT$

$$\Rightarrow nC_P dT = nC_V dT + nR dT$$

$$\Rightarrow C_P = C_V + R \Leftrightarrow C_P - C_V = R$$

### I.5.3. Deuxième principe de la thermodynamique (principe d'évolution) :

Le deuxième principe de la thermodynamique traduit l'effet du facteur de désordre pour une transformation spontanée. Ce principe affirme que tout système est caractérisé par une fonction d'état extensive appelée **entropie** et notée  $S$ .

$S$  est une D.T.E :  $\int_i^f dS = \Delta S$

Lors d'une transformation infinitésimale la variation d'entropie  $dS_{\text{systeme}}$  est la somme de l'entropie irréversible (créée)  $\delta S_{\text{créée}}$  dans le système et l'entropie échangée  $\delta S_{\text{échangée}}$  entre ce système et le milieu extérieur :

$$dS_{\text{systeme}} = \delta S_{\text{créée}} + \delta S_{\text{échangée}}$$

$$\delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q_{\text{échangée}}}{T}$$

Avec :  $dS_{\text{échangée}}$  : la quantité élémentaire de chaleur échangée  $\delta Q_{\text{échangée}}$  par le système à la température  $T$ .

### **I.5.3.1. Signification physique de l'entropie :**

L'entropie  $S$  mesure le désordre d'un système : plus le désordre d'un système augmente plus l'entropie croît. 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.

### **I.5.3.2. Critères d'évolution d'un système :**

Le deuxième principe de la thermodynamique définit un critère de spontanéité pour une transformation quelconque.

Le terme de création interne d'entropie est toujours positif ou nulle.

$\delta S_{\text{créée}}$ : entropie créée dans le système, il est toujours positive pour une transformation spontanée irréversible et nulle pour une transformation réversible.

$$\delta S_{\text{créée}}^{\text{irréversible}} > 0 \quad \text{Pour une transformation réelle irréversible (spontanée).}$$

$$\delta S_{\text{créée}}^{\text{réversible}} = 0 \quad \text{Pour une transformation réversible (le système reste en équilibre).}$$

- Pour une transformation réversible :

$$dS_{\text{systeme}} - \delta S_{\text{échangée}} = \delta S_{\text{créée}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad dS_{\text{systeme}} = \delta S_{\text{échangée}}$$

- Pour une transformation irréversible :

$$dS_{\text{systeme}} - \delta S_{\text{échangée}} = \delta S_{\text{créée}} > 0 \quad \Leftrightarrow \quad dS_{\text{systeme}} > \delta S_{\text{échangée}}$$

- Dans le cas d'un système isolé (il n'est pas d'échange la matière et l'énergie avec le milieu extérieur) ou adiabatique (le système n'échange pas de la chaleur  $Q$  avec le milieu extérieur) :

$$\delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q_{\text{échangée}}}{T} = 0$$

### **I.5.3.3. Application du deuxième principe aux gaz parfaits :**

D'après le premier principe :  $dU = \delta Q + \delta W$  (1)

D'après le deuxième principe :  $dS = \frac{\delta Q}{T} \Leftrightarrow \delta Q = TdS$  (2)

On remplace (2) dans (1) on obtient :

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS + \delta W \Leftrightarrow TdS = dU - \delta W \\
 \Leftrightarrow dS &= \frac{dU}{T} - \frac{\delta W}{T} \Leftrightarrow dS = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{PdV}{T} \quad \text{avec} \quad P = \frac{nRT}{V} \\
 \Leftrightarrow dS &= nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Leftrightarrow \Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}
 \end{aligned}$$

**a. Transformation isochore :**

$$\begin{aligned}
 dU &= \delta Q + \delta W \quad \delta W = 0 \\
 nC_V dT &= TdS \Leftrightarrow dS = nC_V \frac{dT}{T} \Leftrightarrow \Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}
 \end{aligned}$$

**b. Transformation isobare :**

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad dS = nC_P \frac{dT}{T} \Leftrightarrow \Delta S = nC_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

**c. Transformation isotherme :**

$$\begin{aligned}
 dU &= \delta Q + \delta W \quad dU = 0 \\
 dS &= \frac{PdV}{T} = nR \frac{dV}{V} \Leftrightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}
 \end{aligned}$$

**d. Transformation adiabatique :**

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \delta Q = 0 \Leftrightarrow \Delta S = 0$$

**I.5.4. Troisième principe de la thermodynamique : principe de Nernst**

L'entropie de tout corps parfaitement cristallisé est nulle à la température absolue (0 °K) soit :

$$S(0^\circ\text{K}, \text{corps pur}) = 0$$

C'est-à-dire il n'y a aucune agitation thermique à cette température.

**I.6. Variations des fonctions thermodynamiques avec T, P et V pour un système fermé de composition constante :****I.6.1. Energie interne :**

La variation infinitésimale de la fonction d'état de l'énergie interne dU s'écrit en fonction de l'entropie S et le volume V :  $dU(S, V) = TdS - PdV$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

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

**I.6.2. Enthalpie :** On définit par :  $H = U + PV$ 

La variation infinitésimale de la fonction d'état de l'enthalpie dH s'écrit en fonction de l'entropie S et la pression P :  $dH(S, P) = TdS + VdP$

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

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

**I.6.3. Energie libre :** On définit par :  $F = U - TS$

La variation infinitésimale de la fonction d'état de l'énergie libre dF (énergie libre de Helmholtz) s'écrit en fonction de la température T et la volume V :

$$dF(T, V) = -SdT - PdV$$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

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

**I.6.4. Enthalpie libre :** On définit par :  $G = H - TS$

La variation infinitésimale de la fonction d'état de l'enthalpie libre dG (énergie de Gibbs) s'écrit en fonction de la température T et la pression P :  $dG(T, P) = -SdT + VdP$

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

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

**Tableau I.1. Variations des fonctions dU, dH, dF et dG en fonctions des variables d'état T, V et P**

| Fonction | Variables               | Relations  |
|----------|-------------------------|--|
| dU(S, V) | $dU(S, V) = TdS - PdV$  | $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$  |
| dH(S, P) | $dH(S, P) = TdS + VdP$  | $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$ et $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$   |
| dF(T, V) | $dF(T, V) = -SdT - PdV$ | $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ et $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ |
| dG(T, P) | $dG(T, P) = -SdT + VdP$ | $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$  |

- **Variations de G**

La relation de Gibbs-Helmholtz donne la variation de l'enthalpie libre avec la température :

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

La variation de G avec la pression s'obtient directement à partir de l'expression de la différentielle de G :

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

**Conclusion :**

La fonction de Gibbs ou enthalpie libre est aussi appelée en thermodynamique le potentiel chimique  $\mu$ . L'enthalpie libre  $\Delta G$  est plus utilisée que l'énergie libre  $\Delta F$  et son signe permet de savoir le sens de déroulement d'une réaction chimique ou d'une transformation physique :

- Si  $\Delta F < 0$  (ou si  $\Delta G < 0$ ) le système évolue spontanément.
- Si  $\Delta F = 0$  (ou si  $\Delta G = 0$ ) le système est à l'équilibre.
- Si  $\Delta F > 0$  (ou si  $\Delta G > 0$ ) la transformation est impossible.

**Remarque :**

Il est plus facile de fixer la pression  $P$  et la température  $T$  d'un système que l'entropie  $S$  et le volume  $V$ , donc le calcul à partir de l'enthalpie  $G$  est plus utilisé.

**I.7. Potentiel chimique ( $\mu_i$ ) :**

Le potentiel chimique  $\mu_i$  du constituant  $i$  dans un mélange est la dérivée partielle de l'enthalpie libre  $G$  par rapport au nombre de moles  $n_i$  de ce constituant, à température  $T$ , pression  $P$  et quantité de matière de constituant  $j$  différent de  $i$  constantes.

**Principe :** La tendance des systèmes constitués de corps purs à  $T$  et  $P$  constantes, est de se déplacer vers des enthalpies libres décroissantes ou des potentiels chimiques décroissants :  $G \downarrow$  ou  $\mu_i \downarrow$  ( $= G_m \downarrow$ ).

Le potentiel chimique est une grandeur molaire partielle, une grandeur intensive qui s'exprime en J/mol. La relation qui sera constamment utilisée est :

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

Donc à  $T$  et  $P$  cts, si  $\mu_{\text{vap}} < \mu_{\text{liq}}$  alors le liquide s'évapore.

si  $\mu_{\text{sol}} < \mu_{\text{liq}}$  alors le liquide se solidifie.

Nous pouvons également exprimer la relation entre le potentiel chimique et l'enthalpie libre sous la forme :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad \text{Relation connue sous le nom d'identité d'Euler.}$$

Tout changement d'un système entraîne une diminution de l'enthalpie libre qui joue le rôle d'un potentiel thermodynamique. Si un système contient plus qu'un constituant dans sa phase, il sera décrit par  $P$ ,  $V$ ,  $T$  et  $n_i$  moles de constituant  $i$ .

Donc :  $G = f(P, T, n_i)$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

Les dérivées partielles  $\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i}$  et  $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i}$  étant respectivement égales à  $V$  et  $-S$ , il vient :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \dots (1)$$

**I.7.1. Relation de Gibbs-Duhem appliquée au potentiel chimique :**

On sait que l'enthalpie libre (G) peut s'écrire sous la forme :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_i \mu_i$$

La variation d'enthalpie libre totale dG d'un système peut être obtenue par différentiation de l'enthalpie libre G :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

En comparant avec l'équation (1)

On trouve 
$$\sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\Leftrightarrow \sum_i n_i d\mu_i = VdP - SdT \Leftrightarrow SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

C'est la relation de **Gibbs-Duhem**. Elle relie la variation des potentiels chimiques aux variations correspondantes de T et P.

Cette relation permet de déterminer le potentiel chimique d'une espèce dans un mélange, en remarquant que, à pression et température constantes (dP=0 et dT=0), elle devient :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad x_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (\text{Fraction molaire})$$

Donc : 
$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i$$

**I.7.2. Influence de T et P sur le potentiel chimique :**

-Influence de P : 
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = V_{m,i}$$

-Influence de T : 
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -S_{m,i} \quad , \quad \left(\frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\frac{H_{m,i}}{T^2}$$

# Chapitre II

---

## Thermodynamique des substances pures

### II.1. Thermodynamiques des substances pures :

C'est une substance homogène avec une composition chimique stable.

Elle peut être une mixture de phases avec une même composition chimique.

**Exemple :** L'eau liquide, un mélange eau/glace ou eau/vapeur sont des substances pures.

Toutes les substances pures peuvent, dans certain domaine de températures et de pressions, se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse. Une substance solide peut se présenter sous diverses variétés allotropiques qui constituent autant de phases distinctes (exemple étain blanc et étain gris, le carbone et le diamant).

### II.2. Changement de phase :

On appelle changement d'état (ou transition de phase ou changement de phase) une transformation où tout le système ou une partie du système passe d'une phase à une autre.

Les changements de phase d'un corps purs les plus courants sont :

- la sublimation (solide  $\rightarrow$  vapeur) ;
- la fusion (solide  $\rightarrow$  liquide) ;
- la vaporisation (liquide  $\rightarrow$  vapeur).

Pour les corps purs les plus simples, les phases ainsi que les différentes transitions sont représentées sur le schéma suivant :

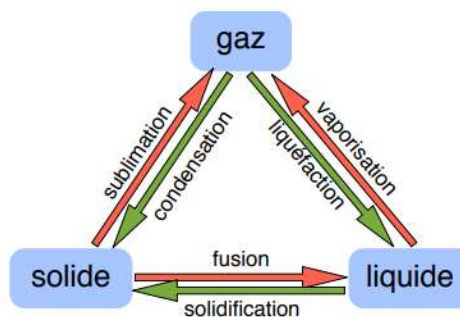


Figure II.1. Les états de la matière et les changements d'état

#### II.2.1. Règle des phases :

On appelle variance d'un système, notée  $v$  (ou le nombre de degrés de liberté du système) est le nombre maximal de variables intensives indépendantes nécessaire et suffisant pour déterminer l'équilibre du système. Elle est toujours positive ou nulle, pour avoir un sens physique.

Dans le cas le plus général, les paramètres intensifs nécessaires à la description du système sont:

- la température  $T$  ;
- la pression totale  $P$  ;

– Les fractions molaires  $x_A = \frac{n_A}{n_A+n_B}$  et  $x_B = \frac{n_B}{n_B+n_A}$  pour chaque phase homogène dans laquelle se trouvent  $n_A$  mole de A et  $n_B$  mole de B (on peut, dans certains cas, préférer travailler avec les masses  $m_A$  et  $m_B$  présentes dans la phase étudiée, les paramètres intensifs de composition de la phase sont alors les fractions massiques :  $w_A = \frac{m_A}{m_A+m_B}$  et  $w_B = \frac{m_B}{m_B+m_A}$ ).

### **II.2.1.1. Règle des phases (règles de Gibbs) :**

On admettra que la variance d'un système est donnée par la relation de Gibbs :  $v = C + 2 - \varphi$

Avec :

C : Nombre de corps purs en présence (constituants).

$\varphi$  : Nombre de phases en équilibre (au maximum égal à 3).

2 : Nombre de paramètres intensifs (la pression et température).

### **II.2.1.2. Classification des équilibres d'après la variance :**

#### **a. Équilibres invariants : $v = 0$**

Un seul constituant  $C = 1$ , sous 3 phases en équilibre (sol  $\rightleftharpoons$  liq  $\rightleftharpoons$  vap), domaine triphasé :  $\varphi = 3$ .

C'est le cas de la coexistence des trois phases en équilibre (liquide-solide-gaz) pour un corps pur. C'est le point triple : température et pression sont fixées.

#### **b. Équilibres uni-variants : $v = 1$ (monovariant)**

Un seul constituant ( $C = 1$ ), sous 2 phases en équilibre (sol  $\rightleftharpoons$  liq ou sol  $\rightleftharpoons$  vap ou liq  $\rightleftharpoons$  vap), domaine biphasé :  $\varphi = 2$ .

Une seule variable, la pression ou la température suffisent à faire déplacer l'équilibre.

#### **c. Équilibres di-variants : $v = 2$ (bivariant)**

Un seul constituant ( $C = 1$ ), sous une phase en équilibre (sol ou liq ou vap), le système est monophasé  $\varphi = 1$ .

La connaissance de deux variables intensives (P et T par exemple) caractérise totalement l'état du système.

### **Remarque :**

Si on travaille à pression atmosphérique c'est-à-dire ( $P = \text{cte}$ ), alors :  $v = C + 1 - \varphi$

## **II.2.2. Les états du corps pur**

### **II.2.2.1. Diagramme de phase d'une substance pure :**

Il correspond aux courbes de fusion (équilibre solide  $\rightleftharpoons$  liquide), de vaporisation (équilibre liquide  $\rightleftharpoons$  vapeur) et de sublimation (équilibre solide  $\rightleftharpoons$  vapeur) dans un diagramme comportant en abscisse la température T et en ordonnée la pression P.

- Lorsqu'une seule phase est présente : la pression et la température peuvent varier de façon indépendante, ce qui donne naissance à tout un domaine (P, T) pour la phase étudiée.
- Lorsque deux phases coexistent : la pression est fonction de la température (et vice versa). On a donc une courbe P(T) ou T(P) pour le changement d'état. Sur la courbe d'équilibre correspondante, les potentiels chimiques de l'espèce dans les deux phases sont égaux.
- Lorsque trois phases coexistent : la pression et la température sont parfaitement déterminées : c'est le point triple T. En ce point, le potentiel chimique du corps pur est le même dans les trois phases.

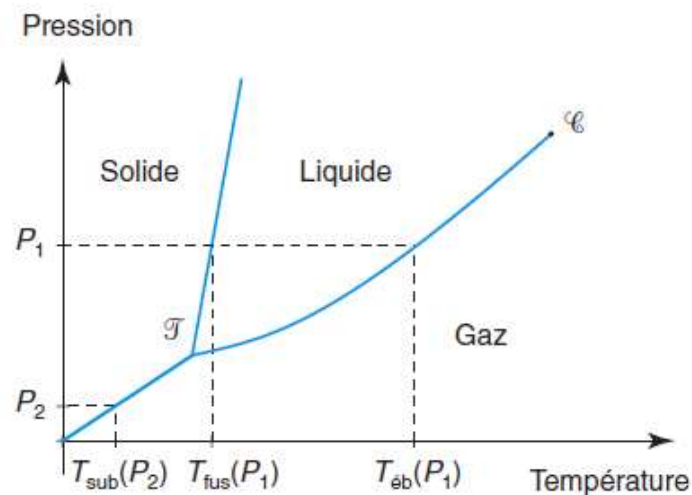


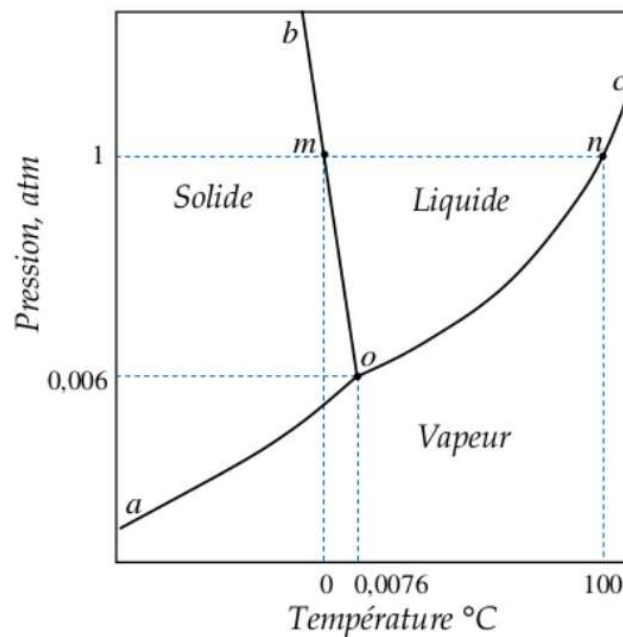
Figure II.2. Diagramme de phase d'une substance pure

Le point  $\mathcal{C}$  correspond au **point critique**. Au-delà de ce point, liquide et vapeur deviennent indiscernables (état fluide supercritique).

On repère, en fonction de la pression, les températures de fusion et de vaporisation (si la pression est supérieure à celle du point triple), et la température de sublimation (si la pression est inférieure à celle du point triple).

Remarques à propos de ce diagramme :

- Équilibre solide-liquide : dans le cas général, la pente de la courbe d'équilibre dans le diagramme (P, T) est positive, ce qui est représenté sur le diagramme. Une exception notable est l'eau ; dans ce cas, la pente est négative (le volume molaire diminue lors de la fusion). Dans tous les cas de figure, cette courbe est quasi verticale puisque la pression a peu d'influence sur l'équilibre en phase condensée.
- Équilibre solide-gaz : pour certains systèmes comme le dioxyde de carbone ou le diiode, la pression du point triple est supérieure à 1 bar. Dans ces conditions, on passe directement, sous la pression atmosphérique, de l'état solide à l'état gaz.
- Équilibre liquide-gaz : l'expression de la courbe  $P = f(T)$  n'est autre que l'expression de la pression de vapeur saturante en fonction de la température. La pression de vapeur saturante  $P^*$  est la pression (partielle) qui règne au-dessus d'un liquide pur lorsqu'il se trouve en équilibre avec sa vapeur.

**- Diagramme de phases de l'eau : (P, T)****Figure II.3. Diagramme d'équilibre de l'eau**

Pour un système à un composant, on a les trois cas suivants :

- 1- Si  $\varphi = 1 \Rightarrow v = 2$  : le système est monophasé (aob, aoc et boc sont respectivement les régions du solide, de la vapeur et du liquide).
- 2- Si  $\varphi = 2 \Rightarrow v = 1$  : le système est biphasé (ob, oa et oc sont respectivement les courbes des états d'équilibre :  $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$ ,  $\text{sol} \rightleftharpoons \text{vap}$  et  $\text{liq} \rightleftharpoons \text{vap}$ ).
- 3- Si  $\varphi = 3 \Rightarrow v = 0$  : le système est triphasé (au point o, appelé **point triple**, on a l'équilibre entre trois phases :  $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq} \rightleftharpoons \text{vap}$ ). Cet équilibre est obtenu pour une température et pression fixées (0.0076°C et 0.006atm pour l'eau).

Les points n et m représentent, respectivement le point d'ébullition et le point de congélation de l'eau liquide à  $P = 1 \text{ atm}$ .

Le point critique : au-delà de ce point, liquide et gaz ne sont plus distinguables et on parle alors de *fluide supercritique* (218 bar et 374 °C pour l'eau).

Une phase est thermodynamiquement stable dans un domaine de température où son potentiel chimique est inférieur à celui d'une autre phase.

**II.2.2.2. Diagramme de phases du carbone :**

Le diagramme de phases du carbone est représenté dans la figure suivante. Le carbone gazeux (vapeur de carbone) sous une pression de 1 atmosphère n'est stable qu'à une température supérieure à 4000°K. Pour obtenir le carbone liquide, il faut travailler vers 4500°K et 500atm.

Le diamant est stable vers 1000°K et 50000atm. Le graphite peut se transformer en diamant avec une vitesse non négligeable sous 200000atm et 4000°K. En utilisant le nickel comme catalyseur, on peut descendre jusqu'à 70000atm et 2300°K.

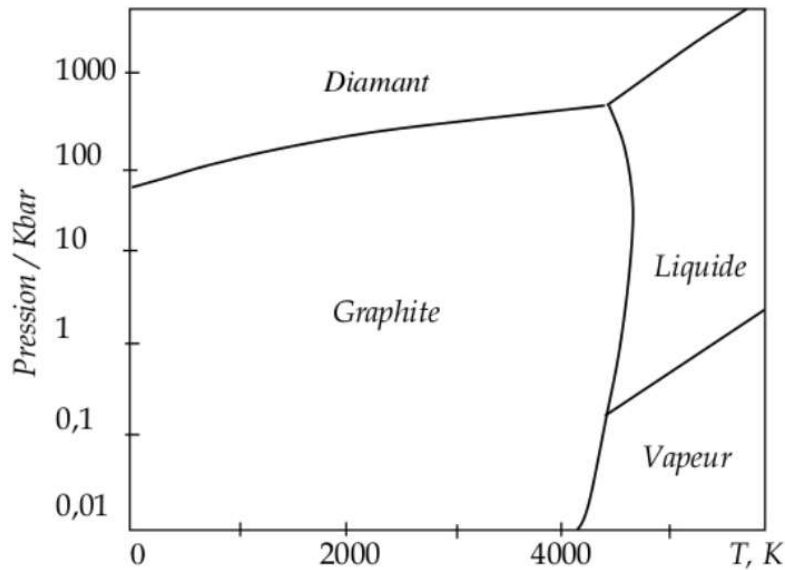


Figure II.4. Diagramme de phases du carbone

### II.2.2.3. Diagramme de phases du Fer :

Pour beaucoup de matériaux, la limite solide-liquide est quasi-horizontale, c'est-à-dire que le point de fusion dépend très peu de la pression. C'est le cas du fer où son diagramme est présenté dans la figure suivante. A l'état solide, on a trois phases différentes :  $Fe_\alpha$ ,  $Fe_\gamma$  et  $Fe_\delta$ . on a donc trois points triples ( $O_1$ ,  $O_2$  et  $O_3$ ).

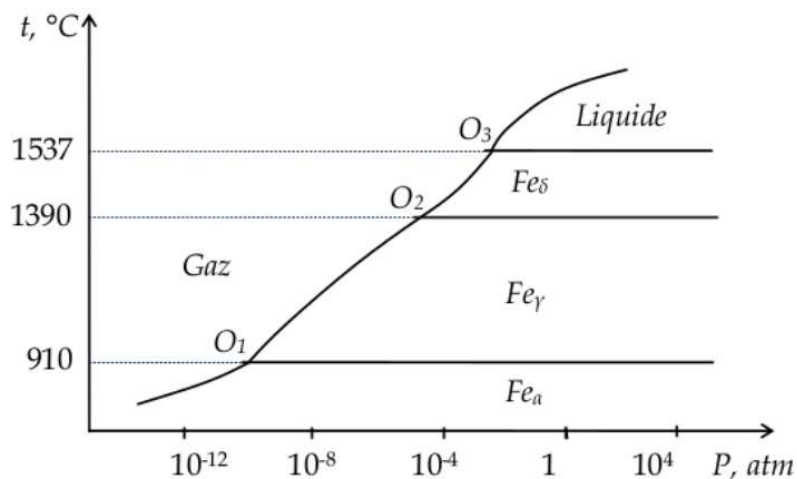


Figure II.5. Diagramme de phases du Fer

**II.3. Les gaz réels :**

Le gaz parfait est un gaz dans lequel les molécules sont sans interaction. Il correspond au cas limite où la densité moléculaire est faible, si bien que la distance moyenne entre molécules est grande ; les interactions entre molécules sont alors négligeables. L'équation d'état du gaz parfait a été déterminée expérimentalement au XVIIIème siècle sur l'air dans un domaine limité de pression et de température. Elle s'écrit :  $PV = nRT$ .

Les gaz parfaits ne peuvent pas être liquéfiés, car il n'y a pas d'interaction. Pour décrire les gaz réels, un modèle souvent utilisé est le gaz de **Van Der Waals** qui tient compte de la taille finie des molécules et des forces attractives entre les molécules, ces forces diminuant quand le volume molaire augmente.

Le modèle de **Van der Waals** tient compte des interactions et répulsions entre les molécules. L'équation d'état du gaz s'écrit sous la forme :

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

Avec : a et b sont des coefficients de Van Der Waals (a : le terme de cohésion et b : le covolume)

- Elles sont caractéristiques de chaque gaz.
- Elles sont indépendantes de la température.

Il faut introduire deux termes correctifs par rapport à l'équation d'état d'un gaz parfait.

$\frac{n^2 a}{V^2}$  : le terme correctif de pression (attraction entre les molécules).

nb : covolume ou volume réel des molécules gazeuses.

**Tableau II.1. Valeurs de la pression de cohésion (a) et du covolume (b) pour quelques gaz**

| Gaz :          | a (KPa.dm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> ) | b (dm <sup>3</sup> /mol) | Gaz :            | a (KPa.dm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> ) | b (dm <sup>3</sup> /mol) |
|----------------|--|--------------------------|------------------|--|--------------------------|
| He             | 3.45                                       | 0.0237                   | Cl <sub>2</sub>  | 657.4                                      | 0.0562                   |
| Ne             | 21.3                                       | 0.0171                   | Air              | 135.8                                      | 0.0364                   |
| Ar             | 136.3                                      | 0.0322                   | H <sub>2</sub> O | 557.29                                     | 0.031                    |
| H <sub>2</sub> | 24.7                                       | 0.0266                   | CO <sub>2</sub>  | 363.7                                      | 0.0427                   |
| N <sub>2</sub> | 140.8                                      | 0.0391                   | NH <sub>3</sub>  | 422.4                                      | 0.0371                   |
| O <sub>2</sub> | 137.8                                      | 0.0318                   | CH <sub>4</sub>  | 225  | 0.0428                   |

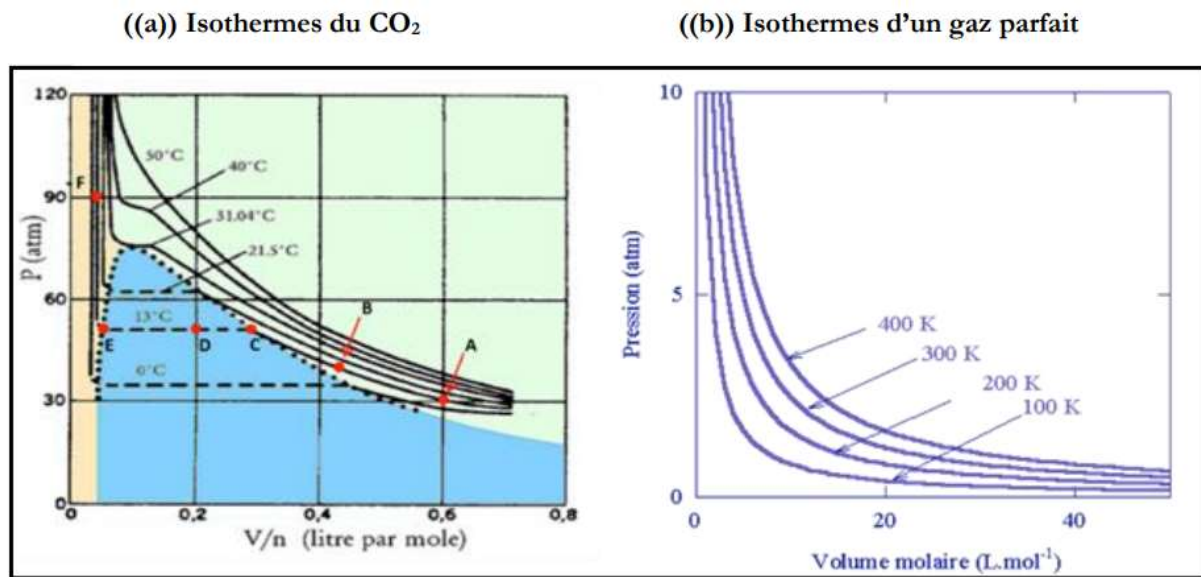
Les interactions moléculaires affectent les propriétés macroscopiques du gaz, en particulier l'équation d'état.

Par exemple, les isothermes d'un gaz réel sur un graphique de pression en fonction du volume ont des formes différentes comparativement à celles d'un gaz parfait, et ce, surtout pour des hautes pressions et des basses températures.

La figure ci-dessous montre quelques isothermes dans des graphes PV :

En (a) celles du CO<sub>2</sub> obtenues expérimentalement ; et en (b) celles d'un gaz parfait  $PV = nRT$ . On voit bien que les courbes se ressemblent quand la pression est basse et que la température

est élevée. Or, des différences sont constatées lorsque les températures sont inférieures à 50 °C et les pressions sont supérieures à 1 atm.



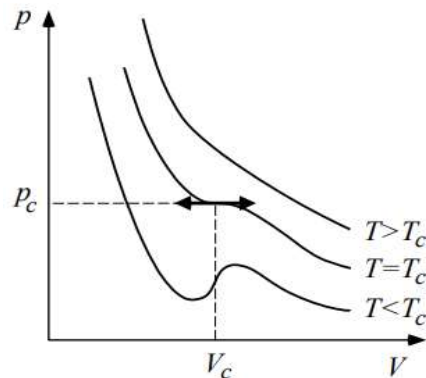
**Figure II.6. Réseaux d'isothermes dans des graphiques pressions en fonction des volumes molaires**

Suivons plus particulièrement le processus isotherme subit par 1 mole de  $\text{CO}_2$ . Soit l'isotherme 13 °C de la figure ((a)) :

- Au point A, la mole de  $\text{CO}_2$  contenue dans un cylindre à piston est à l'état gazeux occupant un volume de 0.6 L et ayant une pression de 30 atm.
- La diminution du volume à température constante du point A au point C provoque une augmentation de la pression.
- À partir de C, la diminution du volume n'entraîne plus aucune augmentation de la pression. La phase liquide est apparue dans le système et coexiste avec la phase gazeuse (la première goutte de  $\text{CO}_2$  liquide s'est formée en C).
- La proportion de liquide augmente avec la diminution de volume jusqu'à la disparition complète de la phase gazeuse au point E.
- La réduction du volume du point E au point F requiert une forte augmentation de la pression, le liquide étant pratiquement incompressible.
- Du point A au point C, les forces d'interactions entre les particules sont petites (énergie potentielle nulle) et le  $\text{CO}_2$  se comporte comme un gaz quasi-parfait.
- Entre C et E, les forces d'attractions sont dominantes.
- De E à F, les forces de répulsions rendent difficile la diminution du volume.

**Le point critique :**

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \text{Équation de Van Der Waals}$$



Calculons les coordonnées du point critique C ( $P_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$ ) en fonction de ( $a$ ,  $b$  et  $R$ ).

- l'équation caractéristique :  $P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$  .....(1)

- tangente horizontale en C  $\rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$

- point d'inflexion en C  $\rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$

D'où :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{nRT_c}{(V_c-nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V_c^3} = 0 \dots\dots\dots(2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2nRT_c}{(V_c-nb)^3} - \frac{6n^2 a}{V_c^4} = 0 \dots\dots\dots(3)$$

En C, on a :

$$(1) \Leftrightarrow \frac{nRT_c}{V_c-nb} - \frac{an^2}{V_c^2} - P_c = 0$$

$$(2) \Leftrightarrow -\frac{nRT_c}{(V_c-nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V_c^3} = 0$$

$$(3) \Leftrightarrow \frac{2nRT_c}{(V_c-nb)^3} - \frac{6n^2 a}{V_c^4} = 0$$

Et après la résolution de 3 dernières équations, on obtient :

$$V_c = 3nb \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

**Tableau II.2. Quelques valeurs du point critiques pour quelques gaz**

| Gaz : | Pc (atm) | Vc (m <sup>3</sup> /mol) | Tc (°K) | Gaz :           | Pc (atm) | Vc (m <sup>3</sup> /mol) | Tc (°K) |
|-------|----------|--------------------------|---------|-----------------|----------|--------------------------|---------|
| He    | 2.26     | 57.8                     | 5.21    | H <sub>2</sub>  | 12.8     | 65                       | 33.2    |
| Ne    | 26.9     | 41.7                     | 44.4    | O <sub>2</sub>  | 50.1     | 78                       | 154.8   |
| Ar    | 48       | 73.3                     | 150.7   | N <sub>2</sub>  | 33.5     | 90.1                     | 126.3   |
| Xe    | 58       | 119                      | 289.8   | Cl <sub>2</sub> | 76.1     | 124                      | 417.2   |

**II.3.1. Fugacité et coefficient de fugacité :**

La fugacité 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 à l'état de gaz parfait pur. La notion de fugacité est applicable à toutes les phases (gaz, liquide, solide), elle permet notamment le calcul des équilibres de phases.

L'écart à l'idéalité, par rapport au gaz parfait (G.P) peut être décrit en introduisant une nouvelle grandeur  $f$ , nommée la fugacité, fonction de la température  $T$ , de la pression  $P$  et de la composition.

**II.3.2. Variation du potentiel chimique avec la pression :**

Soit la transformation isotherme de  $n$  moles d'un gaz parfait à composition constante :



La variation de  $G$  avec la pression est :

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

Après intégration :

$$G(P, T, n) = G(P^0, T, n) + nRT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$\mu(P, T) = \mu(P^0, T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$\mu^0$  est le potentiel chimique standard du gaz, valeur de  $\mu$  pour une pression égale à la pression standard  $P^0$ . Ce potentiel chimique standard ne dépend que de la température  $T$ .

$$\mu(P, T) = \mu_T^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

Comme  $P^0 = 1 \text{ bar}$  :

$$\mu(P, T) = \mu_T^0 + RT \ln P$$

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, on a  $V_i = \frac{nRT}{P_i}$

Où  $P_i$  est la pression partielle du gaz.

On a donc :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$$

Dans le cas d'un gaz réel, la pression partielle est remplacée par la fugacité  $f_i$  :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{f_i}{P^0}\right)$$

Où  $f(T, p)$  est une fonction de la température et de la pression, appelée fugacité et 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. Nous avons donc :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

On introduit éventuellement le coefficient  $\gamma$ , sans dimension, appelé coefficient de fugacité ou coefficient d'activité défini par :

$$\gamma = \frac{f}{P} \quad \text{et} \quad \lim_{P \rightarrow 0} \gamma = 1 \quad (\text{pour un gaz parfait, } \gamma_i = 1).$$

**Remarque :** Tout gaz réel tend vers un gaz parfait quand sa pression tend vers 0 :

#### II.4. Équations d'état :

Une équation d'état d'un système à l'équilibre thermodynamique est une relation entre différents paramètres physiques (appelés variables d'état) qui déterminent son état. Il peut s'agir par exemple d'une relation entre sa température, sa pression et son volume.

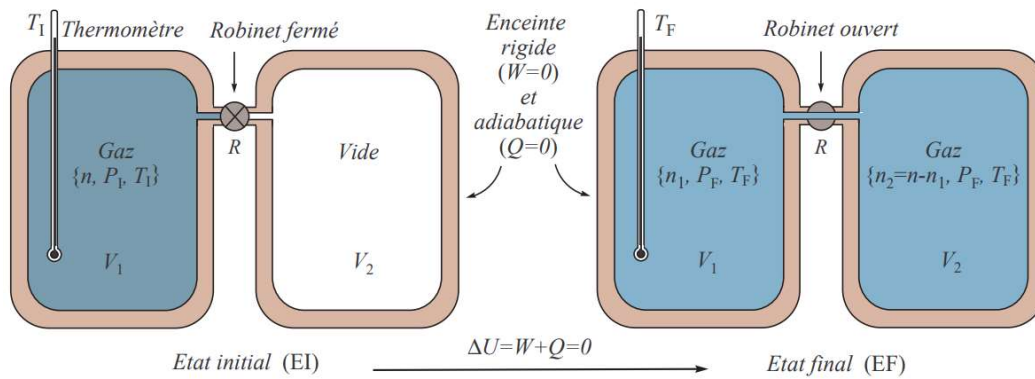
Exp : L'équation de Van Der Waals (les gaz réels)

#### II.5. Détente des gaz (Joule – Gay Lussac et Joule – Thomson) :

Les détente de Joule-Gay Lussac et Joule-Thomson de gaz sont des exemples de transformations irréversibles, qui ne peuvent pas être approximées par une transformation réversible.

##### II.5.1. Détente de Joule – Gay Lussac :

**Expérience :** On considère un système composé de deux compartiments de volumes  $V_1$  et  $V_2$  aux parois rigides (indéformable) et adiabatiques (calorifugées). Ils communiquent par un robinet initialement fermé. À l'instant initial, le compartiment de gauche contient  $n$  moles d'un gaz en équilibre à la température  $T_1$  et on fait le vide dans le compartiment de droite. On ouvre le robinet et le fluide se répartit dans les deux compartiments de manière irréversible jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.



**Figure II.7. Système fermé (gaz et vide)**

**Remarque :** On parle souvent de "détente dans le vide" car au moment où on ouvre le robinet, le gaz tend à occuper le compartiment de droite initialement vide.

- Le système étudié est l'ensemble formé par le gaz et le vide ; c'est un système fermé. Il subit une transformation isochore (parois fixes et rigides) et adiabatique (parois calorifugées).

Etat initial (I) : gaz parfait à  $T_I$ ,  $V_I$  et  $P_I$

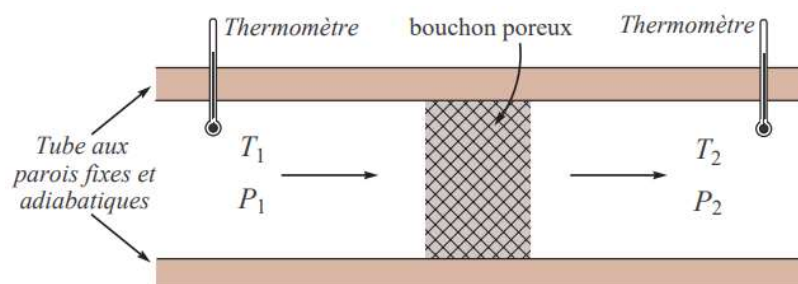
Etat Final (F) : gaz parfait à  $T_F$ ,  $P_F$  et  $V_F = V_I + V_2$

- Déterminons l'état final à l'aide du premier principe appliqué au système :  $\Delta U = W + Q$   
Transformation isochore ( $W = 0$ ) et Transformation adiabatique ( $Q = 0$ )  $\rightarrow \Delta U = 0$ .
- La détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz quelconque est une détente adiabatique, irréversible et isoénergétique : quel que soit le gaz :  $U(I) = U(F) \Leftrightarrow \Delta U = 0$ .

Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température, par suite  $T_F = T_I$ .

### II.5.2. Détente de Joule – Thomson (ou de Joule-Kelvin)

**Expérience :** La détente de Joule-Gay Lussac s'effectue dans le vide et il est, de ce fait, assez rapide. À l'opposé, dans l'expérience de Joule -Thomson, on force le gaz à s'écouler lentement le long d'un tuyau qui est obstrué en son milieu par un obstacle (bouchon poreux). Les parois du tuyau sont rigides et adiabatiques. La pression  $P_1$  en amont du tampon est plus forte que la pression  $P_2$  en aval, à cause des forces de frottement qui ralentissent l'écoulement. On fait l'hypothèse que l'écoulement est suffisamment lent pour que les pressions  $P_1$  et  $P_2$  ( $< P_1$ ) et les températures  $T_1$  et  $T_2$  soient uniformes de part et d'autre du bouchon. On suppose également que l'écoulement est stationnaire (Le fluide n'échange aucun travail avec l'extérieur. Les énergies cinétique et potentielle sont négligées).



**Figure II.8. Ecoulement à travers un milieu poreux d'un gaz parfait**

**Hypothèse :**

Paroi adiabatique  $Q = 0$  ;  $\Delta E_c \approx 0$  (on néglige la vitesse) ;  $\Delta E_p \approx 0$  (on néglige l'altitude).

On a:  $\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q = W$

Avec  $W = W_1 + W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$

Ce qui donne :  $U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$

$$\Leftrightarrow U_2 + P_2 V_2 = P_1 V_1 + U_1$$

$$\Leftrightarrow H_1 = H_2 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta H = 0$$

La détente de Joule-Thomson est isenthalpique (enthalpie constante). Un fluide suit la deuxième loi de Joule lorsqu'il ne subit aucune variation de température lors d'une détente de Joule-Thomson.

Si un gaz est parfait, il obéit à la première loi de Joule ( $U$  ne dépend que de  $T$ ) et à la seconde loi de Joule ( $H$  ne dépend que de  $T$ ). C'est à la base de nombreuses applications comme les détendeurs des bouteilles de gaz ou les détendeurs des réfrigérateurs et climatiseurs.

**II.6. Propriétés thermodynamiques des phases condensées :**

Une phase condensée désigne de la matière à l'état solide ou liquide.

Deux grandeurs physiques sont importantes :

- La compressibilité, qui indique de combien le système se déforme lorsqu'il est soumis à un changement de pression (la température étant gardée fixée).
- La dilatabilité, qui indique de combien le système se déforme lorsqu'il est soumis à un changement de température (la pression étant gardée fixée).

Pour avoir une idée des limites de l'hypothèse incompressible, on peut mesurer expérimentalement le changement de volume  $dV$  causé par une augmentation de pression de  $dP$ . On garde la température constante lors de cette expérience.

On peut alors obtenir **le coefficient de compressibilité isotherme**, que l'on définit ainsi :

$$X_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)$$

Le signe moins sert à avoir un coefficient positif, car on sent bien que si on augmente la pression ( $dp > 0$ ), alors le volume diminue ( $dV \leq 0$ ), et donc  $-\frac{dV}{dP} \geq 0$ .

En passant à la limite où  $dp \rightarrow 0$ , on obtient la définition suivante :

$$X_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} \quad \text{en } (bar^{-1}, pas^{-1})$$

Pour tester la validité de l'hypothèse indilatable, on peut mesurer expérimentalement le changement de volume  $dV$  causé par une augmentation de la température de  $dT$ . On garde la pression constante pendant cette expérience. On définit alors **le coefficient de dilatation isobare** :

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right) \quad \text{en } (K^{-1})$$

En passant à la limite où  $dT \rightarrow 0$ , on obtient la définition suivante :

$$\alpha_P = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n}$$

Rq :  $\alpha_P$  et  $X_T$  sont appelés des coefficients thermoélastiques.

# Chapitre III

---

## Les équilibres physiques

### III.1. Les équilibres physiques :

Un corps pur peut exister, au moins, sous trois formes : (solide ; liquide ; vapeur).

Il faut aussi mentionner l'existence de variétés allotropiques ou polymorphiques d'un même corps.

- Le carbone peut exister sous deux variétés allotropiques : le graphite et le diamant.

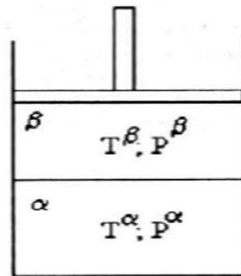
- Le soufre possède aussi deux variétés : le soufre rhomboédrique et le soufre monoclinique.

Sous des conditions de température et de pression, bien déterminées, le corps pur peut se trouver soit dans un état de système monophasé, soit dans un état de coexistence de plusieurs phases.

#### III.1.1. Equilibre de phase :

Soit un système composé de deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  en état d'équilibre. Les deux phases sont en équilibre, si les conditions suivantes sont satisfaites :

$$(T^\alpha = T^\beta = T ; \quad P^\alpha = P^\beta = P ; \quad G_m^\alpha = G_m^\beta).$$



Où  $T^\alpha$  ( $T^\beta$ ) ;  $P^\alpha$  ( $P^\beta$ ) ; et  $G_m^\alpha$  ( $G_m^\beta$ ) désignent respectivement la température, la pression et l'enthalpie libre molaire de la phase pur  $\alpha$  ( $\beta$ ).

Les deux premières égalités traduisent respectivement les équilibres thermique et dynamique. La troisième exprime l'équilibre chimique.

Comme chaque phase est caractérisé par une enthalpie libre molaire dépendant des variables  $P$  et  $T$  ; à l'équilibre on a :  $\Delta G = G_m^\beta - G_m^\alpha = 0$ .

### III.2. Relations générales d'équilibre :

#### III.2.1. L'équation de Clapeyron :

Considérons deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  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 :

$$\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P) \quad (\text{Deux phases coexistent en équilibre}) :$$

Si  $T$  et  $P$  varient de manière infinitésimale :  $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$

Pour chacune des phases, on peut écrire l'équation de Gibbs-Duhem avec la condition que les potentiels chimiques  $y$  sont égaux :

$$\begin{aligned} d\mu &= V_m dP - S_m dT \\ \mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P) &\Leftrightarrow V_m^\alpha dP - S_m^\alpha dT = V_m^\beta dP - S_m^\beta dT \\ &\Leftrightarrow (V_m^\beta - V_m^\alpha) dP = (S_m^\beta - S_m^\alpha) dT \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \quad \frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

C'est l'équation de **Clapeyron**.

Cette équation s'applique à tout changement d'état d'un corps pur (fusion, vaporisation, sublimation ou changement polymorphique).

### III.2.2. Equation de Clausius-Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur :

Lors du changement de phase liquide-vapeur, la variation d'entropie, à température et pression constantes, s'écrit :  $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T}$

Où  $\Delta H_{\text{vap}}$  est l'enthalpie molaire de vaporisation. Dans ce cas, l'équation devient alors :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \cdot \Delta V}$$

Où  $\Delta V = V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}}$ , est la variation du volume molaire lors du changement de phase, et T la température absolue.

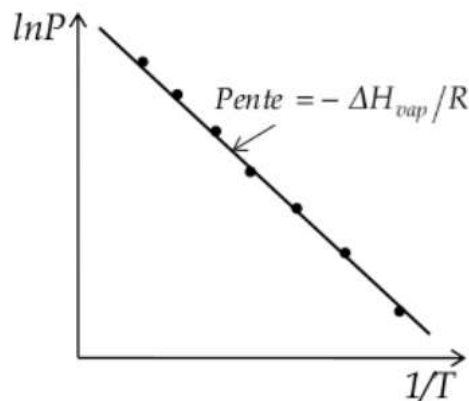
L'équation montre le degré de variation de la pression de vapeur du liquide avec la température ( $\frac{dP}{dT}$ ) en fonction de  $\Delta H_{\text{vap}}$ , du volume molaire du liquide et du volume molaire de la vapeur.

Si on suppose que la vapeur se comporte comme un gaz parfait et que le volume du liquide ( $V_{\text{liq}}$ ) est négligeable devant le volume de la vapeur ( $V_{\text{vap}}$ ), alors on peut écrire :  $V_{\text{vap}} = \frac{RT}{P}$

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \cdot \Delta V} = \frac{P \Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \Leftrightarrow \frac{dP}{P} = d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{dT}{T^2} \\ \Leftrightarrow \frac{d \ln P}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R \cdot T^2} \Leftrightarrow \frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \end{aligned}$$

C'est l'équation de **Clausius-Clapeyron**.

Si on suppose que  $\Delta H_{\text{vap}}$  est constante dans le domaine de température étudié.



$\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est linéaire et sa pente sera égale à  $\left(-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\right)$ .

Dans la plupart des cas, il est préférable d'utiliser une autre relation résultant de l'intégration de l'équation entre  $P_1$ ,  $T_1$  et  $P_2$ ,  $T_2$  :

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{dT}{T^2} \Leftrightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

**III.2.3. Changement de phase solide-vapeur (sublimation) :**

Pour ce cas, on peut appliquer l'équation :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R \cdot T^2}$$

Où  $\Delta H_{\text{sub}}$  est la chaleur molaire de sublimation.

**III.2.4. Changement de phase solide-liquide (fusion) :**

Pour ce cas, on peut appliquer l'équation :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T \cdot \Delta V}$$

Où  $\Delta H_{\text{fus}}$  est la chaleur molaire de fusion, ( $\Delta V = V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}$ ).

**III.2.5. Changement de phases allotropiques :**

Pour les changements de phases allotropiques (exemple :  $\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\beta$ ), on applique aussi la relation :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T \cdot \Delta V}$$

Où  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$  est la chaleur molaire de changement de phases allotropiques, ( $\Delta V = V_\beta - V_\alpha$ ).

**III.3. Equilibres d'un mélange binaire et applications :**

Pour les changements d'état d'un mélange binaire entre deux constituants A et B, les variables intensives sont la pression, la température et la composition  $x_A$  (ou  $x_B$ ) du système. Le paramètre de composition utilisé généralement est la fraction molaire, ou parfois la fraction massique. En pratique, une variable intensive (P ou T) est fixée. Le diagramme présente l'évolution de l'autre variable en fonction de la composition : diagrammes isothermes  $P = f(x)$  à T donnée ou diagrammes isobares  $T = f(x)$  à P donnée. La variance du système du mélange binaire est donnée par :

$$v = C + 2 - \varphi$$

Avec :

C : Nombre de corps purs en présence.

$\varphi$  : Nombre de phases en équilibre (au maximum égal à 3).

2 : Nombre de paramètres intensifs (la pression et la température).

Diagramme d'équilibre - sert à représenter les domaines de stabilité des phases en fonction de plusieurs variables.

- Pour les équilibres de phases condensées comme (liquide-solide), on peut négliger la pression comme paramètre indépendant dans la règle de phases de Gibbs. Cette dernière s'écrit :

$$v = C + 1 - \varphi = 2 + 1 - \varphi = 3 - \varphi$$

Puisque la variance v ne peut être que supérieure ou égale à zéro, on a :

$$3 - \varphi \geq 0 \text{ ou } \varphi \leq 3$$

Le nombre maximal de phases qui peuvent se former pour un système binaire condensé est de 3.

Pour présenter l'état d'équilibre d'un tel système, on utilise deux paramètres car, pour :

$$\varphi = 1, \quad v = 3 - 1 = 2$$

Les deux paramètres seront la température  $T$  et la concentration de l'un des composants ( $x_A$  ou  $x_B$ ).

- Pour les équilibres (liquide-vapeur), on doit tenir compte de la pression. Dans ce cas :

$$v = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - \varphi = 4 - \varphi$$

Lorsque le nombre de phases  $\varphi$  est minimal, la variance est maximale et sera :

$$v = 4 - \varphi = 4 - 1 = 3$$

### III.3.1. Diagramme d'équilibre isobare liquide-vapeur d'un mélange binaire :

#### III.3.1.1. Cas des liquides miscibles en toute proportion :

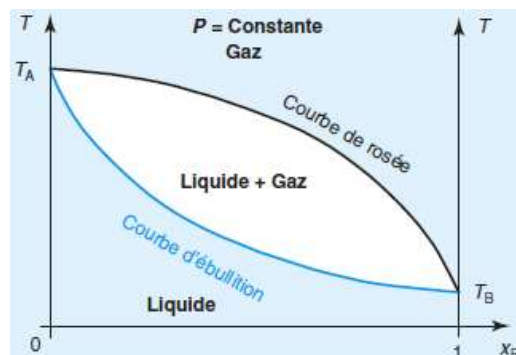
Dans ce cas, le liquide est homogène (une seule phase).

##### III.3.1.1.1. Diagramme isobare d'un mélange idéal :

###### a. Diagramme :

Le diagramme binaire présente comme :

- Ordonnée : La température  $T$  (car diagramme isobare).
- Abscisse : La fraction molaire du mélange en un des constituants (B ici) :



**Figure III.1. Diagramme isobare d'un mélange binaire idéal (liquide-vapeur)**

- Si  $x_B = 0$  : il y a 0 % de B : cela correspond au cas où A est pur.
- Si  $x_B = 1$  : il y a 100 % de B : cela correspond au cas où B est pur.

Le diagramme présente trois domaines :

- Une phase liquide homogène.
- Une phase vapeur (gaz) homogène.

- Une zone dans le fuseau où les deux phases liquide et gaz coexistent « apparaît en blanc ». Cette zone est délimitée une courbe qui représente la composition de la vapeur (ou courbe de rosée) et la courbe qui représente la composition du liquide (ou courbe d'ébullition).

#### Noms des frontières :

- Courbe de rosée : Frontière entre domaine vapeur et zone diphasée liquide/vapeur (correspond à l'apparition de la première goutte de liquide lorsque l'on refroidit un mélange gazeux).
- Courbe d'ébullition : Frontière entre domaine liquide et zone diphasée liquide/vapeur (correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur lorsque l'on chauffe un mélange liquide).

**Remarque 1 :** le diagramme isotherme et le diagramme isobare ont une allure similaire, mais le sens du fuseau est inversé.

Plus un composé possède une température d'ébullition élevée, plus sa pression de vapeur saturante est faible.

**Remarque 2 :** si l'écart à l'idéalité demeure faible, on conserve un diagramme avec un seul fuseau, même si ce dernier est déformé.

C'est le cas, par exemple, du mélange eau-ammoniac ci-dessous.

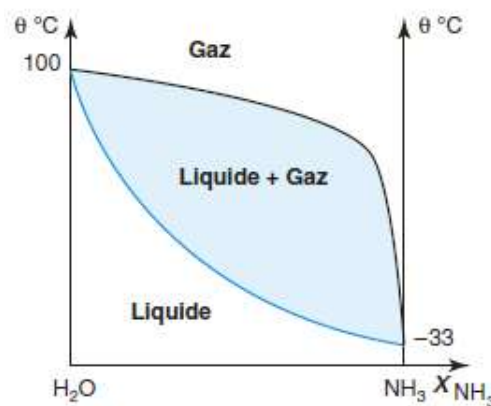
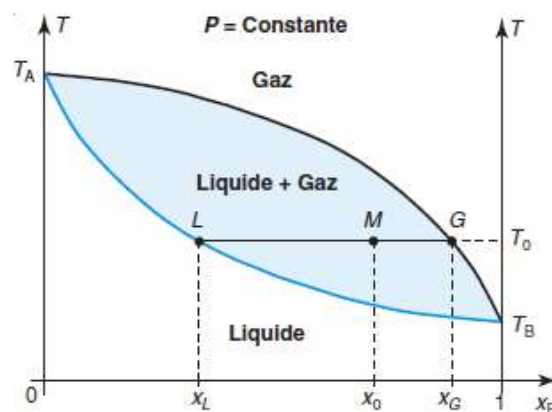


Figure III.2. Diagramme isobare d'un mélange eau-ammoniac

#### b. Composition du mélange liquide-gaz à l'équilibre à une température $T_0$ :



Soit, à une température  $T_0$ , le point M (de composition  $x_0$ ). Si ce point M apparaît dans le domaine d'équilibre liquide  $\rightleftharpoons$  vapeur, alors la composition du système est parfaitement déterminée (la variance vaut 2 et on a fixé P et  $T_0$ ).

Pour déterminer celle-ci on trace une horizontale à la température  $T_0$  :

– l'abscisse du point L d'intersection avec la courbe d'ébullition donne la composition  $x_L$  de la phase liquide ;

– l'abscisse du point G d'intersection avec la courbe de rosée donne la composition  $x_G$  de la phase gaz.

On peut alors écrire, d'après le théorème des moments chimiques :

$$\Rightarrow x_G \cdot n_G + x_L \cdot n_L = x_0 \cdot n_{\text{total}} \quad \text{avec : } n_G + n_L = n_{\text{total}}$$

$$\Leftrightarrow x_G(n_{\text{total}} - n_L) + x_L n_L = x_0 \cdot n_{\text{total}} \Leftrightarrow (x_G - x_0)n_{\text{total}} = (x_G - x_L)n_L \Leftrightarrow$$

$$\frac{n_L}{n_{\text{total}}} = \frac{x_G - x_0}{x_G - x_L} = \frac{\overline{MG}}{\overline{LG}}$$

Or :  $(x_G - x_0)$  est égale au segment MG et  $(x_G - x_L)$  est égale au segment LG.

### c. Courbes d'analyse thermique :

Soit un système fermé de composition  $x_0$  à la température  $T_0$  telle que le mélange soit totalement liquide. Ce système est enfermé dans une enceinte adiabatique et on apporte une quantité de chaleur constante par unité de temps.

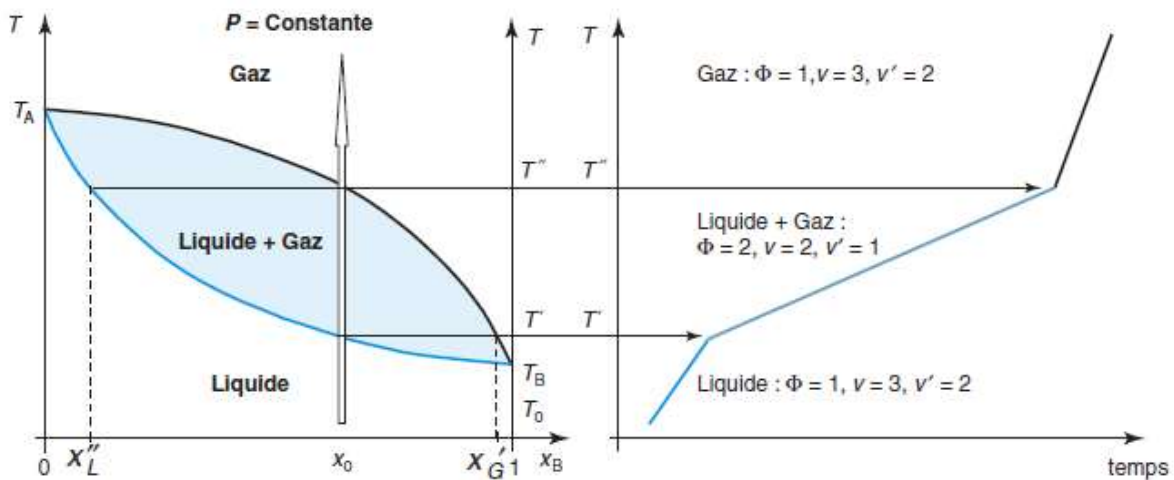


Figure III.3. Courbes d'analyse thermique d'un mélange non idéal

Le point représentatif de l'ensemble du système se déplace sur une verticale car on a un système fermé. À la température  $T'$  apparaît la première bulle de vapeur (de composition  $x'_G$ ). Le système possède maintenant 2 phases, la variance vaut 2. La pression est fixée, on trouve donc une variance réduite de 1 : la température peut encore varier.

Cependant, la température augmente moins vite lorsqu'il y a changement d'état car une certaine quantité de l'énergie apportée sert à provoquer l'ébullition du système (processus

endothermique). À la température  $T''$  disparaît la dernière goutte de liquide (de composition  $x_L''$ ). Une rupture de pente apparaît à nouveau sur la courbe d'analyse thermique. On se trouve alors en présence d'une unique phase gaz.

### III.3.1.1.2. Diagrammes binaires non idéaux (équilibre azéotrope) :

#### a. Diagramme :

Le phénomène d'azéotropie apparaît lorsque la courbe température en fonction de la composition (à pression constante) du système présente un extremum.

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).

- 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.

Lorsqu'on a un azéotrope (un point Z de rencontre entre la courbe de bulle et de rosée), le diagramme présente deux fuseaux. La courbe d'ébullition et la courbe de rosée présentent un extremum de même nature et confondu au point Z. Le liquide et la vapeur ont, en ce point, la même composition.

À l'équilibre du changement d'état on a 2 phases, la variance vaut donc  $=2$ . La pression est fixée. Par ailleurs, la fraction molaire de B est la même dans les deux phases. Cette relation supplémentaire entre paramètres intensifs fait que la variance réduite vaut 0 : le changement d'état de l'azéotrope a donc lieu à température constante.

Un azéotrope est un mélange liquide homogène de deux constituants qui bout à température constante ; la vapeur et le liquide ont alors la même composition.

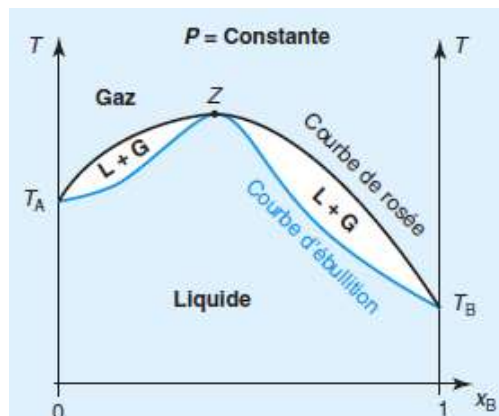


Figure III.4. Diagramme isobare d'un mélange non idéal

Si les interactions entre les constituants A et B sont, en moyenne, plus fortes dans le mélange que dans les corps purs séparés on doit s'attendre à une température d'ébullition plus élevée. Le diagramme présente alors un azéotrope à maximum de température (comme sur le

diagramme précédent). Dans le cas contraire, on aurait un diagramme à minimum de température.

Le domaine biphasé est scindé en deux, mais dans chaque cas on a équilibre entre une phase liquide homogène et la phase gaz.

Lorsque la pression change, la température et la composition de l'azéotrope changent.

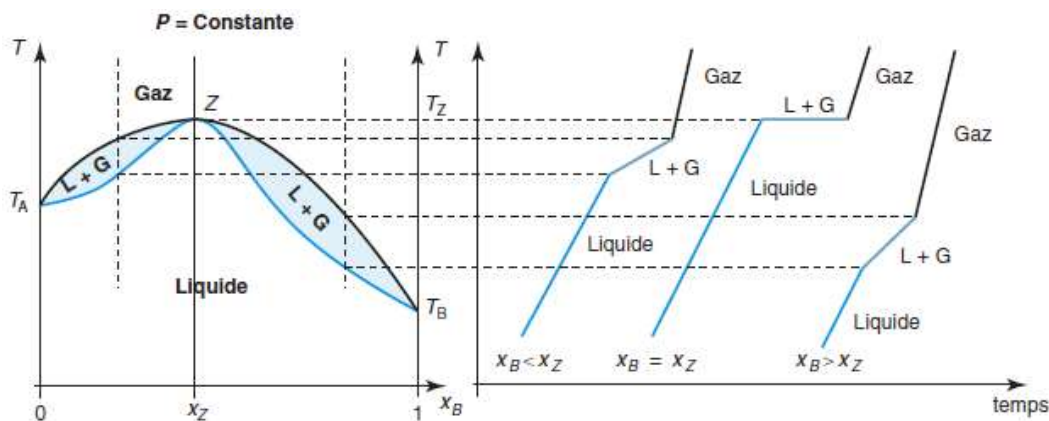
Par exemple, les coordonnées de l'azéotrope éthanol-eau valent : ( $x_{\text{eau}} = 0.11$ ,  $T = 78^\circ\text{C}$ ), sous  $P = 1\text{bar}$  et : ( $x_{\text{eau}} = 0.07$ ,  $T = 48^\circ\text{C}$ ), sous  $P = 0.25\text{bar}$  ; c'est un azéotrope à minimum de température.

**NB :** Il n'est pas possible de séparer les constituants d'un mélange azéotropique 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).

**Exemple :**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un azéotrope négatif du système  $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3$

L'alcool à 95% est un azéotrope positif du système  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

### **b. Courbes d'analyse thermique :**



**Figure III.5. Courbes d'analyse thermique d'un mélange non idéal**

Si le mélange liquide a la composition de l'azéotrope, le changement d'état a lieu à température constante puisque la variance réduite est nulle (on a 2 phases,  $P$  fixée et  $x_{B,l} = x_{B,g}$ ).

Pour une composition différente de celle de l'azéotrope, la courbe d'analyse thermique est, en tout point.

#### **III.3.1.2. Cas des liquides non miscibles :**

Lorsque les liquides sont non miscibles, chaque liquide est pur dans sa phase. La conséquence primordiale est qu'au changement d'état, si on part d'un mélange des deux liquides, on aura 2 phases liquides et 1 phase gaz soit une variance = 1.

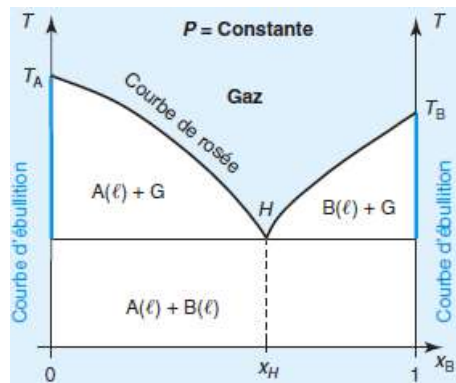
Comme la pression est fixée, la variance réduite est nulle. Ceci implique d'une part que la composition de la phase gaz est parfaitement déterminée (notons-la  $x_H$ ) ; d'autre part que la

température est fixée tant que les 3 phases coexistent. Celle-ci est indépendante de la composition du système (notons la  $T_H$ ).

On a une droite horizontale sur le diagramme binaire à la température  $T_H$ . Le point H ( $x_H, T_H$ ) est appelé hétéroazéotrope.

Un hétéroazéotrope est un système hétérogène liquide (2 phases) en équilibre avec sa vapeur.

### a. Diagramme :



**Figure III.6. Diagramme isobare de liquides non miscibles**

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  $T = T_H$  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.

On peut aussi considérer que la courbe d'ébullition correspond à la droite horizontale pour la température  $T_H$  puisqu'elle sépare le domaine d'équilibre liquide = vapeur du domaine liquide (ici, deux liquides non miscibles).

En dessous de la température  $T_H$  se trouve le domaine biphasé du constituant A liquide et du constituant B liquide.

Le système hétérogène constitué des deux liquides bout à température constante  $T_H$ . Sa température d'ébullition est inférieure à celle de chacun des deux corps purs.

### b. Courbe d'analyse thermique :

Si le mélange a la composition de l'hétéroazéotrope, on a un palier sur la courbe d'analyse thermique. La variance réduite est nulle (on a 3 phases et la pression est fixée) ; la température est constante tant que les 3 phases coexistent. La vapeur obtenue à la composition  $x_H$  de l'hétéroazéotrope.

Si le mélange liquide a, initialement, une composition différente de celle de l'hétéroazéotrope, quelle que soit cette composition la première bulle de vapeur apparaîtra toujours à la température  $T_H$ . On se trouve alors en présence de 3 phases et donc d'un palier sur la courbe

d'analyse thermique. La température est fixée jusqu'à ce qu'une phase liquide disparaisse ; il s'agit soit de B si  $x_B < x_H$ , soit de A si  $x_B > x_H$ . On chauffe alors un système biphasé liquide (A ou B) - gaz ; la température peut à nouveau augmenter. Une rupture de pente apparaît lorsque la dernière goutte de liquide a disparu, on se trouve alors dans le domaine du gaz.

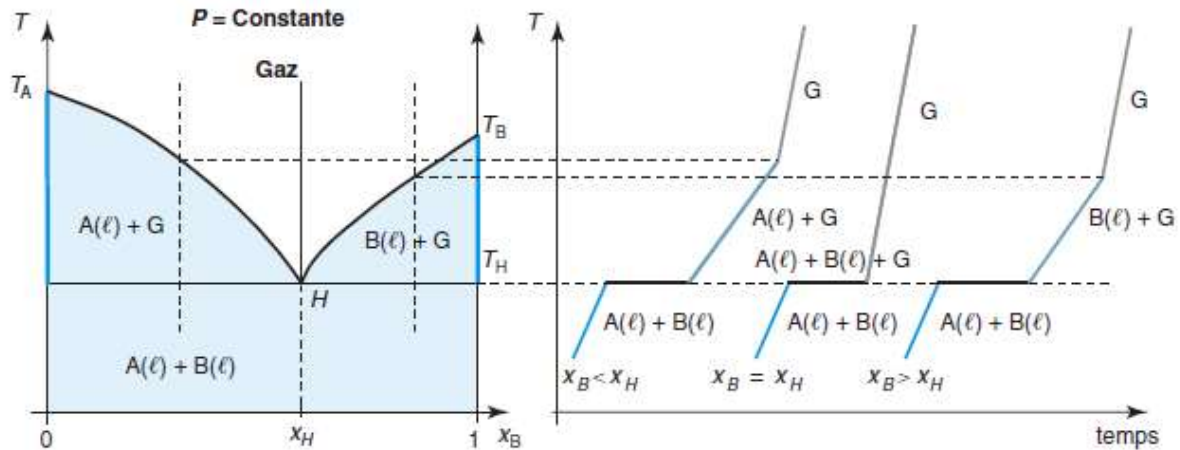


Figure III.6. Courbes d'analyse thermique de liquides non miscibles

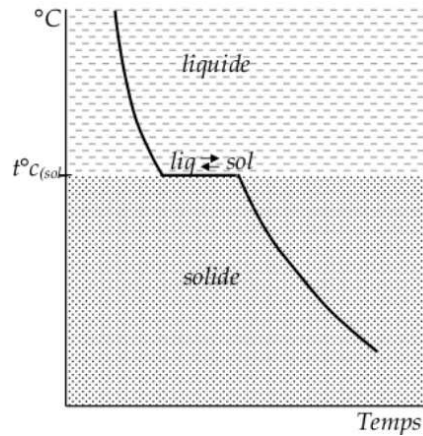
### III.3.2. Equilibre de phase liquide-solide :

Pour déterminer les équilibres entre les phases cristallines et la phase liquide on utilise la méthode de l'analyse thermique. Cette dernière est fondée sur l'observation de la variation de la température du système lors de son refroidissement ou de son échauffement. Etudions quelques types de diagrammes d'équilibre qui peuvent se former à partir de mélanges de corps métalliques.

A l'exception du mercure, le refroidissement d'un métal ou un alliage en fusion, à température ambiante, entraîne sa solidification. Le passage de la phase liquide à la phase solide s'appelle « changement de phase ».

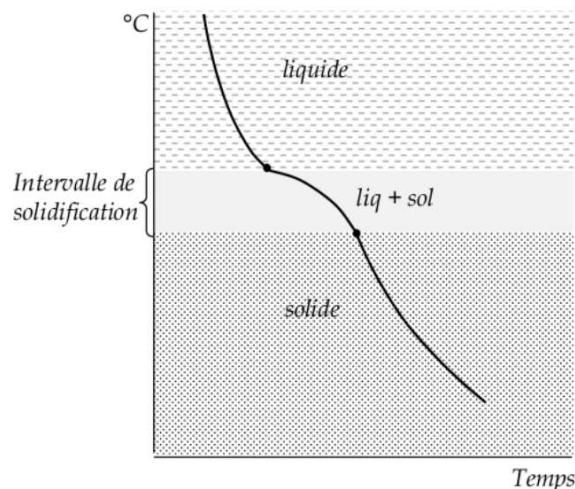
Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante (pression atmosphérique par exemple), le changement de phase s'effectue toujours à température fixe : c'est le point de fusion. Au point de fusion, les deux phases liquide et solide co-existent.

La détermination de ce point s'effectue en enregistrant la courbe de refroidissement (température en fonction du temps). La cristallisation étant un phénomène exo-thermique, au passage par le point de fusion, la chaleur perdue par le refroidissement de l'alliage est temporairement compensée, ce que montre la figure (III.7). Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande. Pour réaliser un alliage, des proportions définies de constituants différents sont fondues et mélangées, puis l'ensemble est refroidi.



**Figure III.7. Courbe de refroidissement d'un métal pur**

Lorsqu'on étudie des alliages, les courbes de solidification deviennent beaucoup plus complexes. Elles comportent alors plusieurs sections de courbes raccordées par des points d'inflexion (figure III.8). Parfois, elles comportent également des paliers de solidification isotherme. Chacun des points d'inflexion correspond à une variation du nombre de phases. Ainsi, entre deux points d'inflexion successifs, l'alliage comporte le même nombre de phases. Le point d'inflexion le plus élevé correspond à l'apparition d'un premier cristal dans l'alliage en fusion, le point d'inflexion le plus bas correspond à la solidification des dernières traces d'alliage en fusion.



**Figure III.8. Courbe de refroidissement d'un alliage de composition AB**

Pour construire le diagramme de phase d'un alliage binaire A-B, il suffit d'enregistrer les courbes de refroidissement pour chaque concentration de B dans A en partant de A, métal pur jusqu'à B, métal pur (exemple figure III.9).

### **III.3.2.1. Diagramme de phases avec miscibilité totale à l'état solide :**

C'est le cas, par exemple, d'un alliage de cuivre ( $T_f = 1084^\circ\text{C}$ ) et de nickel ( $T_f = 1453^\circ\text{C}$ ). Ils sont alors dits totalement miscibles. Dans ce cas (figure III.9), nous obtenons la courbe de refroidissement du cuivre avec un palier à  $1084^\circ\text{C}$  et la courbe de refroidissement du nickel

avec un palier à 1453°C. Entre ces deux extrêmes, les alliages à différentes concentrations présentent un intervalle de solidification non isotherme. De 0% de nickel à 100% de nickel, les points d'inflexion supérieurs qui correspondent au début de la solidification forment une courbe appelée liquidus, les points d'inflexion inférieurs qui correspondent à la solidification totale forment une courbe appelée solidus.

Ce type de diagramme est appelé diagramme à un fuseau à miscibilité totale à l'état solide. On obtient un diagramme à un fuseau avec d'autres alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide : Cu-Pd, Ag-Au, Ir-Pt, Ag-Pd, Cu-Ag, Mn-Cu...

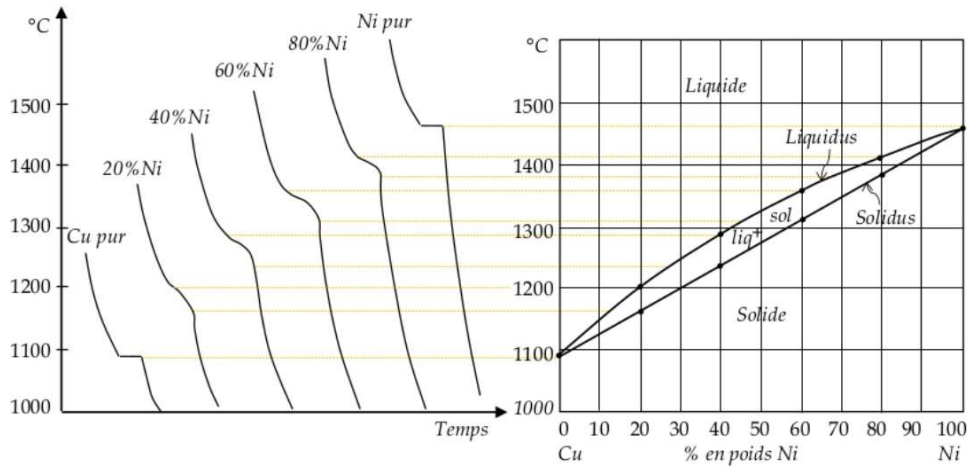


Figure III.9. Construction du diagramme de phase de l'alliage Cu-Ni

Chaque point du diagramme correspond à un alliage dont la composition est donnée par la projection orthogonale du point sur l'axe des abscisses (figure III.10).

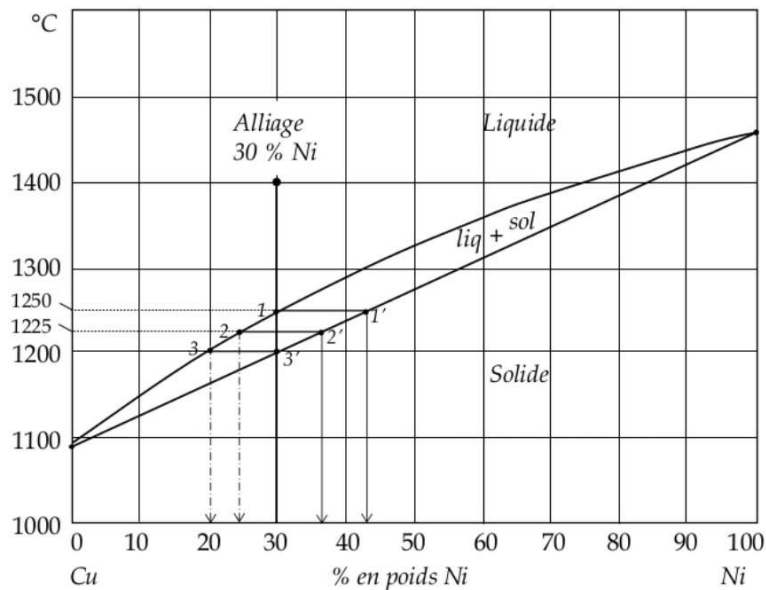


Figure III.10. Diagramme de phase cuivre-nickel

Le diagramme de phase permet de connaître à chaque instant de la solidification ou de la fusion, la composition de chacune des phases en présence. L'étude du diagramme cuivre-nickel va permettre de comprendre l'utilisation des diagrammes de phases.

La composition massique globale de l'alliage AB est de 70% de cuivre et de 30% de nickel. Lorsque la température est supérieure au liquidus, il n'existe qu'une seule phase, une phase liquide. Dans tous les cas, le matériau est totalement homogène avec en tout point une composition de 30% Ni et 70% Cu. A l'instant où, au cours du refroidissement, la température atteint le liquidus (1250°C) (point 1), les premiers cristaux solides primaires apparaissent dans le liquide. La phase liquide conserve presque la composition 30% Ni, alors que la phase solide est de composition 43% Ni (point 1') beaucoup plus riche en nickel.

La température continuant à s'abaisser, la phase liquide va progressivement s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre. La phase solide va également s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre pour se rapprocher de la composition de l'alliage initiale (30% Ni). A 1225°C, la phase liquide (point 2) et la phase solide (point 2') sont respectivement de composition 24% Ni et 36,5% Ni. Lorsque la température atteint le solidus (1200°C) (point 3), les dernières traces de phase liquide ont la composition finale de 20% Ni alors que la phase solide rejoint la composition initiale 30% Ni (point 3').

Lorsque la température de l'alliage est inférieure au solidus, il n'existe qu'une seule phase, une phase solide, homogène sur l'ensemble de l'alliage et de composition de 30% de nickel et 70% de cuivre.

#### Détermination de la proportion (en masse) des phases

A l'instant où la température franchit le liquidus (point 1), la phase solide est en quantité infime. La proportion de cette phase va augmenter rapidement avec la baisse de la température jusqu'à représenter la totalité de l'alliage lorsque le solidus est franchi (point 3'). Il est possible de calculer les proportions de ces phases entre les points 1 et 3' en appliquant la règle des segments inverses (équation suivante) pour une température 1225°C :

$$\frac{Q_{\text{liq}}}{Q_{\text{sol}}} = \frac{36.5 - 30}{30 - 24} = 1.08$$

Puisque la masse totale est conservée  $Q_{\text{liq}} + Q_{\text{sol}} = 100$  ou  $1,08Q_{\text{sol}} + Q_{\text{sol}} = 100$  qui donne  $Q_{\text{sol}} = \frac{100}{2.08} \approx 48\%$  et  $Q_{\text{liq}} = 100 - 48 = 52\%$  de la masse totale initiale.

#### **III.3.2.2. Diagramme de phases à point eutectique non miscible à l'état solide :**

Les courbes de refroidissement des différents mélanges des corps A et B ainsi que la construction de ce type de diagrammes sont présentées dans la figure (III.11). L'ensemble des courbes de refroidissement présente un palier isotherme dont la longueur maximale se situe au point eutectique.

Etudions d'une manière détaillée le diagramme d'un alliage de bismuth ( $T_f = 271,4^\circ\text{C}$ ) et de cadmium ( $T_f = 321,1^\circ\text{C}$ ) présenté dans la figure (III.12). Le point eutectique E correspond à l'équilibre entre la solution liquide et les deux phases solides (Bi et Cd). Examinons le refroidissement d'un alliage liquide de composition représentée par le point 1. Supposons qu'il se trouve, à l'état initial, à une température plus haute que la température de fusion du Cd ( $321,1^\circ\text{C}$ ). Le refroidissement est indiqué par la droite verticale 1-5. Au point 1 nous n'avons qu'une seule phase liquide homogène. Lorsque la température arrive à  $t_2$  les cristaux de Cd pur commencent à se séparer du liquide en fusion. Entre  $t_2$  et  $t_E$  les cristaux de Cd pur continuent à se séparer (la composition de la phase solide suit la ligne verticale  $t_2$ - $t_E$ ), alors que la phase liquide va s'enrichir en composant Bi (la composition de la phase liquide suit les flèches sur la ligne 2-E).

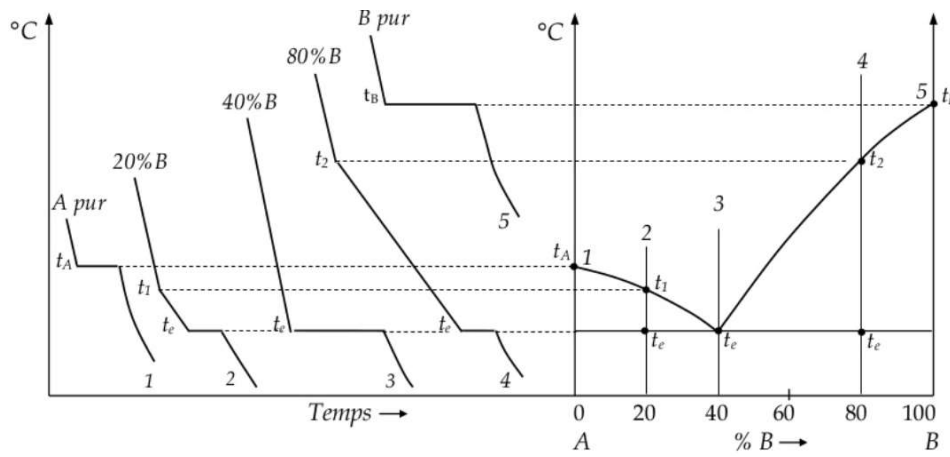


Figure III.11. Les courbes de refroidissement des différents mélanges des corps A et B

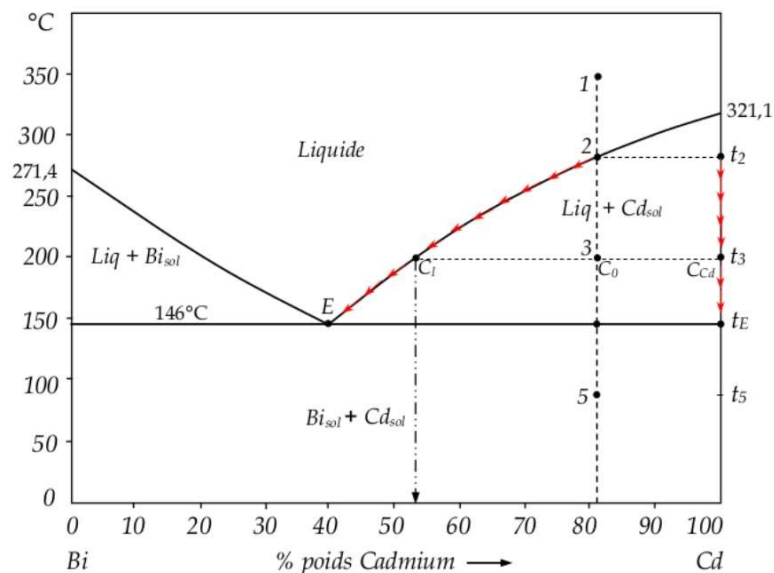


Figure III.12. Le diagramme d'un alliage de bismuth et de cadmium

Pour n'importe quel point entre 2 et 4 on peut calculer la quantité de chaque phase en appliquant la règle des segments inverses (règle du levier) : par exemple pour le point 3 relatif à  $t_3$  on trouve :

$$\text{Quantité de la phase liquide de composition } C_1 : Q_1 = \frac{C_{Cd} - C_0}{C_{Cd} - C_1} = \frac{100}{100 - 53} = 0.404 \text{ ou } 40.4\%$$

$$\text{Quantité de la phase solide Cd : } Q_1 = \frac{C_0 - C_1}{C_{Cd} - C_1} = \frac{81 - 53}{100 - 53} = 0.596 \text{ ou } 59.6\%$$

Au point 4 la cristallisation du Cd sera achevée, ainsi que celle de ce qui reste de la solution liquide eutectique E. La température restera constante tant que tout le liquide ne se sera solidifié. Au point E on aura l'équilibre entre la phase liquide de la solution eutectique, la phase solide cristalline du Cd et la phase solide d'un mélange eutectique de composition invariable ; le système est triphasé et la variance devient nulle ( $V = 2 + 1 - 3 = 0$ ).

Au point 5 tout l'alliage composé de 81 % Cd et 19 % Bi est à l'état solide. Comme exemples de ce type de diagrammes on peut citer : Al-Si, Cd-Zn.

### **III.3.2.3. Diagrammes à point eutectique avec miscibilité partielle à l'état solide :**

Ce type de diagrammes est très répandu, citons par exemple : Cr-Ni, Pb-Sn, Ag-Cu, Ag-Si. Soit un alliage de composition A-B formant un diagramme de ce type. Supposons que la structure du composant A est cubique à faces centrées (c.f.c) et celle du composant B cubique centré (c.c). Si on substitue aux atomes de A des atomes de B, le solide constitué gardera la structure de A (c.f.c) (une phase) mais un peu distordue. Si on continue d'ajouter d'autres atomes de B, deux phases peuvent se former :

- une phase  $\alpha$  riche en A.
- une phase  $\beta$  riche en B.

Dans ce type de diagrammes existe un point invariant dont la température est inférieure à la température de fusion des deux constituants. Etudions l'exemple de l'alliage binaire Ag-Cu (figure III.13).

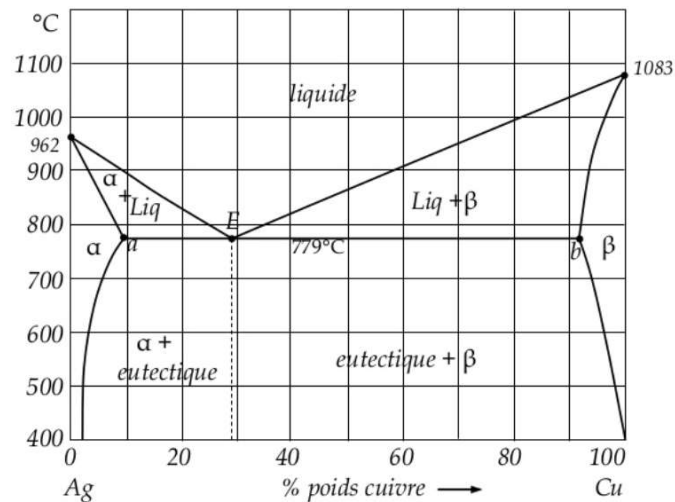
Les températures de fusion de l'argent et du cuivre purs sont respectivement de 962 et 1083°C. A 779°C, la solubilité du cuivre dans l'argent est de 8,8% massique (point a) et la solubilité de l'argent dans le cuivre est de 8% massique (point b). Pour les alliages compris entre ces deux intervalles, l'ensemble des courbes de refroidissement présente un palier isotherme dont la longueur maximale se situe au point eutectique (point E situé à 779°C avec 28,1% de cuivre et 71,9% d'argent).

Au niveau du point E ou point eutectique, l'équilibre s'établit entre trois phases : une phase liquide d'une part, et deux phases solides d'autre part. A ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides :  $L_E \Leftrightarrow \alpha + \beta$ . Les alliages situés à gauche du point eutectique s'appellent alliages hypo-eutectiques et ceux situés à droite des alliages hyper-eutectiques. Les diagrammes de ce type comprennent :

- Deux régions où on trouve deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$  qui sont respectivement riches en Ag et Cu.

- Une région biphasée ( $\alpha + \beta$ ).

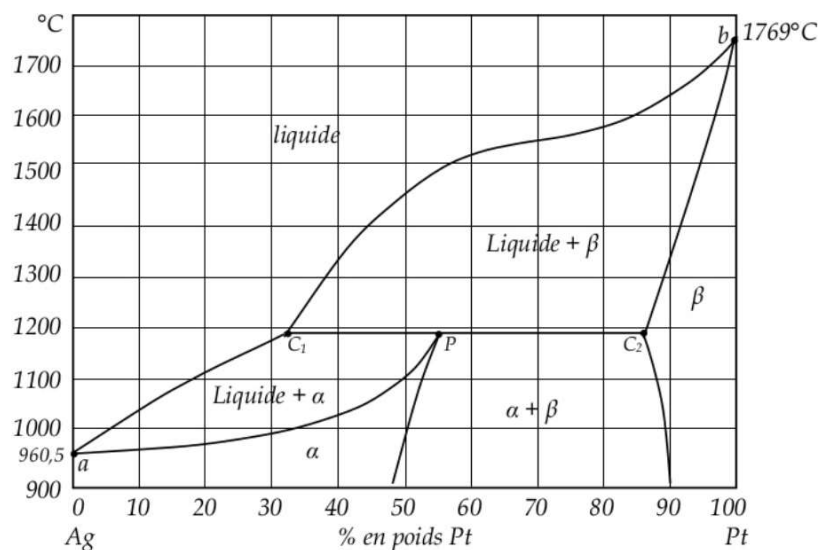
Au point E on a l'équilibre entre les deux solutions solides  $\alpha$ ,  $\beta$  et la solution liquide ( $V = 2 + 1 - 3 = 0$ ). La cristallisation se produit à température constante jusqu'à la disparition totale du liquide ; c'est l'alliage eutectique. Ce dernier se présente sous forme de lamelles alternées très fines de  $\alpha$  et  $\beta$ .



**Figure III.13. Diagramme de phases avec point eutectique à miscibilité partielle à l'état solide.**

#### III.3.2.4. Diagrammes avec point péritectique :

Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique (point P, figure III.14) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases :  $S + L \Leftrightarrow S$ .



**Figure III.14. Diagramme de phase de l'alliage Ag-Pt avec point péritectique.**

La partie supérieure du diagramme de phases de l'alliage argent platine (Ag-Pt) illustre l'aspect typique d'une transformation du type péritectique. Le point péritectique se situe à 1185°C pour une composition de 55% de platine et 45% d'argent. A cette composition, juste au-dessus de 1185°C coexistent deux phases, une phase  $\beta$  solide de composition  $C_\beta = 86\%$  Pt (point  $C_2$ ) et une phase liquide de composition  $C_1 = 32\%$  Pt (point  $C_1$ ). A 1185°C, ces deux phases se transforment brutalement en une seule phase solide  $\alpha$  de composition  $C_\alpha = 55\%$  Pt (point P).

Le liquidus (ligne a- $C_1$ -b) et le solidus (ligne a-P- $C_2$ -b) n'ont que deux points de rencontre à 0% et à 100% de platine. Le point P est appelé point péritectique du diagramme.

Les alliages dont la composition est inférieure à celle de  $C_1$  (32% Pt) et ceux dont la composition est supérieure à  $C_2$  (86% Pt) se comportent comme des solutions solides à un seul fuseau.

Les alliages dont la composition est comprise entre  $C_1$  et P vont voir apparaître dans un premier temps dans la phase liquide, une phase  $\beta$  dont la composition va évoluer progressivement jusqu'à la concentration en  $C_2$  (86% Pt). Lorsque la température péritectique est atteinte, il se produit une transformation isotherme de ce solide  $\beta$  (86% Pt) en solide  $\alpha$  (55% Pt). Après cette transformation, il subsiste encore une phase liquide. La solidification va se poursuivre en évoluant vers une phase  $\alpha$  unique.

Les alliages dont la composition est comprise entre P et  $C_2$  débutent de façon identique aux précédents, mais lorsque la température péritectique est atteinte, une partie de la phase  $\beta$  va disparaître, combinée avec le liquide pour former la phase  $\alpha$ . Cependant la quantité de liquide n'est pas suffisante pour faire disparaître la totalité de la phase  $\beta$ . Celle-ci va coexister avec la phase  $\alpha$  et donnera donc un alliage biphasé.

### **III.3.3. Equilibre solide – vapeur :**

A température T et pression P suffisamment basses ( $T < T_T$  et  $P < P_T$ ), un solide peut se sublimer.

La courbe d'équilibre entre les états solide et vapeur est parfois appelée courbe de sublimation. En toute rigueur, un solide quelconque aura toujours tendance à se sublimer si on ne maintient pas à sa surface une pression de sa vapeur égale à sa pression de sublimation. Néanmoins, cette sublimation se fait généralement à une vitesse si faible qu'elle est inobservable.

Ce phénomène est néanmoins facilement observable à pression atmosphérique avec du dioxyde de carbone (pour lequel  $P_T = 5,2$  bars). En ouvrant au maximum une bouteille de  $\text{CO}_2$ , celui-ci se transforme au cours de la détente en neige carbonique. Les cristaux ainsi formés disparaissent assez rapidement sans laisser de liquide. Ils se subliment à la pression atmosphérique.

On peut citer l'exemple classique de l'effet d'un gaz inerte présent au-dessus du solide. La présence de ce gaz a deux effets :

- La pression totale sur le solide se trouve modifiée donc, à température constante, la pression de vapeur saturante l'est également.
- Si le gaz inerte est immobile, il tend à réduire la diffusion des molécules de vapeur et contribue donc au maintien, près de la surface du solide, d'une pression partielle proche de la pression de vapeur saturante. La perte de masse du solide en fonction du temps s'en trouve alors réduite au minimum.

Cet effet est utilisé dans les lampes à incandescence. Lorsque le filament est placé dans le vide, il se sublime rapidement et les vapeurs métalliques vont se condenser sur les parois de l'ampoule (beaucoup plus froides que le reste de l'ampoule), ce qui tend à opacifier celle-ci. La présence d'un gaz inerte autour du filament tendra à limiter la diffusion des vapeurs métalliques. On pourra alors utiliser des filaments à plus haute température, qui produiront des lumières plus blanches.

Sur le plan énergétique, la sublimation nécessite l'apport de la chaleur latente correspondante. Dans le cas de la transformation inverse, le système rétrocede au milieu extérieur la même quantité de chaleur.

# Chapitre IV

---

## Les équilibres chimiques

## IV. Les équilibres des réactions chimiques :

### IV.1. La réaction chimique :

Les réactions chimiques sont souvent mises en œuvre pour élaborer des produits ou matériaux d'utilisation courante. Il est donc important, tant au plan théorique que pratique, de maîtriser les paramètres qui influent sur l'avancement d'une réaction chimique. Il est important de préciser à la fois la nature des paramètres sur lesquels il est possible d'agir et la méthode générale qui permet de prévoir l'influence de ceux-ci sur la position de l'équilibre étudié.

#### - Le degré d'avancement $\xi$ :

Cette grandeur, notée  $\xi$ , est appelée **variable de DE DONDER**. Elle est homogène à une quantité de matière et s'exprime en moles dans le système international d'unités.

C'est donc une variable extensive. Elle traduit la position de la réaction chimique par rapport aux conditions initiales. Elle est aussi appelée avancement de la réaction.

Le degré d'avancement est défini par la variation relative du nombre de moles des constituants de la réaction :



$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Avec :  $n_i$  : Le nombre de moles initial de l'espèce (i)

$\nu_i$  : Son nombre stœchiométrique algébrique (négatif si le constituant est un réactif, positif si c'est un produit de la réaction).

$$\xi = -\frac{\Delta n_A}{a} = -\frac{\Delta n_B}{b} = +\frac{\Delta n_C}{c} = +\frac{\Delta n_D}{d}$$

a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques.

$n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_C$  et  $n_D$  sont les quantités introduites dans la réaction.

### IV.2. Affinité chimique (A) :

L'affinité chimique est une fonction d'état. L'affinité chimique standard  $A^\circ$  est la valeur de l'affinité chimique lorsque tous les constituants sont dans leur état standard. Elle ne dépend que de la température.

L'affinité chimique  $A$  de la réaction est par définition l'opposé de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta G_r$ , soit :

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad \text{et} \quad \Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

L'affinité chimique s'exprime donc en fonction des potentiels chimiques selon :

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i$$

L'affinité chimique standard  $A^\circ$  est la valeur de l'affinité chimique lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.

Elle ne dépend que de la température et :

$$A^\circ(T) = -\Delta G_R^\circ(T) = -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$$

Ce qui nous permet, grâce aux relations thermodynamiques de l'enthalpie libre standard, d'écrire :

$$A = A^\circ - RT \ln Q$$

Où  $Q$  représente le quotient de la réaction.

A partir de la relation :  $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

L'expression suivante est établie :

$$dG = -SdT + VdP - A d\xi$$

Où le terme  $(-A d\xi)$  est le terme supplémentaire dû à la réaction chimique. Il correspond à la production d'entropie  $T \delta S_c = A d\xi$

Où  $T$  est la température du système et  $d\xi$  est une variation élémentaire d'avancement.

### **- Système monotherme – monobare :**

Lorsque le système évolue à température et pression constantes, la variation d'enthalpie libre a pour expression suivante :

$$dG = -A d\xi = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

Par conséquent, le transfert de matière entre phases se produit dans le sens des potentiels chimiques décroissants.

L'application du second principe donne :  $A d\xi \geq 0$ .

Le sens d'évolution de la transformation dépend du signe de  $d\xi$ :

$A > 0$  ou  $\Delta G_r < 0 \Rightarrow d\xi > 0$  évolution spontanée dans le sens 1 (sens direct)  $\rightarrow$

$A < 0$  ou  $\Delta G_r > 0 \Rightarrow d\xi < 0$  évolution spontanée dans le sens 2 (sens indirect)  $\leftarrow$

Condition d'équilibre d'un système  $A = 0$  ou  $\Delta G_R = 0$

### **- Système monotherme – monochore :**

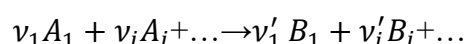
Lorsque le système évolue à température et volume constants, la variation de son enthalpie libre a pour expression la relation suivante :

$$dG = VdP - A d\xi$$

## **IV.3. La thermochimie :**

### **IV.3.1. Chaleur de réaction :**

Considérons la réaction suivante :



On appelle chaleur de réaction à la température  $T$ , l'énergie calorifique échangée entre le système et le milieu extérieur lorsque les réactifs  $A_i$ , maintenus à la température  $T$  ont réagi

dans les proportions stœchiométriques pour former les produits  $B_i$  ramenés à cette même température  $T$ .

### **- Chaleurs de réaction à volume constant ( $Q_{V,T}$ ) et à pression constante ( $Q_{P,T}$ ) :**

La chaleur de réaction à volume constant à la température  $T$  ( $Q_{V,T}$ ), est égale à la variation d'énergie interne entre les états initial et final :

$$Q_{V,T} = \Delta U_r$$

La chaleur de réaction à pression constante à la température  $T$  ( $Q_{P,T}$ ), est égale à la variation d'enthalpie entre les états initial et final :

$$Q_{P,T} = \Delta H_r$$

#### **Remarque :**

Si  $Q_{P,T} < 0$  : les réactions sont dites exothermiques (dégagent de la chaleur).

Si  $Q_{P,T} > 0$  : les réactions sont dites endothermiques (absorbent de la chaleur).

Si  $Q_{P,T} = 0$  : les réactions sont athermiques.

### **- Relation entre chaleur de réaction à volume constant ( $Q_{V,T}$ ) et chaleur de réaction à pression constante ( $Q_{P,T}$ ) :**

D'après le premier :  $dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = \delta Q - PdV$

A  $P = cte$  :  $\Delta U = -P\Delta V + Q_P$  ou  $Q_V = -P\Delta V + Q_P$

On en déduit :  $Q_P = Q_V + P\Delta V$

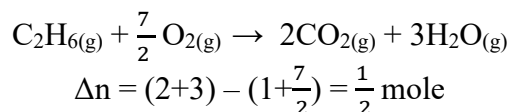
Pour un gaz parfait :  $PV = nRT$  ; à  $P$  et  $T$  constantes :

$$\Delta(PV)_{P,T} = \Delta(nRT)_{P,T} \Rightarrow P\Delta V = \Delta nRT$$

Il vient :  $Q_{P,T} = Q_{V,T} + \Delta nRT$  ou encore  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$

$\Delta n$  : variation du nombre de moles des espèces en phase gazeuse au cours de la réaction chimique.

#### **Exemple :**



**Remarque :** Pour un système hétérogène (comportant plusieurs phases : solides, liquides, gaz), on négligera les variations du nombre de moles des solides et des liquides.

### **IV.3.2. Détermination théorique des chaleurs de réaction :**

#### **IV.3.2.1. Loi de Hess :**

Par définition, on appelle enthalpie standard de formation d'un corps dans un état physique donné, la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de sa formation dans les conditions standards d'une mole de ce corps à partir des corps simples pris également dans les conditions standards et symbolisés par  $\Delta H_f^\circ$ ; elle est nulle pour un corps simple tel que :

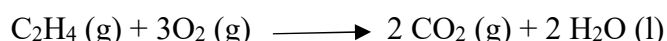
$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_2)_g = 0 ; \Delta H_f^\circ (\text{H}_2)_g = 0 ; \Delta H_f^\circ (\text{N}_2)_g = 0 ; \Delta H_f^\circ (\text{Fe})_s = 0$$

L'enthalpie standard d'une réaction chimique  $\Delta H_R^\circ$  peut-être aussi est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celles des réactifs qu'on peut exprimer par la relation générale suivante dite la Loi de HESS.

$$\Delta H_R^\circ(298^\circ\text{K}) = \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ (\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta H_{f,j}^\circ (\text{réactifs})$$

### Exemple :

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



En appliquant la loi de Hess :  $\Delta H_R^\circ(298^\circ\text{K}) = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$

Sachant que :  $\Delta H_f^\circ (\text{O}_2)_g = 0$  (corps pur)

$$\Delta H_R^\circ(298^\circ\text{K}) = (2\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2)_g + 2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})_l) - (\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_4)_g)$$

$$= 2(-94.05) + 2(-68.32) - (12.5)$$

$$= -337.24 \text{ Kcal/mole} < 0 \quad \text{Réaction exothermique}$$

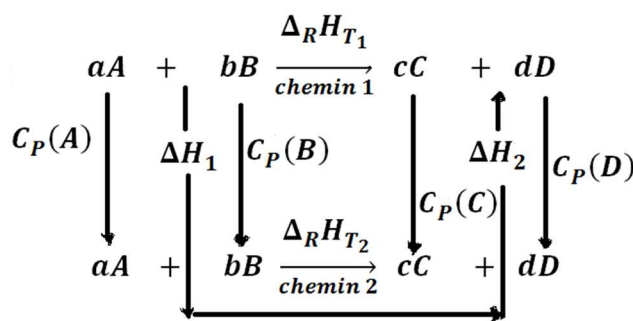
### IV.3.2.2. La loi de Kirchoff : (variation de chaleur de réaction avec la température)

La loi de Kirchoff permet de calculer la variation d'enthalpie d'une réaction à la température  $T_2$ , connaissant la variation d'enthalpie de cette réaction à la température  $T_1$  (souvent  $298^\circ\text{K}$ ), en utilisant les capacités calorifiques pour lesquelles nous disposons de mesures précises.

La variation d'enthalpie entre les températures  $T_1$  et  $T_2$  donnée par :

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \Rightarrow H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Soit une réaction : ayant lieu à la température  $T_1$ , et dont l'enthalpie de réaction est  $\Delta H_R(T_1)$ . Pour connaître l'enthalpie de réaction  $\Delta H_R(T_2)$  à une température  $T_2$ , on fait apparaître un autre chemin réalisé à la température  $T_2$  comme l'indique la figure suivante :



Cycle avec deux températures pour la réaction chimique

Le passage de  $T_1$  à  $T_2$  pour les réactifs A et B fait intervenir les capacités calorifiques des deux composés, respectivement  $C_p(A)$  et  $C_p(B)$  et la variation d'enthalpie associée est notée  $\Delta H_1$ . De même, pour les produits, avec  $C_p(C)$  et  $C_p(D)$ , de  $T_1$  à  $T_2$ , la variation d'enthalpie associée est notée  $\Delta H_2$ .

Nous avons :  $\Delta H_R(T_1)$  (chemin 1) =  $\Delta H_R(T_2)$  (chemin 2)

Soit :  $\Delta H_R(T_1) = \Delta H_1 + \Delta H_R(T_2) + \Delta H_2$

Soit encore, en utilisant les propriétés des capacités calorifiques :

$$\Delta H_R(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} [aC_p(A) + bC_p(B)] dT + \Delta H_R(T_2) + \int_{T_2}^{T_1} [cC_p(C) + dC_p(D)] dT$$

Et si la capacité calorifique ne varie pas sur l'intervalle de température :

$$\begin{aligned} \Delta H_R(T_1) &= [aC_p(A) + bC_p(B)](T_2 - T_1) + \Delta H_R(T_2) + [cC_p(C) + dC_p(D)](T_1 - T_2) \\ \Delta H_R(T_2) &= \Delta H_R(T_1) + [cC_p(C) + dC_p(D)](T_2 - T_1) - [aC_p(A) + bC_p(B)](T_2 - T_1) \\ \Delta H_R(T_2) &= \Delta H_R(T_1) + [cC_p(C) + dC_p(D) - aC_p(A) - bC_p(B)](T_2 - T_1) \\ \Delta H_R(T_2) &= \Delta H_R(T_1) + [cC_p(C) + dC_p(D) - aC_p(A) - bC_p(B)](T_2 - T_1) \end{aligned}$$

La loi de Kirchoff s'énonce donc de la manière suivante :

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + [\sum_{\text{Produits}} \nu_j C_p(j) - \sum_{\text{Réactifs}} \nu_i C_p(i)](T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$\Delta C_p$  : Variation de la capacité calorifique du système au cours de la réaction à pression constante.

La variation de l'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U_R(T_2) = \Delta U_R(T_1) + \Delta C_v(T_2 - T_1)$$

$\Delta C_v$  : Variation de la capacité calorifique de réaction à volume constant.

Et la variation d'entropie sera égale à :

$$\Delta S_R(T_2) = \Delta S_R(T_1) + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si nous devons tenir compte d'une variation des capacités calorifiques avec la température, il vient :

$$\begin{aligned} \Delta H_R(T_2) &= \Delta H_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \\ \Delta U_R(T_2) &= \Delta U_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v(T) dT \\ \Delta S_R(T_2) &= \Delta S_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \end{aligned}$$

### Remarque :

Les relations de Kirchoff est applicable uniquement dans le cas où il n'y a pas changement de l'état physique des réactifs et produits. Dans le cas d'un changement de phase, il faut tenir compte de l'enthalpie de changement.

**IV.4. Loi d'action de masse (loi de Guldberg et Waag) :**

Le terme action de masse provient de l'influence des concentrations sur la vitesse des réactions. La constante d'équilibre dont la valeur dépend de la température, on la désigne par :  $K_C(T)$ , le C en indice rappelle que la loi est relative aux concentrations des substances. La loi de Guldberg et Waage ou loi d'action de masse est une loi générale.

Soit l'équilibre suivant :  $a.A + b.B \rightleftharpoons c.C + d.D$

La constante d'équilibre relative aux concentrations s'écrit :

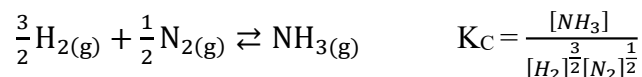
$$K_{C(T)} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$K_{C(T)}$  : - Dépend uniquement de la température et de l'état physique des substances considérées.

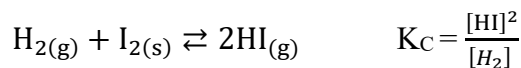
- ne fait pas intervenir les phases solides, la concentration d'un solide  $C = a=1$ .

**Exemple :**

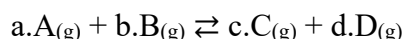
- **Equilibre homogène** : (L'ensemble des substances en équilibre forme un milieu d'aspect homogène)



- **Equilibre hétérogène** : (L'ensemble des substances en équilibre forme un milieu d'aspect hétérogène, les milieux hétérogènes présentent au moins deux phases.

**- Cas particulier des équilibres en phase gazeuse :**

Soit l'équilibre homogène en phase gazeuse :



Cet équilibre a lieu à la température constante T, V est le volume du système et  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ ,  $P_D$  sont les pressions partielles.

La loi d'action de masse relative aux pressions partielles s'écrit :

$$K_{P(T)} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Les gaz A, B, C et D sont des gaz parfaits à la pression totale P.

Donc :

$K = K_P$  si elle est exprimée en termes de pression.

$K = K_C$  si elle est exprimée en termes de concentration.

**- Relation entre  $K_{C(T)}$  et  $K_{P(T)}$  :**

Les pressions partielles  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  et  $P_D$  sont données par la loi des gaz parfaits :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \Rightarrow \quad P_i = [i] RT$$

[i]: est la concentration du gaz parfait i

On remplace les pressions partielles dans l'équation précédente de  $K_{P(T)}$  on trouve :

$$K_{P(T)} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^{c+d}}{[A]^a [B]^b (RT)^{a+b}}$$

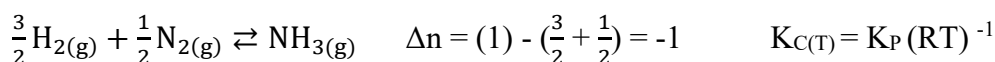
$$K_{P(T)} = K_C \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}} = K_C (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

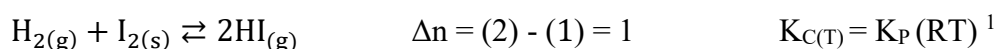
$$K_{P(T)} = K_C (RT)^{\Delta n} \quad \text{On peut écrire : } K_{C(T)} = K_P (RT)^{-\Delta n}$$

**Exemple :**

1) Equilibre homogène :



2) Equilibre hétérogène :

**- Constante d'équilibre relative aux fractions molaires :**

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \quad P_i = \left(\frac{n_i}{n_T}\right) P_T = X_i P_T$$

$$K_{P(T)} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} P_T^{\Delta n} \quad \Leftrightarrow \quad K_{P(T)} = K_X P_T^{\Delta n}$$

**- Démonstration de la loi de Guldberg et Waage :**

Soit une réaction chimique en phase gazeuse :  $a.A_{(g)} + b.B_{(g)} \rightleftharpoons c.C_{(g)} + d.D_{(g)}$

Rappelons que l'enthalpie libre d'un corps pur gazeux i, liée à sa pression partielle  $P_i$ , est donnée par :

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln P_i$$

L'énergie de Gibbs standard de la réaction est donnée par :

$$\Delta G_R = (cG_C^\circ + cRT \ln P_C) + (dG_D^\circ + dRT \ln P_D) - (aG_A^\circ + aRT \ln P_A) - (bG_B^\circ + bRT \ln P_B)$$

$$\Delta G_R = (cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ) + (cRT \ln P_C + dRT \ln P_D) - (aRT \ln P_A + bRT \ln P_B)$$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT(\ln P_C^c + \ln P_D^d) - RT(\ln P_A^a + \ln P_B^b)$$

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

On appelle quotient de la réaction le rapport des pressions :  $Q = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln Q$$

### - Condition d'équilibre :

Supposons que la réaction précédente, aux conditions arbitraires (P, T), a atteint l'équilibre ; elle ne présente plus de tendance à une transformation et  $\Delta G_R = 0$ :

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln Q_{\text{éq}} = 0$$

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln Q_{\text{éq}}$$

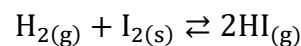
A l'équilibre le quotient réactionnel  $Q_{\text{éq}}$  s'appelle constante d'équilibre  $K_P$ .

En remplaçant  $Q_{\text{éq}}$  dans l'équation précédente on obtient :

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K_P \quad \Rightarrow \quad K_P = \exp \frac{\Delta G_R^\circ}{RT}$$

### Application :

Calculer la constante d'équilibre de la réaction suivante à 25°C :



Sachant que enthalpie libre de formation de  $\text{HI}_{(g)}$  est : 1,7 kJ.mol<sup>-1</sup>.

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K_P \quad \Rightarrow \quad K_P = \exp \frac{\Delta G_R^\circ}{RT}$$

$$K_P = \exp \frac{1700}{8.32 \times 298} = 0.5$$

### Résultat :

1)  $\Delta G_R^\circ = 0 \Rightarrow K_P = 1$ : La composition du mélange réactionnel est constante ; et l'équilibre atteint.

2)  $\Delta G_R^\circ > 0 \Rightarrow K_P < 1$ : La réaction inverse est plus avancée et les réactifs sont plus dominants.

3)  $\Delta G_R^\circ < 0 \Rightarrow K_P > 1$ : La réaction directe est plus avancée et les produits sont plus dominants.

**IV.4.1. Facteurs influençant le déplacement d'un équilibre chimique :****- Quel est l'effet de la modification d'un facteur du système sur l'équilibre de ce système?**

Il est possible d'utiliser une loi empirique des équilibres chimiques connue sous le nom de loi de modération :

Lors de la modification d'un facteur, l'état d'équilibre évolue dans le sens de la minimisation de cette modification.

Considérons un système qui est à l'équilibre thermodynamique.

Perturbons légèrement un paramètre influant la position de l'équilibre chimique. La question que l'on cherche à résoudre est de prévoir l'évolution du système après cette faible perturbation.

Les paramètres dont nous étudierons l'effet sur l'équilibre sont :

- la température ;
- la pression ;
- l'introduction dans le système d'une quantité de matière d'espèces chimiques participant ou non à la réaction chimique dans des conditions bien précisées.

Lorsqu'un système est à l'équilibre, la proportion relative des réactifs et des produits ne varie plus. Cependant, si on modifie un des paramètres de l'équilibre, il est possible de déplacer l'équilibre vers la droite, c'est-à-dire dans le sens de formation des produits ou bien vers la gauche, dans le sens de formation des réactifs.

**- Quel est l'effet de la température sur l'état d'équilibre ? (Loi de Van T'Hoff)**

D'après la loi de modération, nous pouvons prédire l'influence de la température sur l'état d'équilibre :

- Une élévation de température favorise le sens endothermique ;
- Une baisse de température favorise le sens exothermique.

Par contre, si la réaction est athermique, la température n'influera pas l'état d'équilibre.

Ces conclusions peuvent être obtenues par application de la loi de Van't Hoff.

La relation entre la constante d'équilibre  $K_P$  et l'enthalpie libre standard de réaction est donnée par :  $\Delta G_R^\circ(T) = -RT \ln K_P$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G_R^\circ(T)}{RT}$$

On exprime la variation élémentaire de  $\ln K$  par rapport à la température :

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = -\frac{d\left(\frac{\Delta G_R^\circ(T)}{RT}\right)}{dT} = -\frac{1}{R} \left( \frac{d\left(\frac{\Delta G_R^\circ(T)}{T}\right)}{dT} \right)$$

Or la relation de Gibbs-Helmoltz :  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$

En déduit :  $\frac{d\left(\frac{\Delta G_R^\circ(T)}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_R^\circ(T)}{T^2}$

On obtient la relation de **Van T'Hoff** :  $\frac{d\text{Ln}K_P}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ(T)}{RT^2}$  Ou  $d\text{Ln}K_P = \frac{\Delta H_R^\circ(T)}{R} \frac{dT}{T^2}$

On donne l'**isobare de Van T'Hoff** à la formule suivante :

$$d\text{Ln}K_{P, T_f} = d\text{Ln}K_{P, T_i} + \frac{\Delta H_R^\circ(T)}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Et l'**isochore de Van T'Hoff** s'écrit :

$$d\text{Ln}K_{P, T_f} = d\text{Ln}K_{P, T_i} + \frac{\Delta U_R^\circ(T)}{R} \frac{dT}{T^2}$$

L'effet de la température est gouverné par la loi de Van T'Hoff :

$$\frac{d\text{Ln}K_P}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ(T)}{RT^2}$$

La loi de Van't Hoff permet de calculer la nouvelle valeur de la constante d'équilibre K après modification de T.

-Si la réaction est endothermique (absorption de chaleur)  $\Delta H_R^\circ > 0$ , l'augmentation de la température entraîne un déplacement de la réaction dans le sens direct (formation des produits).

-Si la réaction est exothermique (libération de chaleur)  $\Delta H_R^\circ < 0$ , la diminution de la température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens inverse (formation des réactifs).

-Si  $\Delta H_R^\circ = 0$  (réaction athermique), la température n'a pas d'effet sur la constante d'équilibre.

### **- Quel est l'effet de la pression sur l'état d'équilibre ?**

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 diminution 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 là encore que ces résultats obéissent à la loi de modération.

Ces conclusions peuvent également être obtenues par la loi de Le Châtelier :

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.

### **- Quel est l'effet de l'introduction d'un constituant actif ?**

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.

# Séries d'exercices corrigés

---

**Exercice 1 :**

Soit les équations suivantes :

$$dF = (1/y) dx - (x / y^2) dy$$

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

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

Vérifier si ces équations sont des DTE.

**Exercice 2 :**

Une mole de gaz parfait à une température initiale de 298°K se détend d'une pression de 5 atm à une pression de 1 atm. Dans chacun des cas suivants :

1. détente isotherme et réversible
2. détente isotherme et irréversible
3. détente adiabatique et réversible
4. détente adiabatique et irréversible

Calculer :

- a) la température finale du gaz
- b) la variation de l'énergie interne du gaz
- c) le travail effectué par le gaz
- d) la quantité de chaleur mise en jeu
- e) la variation d'enthalpie du gaz

On donne :  $C_V = \frac{3}{2} R$  et  $C_P = \frac{5}{2} R$

**Exercice 3 :**

Calculer la variation d'enthalpie lorsqu'une mole d'iode passe de 300°K à 500°K sous la pression d'une atmosphère.

On donne : les chaleurs molaires des corps purs : (cal. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$C_p(I_2, \text{solide}) = 5.4$ ;  $C_p(I_2, \text{liquide}) = 19.5$ ;  $C_p(I_2, \text{gaz}) = 9.0$

Les enthalpies molaires de changement de phases (chaleurs latentes) : (kcal.mol<sup>-1</sup>)

$\Delta H^\circ(\text{vaporisation}, 475^\circ\text{K}) = 6.10$  ;  $\Delta H^\circ(\text{fusion}, 387^\circ\text{K}) = 3.74$

**Exercice 4 :**

On mélange dans une enceinte adiabatique 360 g d'eau à 25°C avec 36 g de glace à 0°C.

1. Calculer la température d'équilibre thermique.
2. Calculer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

On donne : Chaleur spécifique molaire de l'eau liquide :  $C_p(H_2O, l) = 75.25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Variation d'enthalpie de fusion de la glace :  $\Delta H_{\text{fusion}}(H_2O, s) = 5.94 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Solution :****Exercice 1 :****Différentielle totale exacte d'une fonction :**

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = a dx + b dy$$

L'égalité des dérivées secondes croisées permet de reconnaître les **D.T.E** (différentielle totale exacte). La condition d'exactitude d'une différentielle totale s'écrit :

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y$$

$$\bullet \quad dF = \left(\frac{1}{y}\right) dx - \left(\frac{x}{y^2}\right) dy$$

$$a = \frac{1}{y} \quad \text{et} \quad b = -\frac{x}{y^2}$$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = -\frac{1}{y^2} \\ \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y = -\frac{1}{y^2} \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y \quad \text{Donc dF est une équation DTE}$$

- Pour les autres fonctions : dG est une équation DTE, dZ n'est pas une équation DTE

**Exercice 2 :****1. Détente isotherme et réversible :**

a) Température finale du gaz :

$$T_2 = T_1 = 298^\circ\text{K} \quad \text{transformation isotherme}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = 0 \quad \text{transformation isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme :

$$W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{\text{ext}} dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = +nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = 1 \times 8.31 \times 298 \ln \frac{1}{5} = \mathbf{-3985.6 \text{ J}}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = Q + W \quad (Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0)$$

$$Q(1 \rightarrow 2) = \mathbf{3985,6 \text{ J}}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme :

$$\Delta H = 0 \quad \text{transformation isotherme}$$

**2. Détente isotherme et irréversible :**

a) Température finale du gaz est :

$$T_2 = T_1 = 298^\circ\text{K} \quad (\text{transformation isotherme})$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = 0 \quad (\text{transformation isotherme})$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$W_{\text{irr}}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{\text{ext}} dV = -\int_1^2 P_{\text{final}} dV = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{\text{irr}}(1 \rightarrow 2) = -P_2 \left( \frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right)$$

$$W_{\text{irr}}(1 \rightarrow 2) = -1 \left( \frac{1 \times 8.31 \times 298}{1} - \frac{1 \times 8.31 \times 298}{5} \right) = \mathbf{-1981 J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = Q + W \quad (Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0)$$

$$\Leftrightarrow \mathbf{Q = 1981 J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta H = 0 \quad (\text{détente isotherme})$$

### 3. Détente adiabatique réversible :

a) Température finale du gaz :

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = \text{constante} \Leftrightarrow P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$\text{Soit } T_2 = T_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Pour le gaz monoatomique, nous avons :  $C_V = \frac{3}{2} R$  et  $C_p = \frac{5}{2} R$  donc  $\gamma = \frac{5}{3}$

$$T_2 = 298 \left( \frac{5}{1} \right)^{-0.4} = \mathbf{156.5^\circ K}$$

b) La variation de l'énergie interne pour la détente adiabatique réversible est :

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} (8.31) 1 (156.5 - 298) = \mathbf{-1763.8 J.mol^{-1}}$$

c) La quantité de chaleur pour la détente adiabatique réversible est :  $\mathbf{Q = 0}$

d) Le travail mis en jeu pendant pour la détente adiabatique réversible est :

$$\Delta U = W \Leftrightarrow \mathbf{W = -1763.8 J.mol^{-1}}$$

e) La variation d'enthalpie pour la détente adiabatique réversible est :

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} (8.31) (156.5 - 298) \Leftrightarrow \mathbf{\Delta H = -2940 J.mol^{-1}}$$

### 4. Détente adiabatique irréversible :

a) Température finale du gaz :

$$dQ = 0 \Rightarrow dU = dW \Rightarrow C_V dT = -P dV$$

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

$$C_V T_2 - C_V T_1 = -n R T_2 + n R P_2 \frac{T_1}{P_1} \Leftrightarrow T_2 (C_V + n R) = T_1 (C_V + n R \frac{P_2}{P_1})$$

$$T_2 = \frac{T_1 (C_V + n R \frac{P_2}{P_1})}{(C_V + n R)} = \frac{T_1 (\frac{3}{2} R + n R \frac{P_2}{P_1})}{(\frac{5}{2} R)} = \frac{T_1 (\frac{3}{2} + n \frac{P_2}{P_1})}{(\frac{5}{2})} = \frac{298 (\frac{3}{2} + \frac{1}{5})}{(\frac{5}{2})}$$

$$\Leftrightarrow \mathbf{T_2 = 202.6^\circ K} \quad (T_{\text{irr}} > T_{\text{rev}})$$

b) La variation de l'énergie interne pour la détente adiabatique irréversible est :

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} \times 8,31 \times (203 - 298) = -1184.17 \text{ J.mol}^{-1}$$

c) La quantité de chaleur pour la détente adiabatique irréversible est :  $Q = 0$

d) Travail mis en jeu pour la détente adiabatique réversible

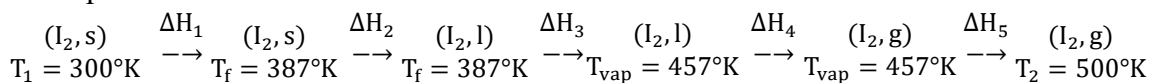
$$\Delta U = W + Q \Rightarrow \Delta U = W \Leftrightarrow W = -1184.17 \text{ J.mol}^{-1}$$

e) La variation d'enthalpie pour la détente adiabatique réversible est :

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} (8.3) (203 - 298) \Leftrightarrow \Delta H = -1973.6 \text{ J.mol}^{-1}$$

### Exercice 3 :

La variation d'enthalpie lorsqu'une mole d'iode passe de 300°K à 500°K sous la pression d'une atmosphère.



- L'enthalpie d'échauffement d'iode solide est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{300}^{387} n C_p (I_2, s) dT$$

$$\Delta H_1^\circ = 1(5.4)(387 - 300) = 469.8 \text{ cal} = 0.4698 \text{ kcal}$$

- L'enthalpie de fusion est :  $\Delta H_2^\circ = n \Delta H_{\text{fusion}}^\circ (I_2, s)$

$$\Delta H_2^\circ = 1(3.74) = 3.74 \text{ kcal}$$

- L'enthalpie d'échauffement d'iode liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{387}^{457} n C_p (I_2, l) dT$$

$$\Delta H_3^\circ = 1(19.5)(457 - 387) = 1365 \text{ cal} = 1.365 \text{ kcal}$$

- L'enthalpie de vaporisation est :  $\Delta H_4^\circ = n \Delta H_{\text{vaporisation}}^\circ (I_2, l)$

$$\Delta H_4^\circ = 1(6.1) = 6.10 \text{ kcal}$$

- L'enthalpie d'échauffement d'iode gazeux est :

$$\Delta H_5^\circ = \int_{457}^{500} n C_p (I_2, g) dT = n C_p (I_2, g) (500 - 457)$$

$$\Delta H_5^\circ = 1(9)(500 - 457) = 387 \text{ cal} = 0.387 \text{ kcal}$$

- La variation de l'enthalpie de transformation entre de l'iode de l'état initial à l'état final

$$\text{est : } \Delta H^\circ = \sum \Delta H_i^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

$$\Delta H^\circ = (0.4698) + (3.74) + (1.365) + (6.10) + (0.387) \Leftrightarrow \Delta H^\circ = 12 \text{ kcal}$$

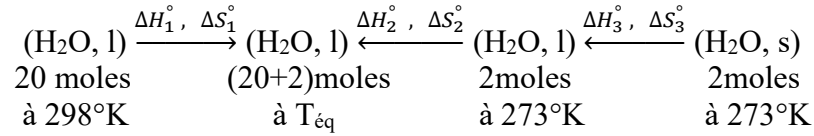
### Exercice 4 :

1. Calcul de la température d'équilibre  $T_{\text{eq}}$

$$\text{Le nombre de mole est : } n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

$$\text{On a : } n_1 = \frac{360}{18} = 20 \text{ moles d'eau à } 25^\circ\text{C}$$

$$n_2 = \frac{36}{18} = 2 \text{ moles de glace à } 0^\circ\text{C}$$



La transformation se fait dans un milieu adiabatique à pression constante.

A pression constante la quantité de chaleur dégagée est égale à la variation de l'enthalpie :

$$\Rightarrow Q_i = (Q_P)_i = \Delta H_i^\circ$$

$$\text{Transformation adiabatique} \Rightarrow \Sigma Q_i = 0 \Rightarrow \Sigma \Delta H_i^\circ = 0 \Rightarrow \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = 0$$

- L'enthalpie de refroidissement du corps chaud est :

$$\Delta H_1^\circ = n_1 C_P \Delta T$$

$$\Delta H_1^\circ = 20(75.25) (T_{\text{éq}} - 298) = \mathbf{1504.8 (T_{\text{éq}} - 298) \text{ J}}$$

- L'enthalpie d'échauffement du corps froid est :

$$\Delta H_2^\circ = n_2 C_P \Delta T$$

$$\Delta H_2^\circ = 2(75.25) (T_{\text{éq}} - 273) = \mathbf{150.48 (T_{\text{éq}} - 273) \text{ J}}$$

- L'enthalpie de fusion du corps froid est :

$$\Delta H_3^\circ = n_2 \Delta H_{\text{fusion}} \Leftrightarrow \mathbf{\Delta H_3^\circ = 2(5.94 \cdot 10^3) = 11880 \text{ J}}$$

$$\text{A partir de } \Sigma \Delta H_i^\circ = 0 \Rightarrow \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = 0$$

$$1504.8 (T_{\text{éq}} - 298) + 150.48 (T_{\text{éq}} - 273) + 11880 = 0 \Leftrightarrow \mathbf{T_{\text{éq}} = 288.5 \text{ }^\circ\text{K} = 15.5^\circ\text{C}}$$

2. Calcul de la variation d'entropie de la transformation :

$$\Delta S_{\text{sys}}^\circ = \Sigma S_i^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ$$

- L'entropie de refroidissement du corps chaud est :

$$\Delta S_1^\circ = \int_{298}^{288.5} n_1 C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \frac{dT}{T} = n_1 C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \ln \frac{T_2}{T_1} = 20(75.25) \ln \frac{288.5}{298}$$

$$\Leftrightarrow \mathbf{\Delta S_1^\circ = -48.76 \text{ J.K}^{-1}}$$

- L'entropie d'échauffement du corps froid est :

$$\Delta S_2^\circ = \int_{273}^{288.5} n_2 C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \frac{dT}{T} = n_2 C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \ln \frac{T_2}{T_1} = 2(75.25) \ln \frac{288.5}{273} \Leftrightarrow \mathbf{\Delta S_2^\circ = 8.31 \text{ J.K}^{-1}}$$

- L'entropie de fusion du corps froid est :

$$\Delta S_3^\circ = n_2 \frac{\Delta H_{\text{fusion}}^\circ}{T_{\text{fusion}}} = 2 \frac{5.94 \cdot 10^3}{273} \Leftrightarrow \mathbf{\Delta S_3^\circ = 43.5 \text{ J.K}^{-1}}$$

$$\text{- Donc : } \Delta S_{\text{sys}}^\circ = \Sigma S_i^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ = (-48.76) + (8.31) + (43.5) \Leftrightarrow \mathbf{\Delta S_{\text{sys}}^\circ = 3.05 \text{ J.K}^{-1}}$$

**Exercice 1 :**

L'équation d'état d'un gaz de Van der Waals est :

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

Où  $V_m$  est le volume molaire.

- 1) Démontrer l'expression du potentiel chimique du gaz parfait en fonction de la pression  $P$ .  
Ecrire l'expression du potentiel chimique du gaz réel sous la pression  $P$  en fonction du potentiel chimique standard, référence gaz parfait et de la fugacité  $f$ .
- 2) Déterminer, en fonction du potentiel chimique standard, de la température  $T$  et de la pression  $P$ , l'expression du potentiel chimique et celle de la fugacité de ce gaz dans l'hypothèse où  $a = 0$ .

**Exercice 2 :**

Calculer la température d'un gaz réel à la pression de 4 atm, sachant que la différence de potentiel chimique de ce gaz avec le potentiel chimique d'un gaz parfait dans le même état est de -960 J/mol. La fugacité de ce gaz est de  $2,83 \cdot 10^5$  Pa

**Exercice 3 :**

Retrouver les relations entre les constantes critiques  $P_c$ ,  $V_{mc}$  et les coefficients  $a$  et  $b$  l'équation de Van Der Waals.

**Exercice 4 :**

Sachant que les constantes critiques du méthane sont :  $P_c=46.6\text{atm}$  ;  $V_{mc}=98.7\text{cm}^3/\text{mol}$  et  $T_c=190.6^\circ\text{K}$ . Calculer les paramètres de Van Der Waals et estimer la taille (volume et rayon) des molécules de gaz.

**Exercice 5 :**

Un ballon fermé de 1 L contient, à la température de  $300^\circ\text{K}$ ,  $10^{-2}$  mole de monoxyde de carbone CO et  $3 \cdot 10^{-2}$  mole de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .

1) Calculer le potentiel chimique de chaque gaz.

2) Quelle est l'enthalpie libre de l'ensemble ?

Données : à  $300^\circ\text{K}$  sous  $P^0$  :  $\mu^0(\text{CO}) = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ,  $\mu^0(\text{CO}_2) = -458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Solution :****Exercice 1 :**

1) La variation de G avec la pression est :

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

Après intégration :

$$G(P, T, n) = G(P^0, T, n) + nRT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$\mu(P, T) = \mu(P^0, T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$\mu(P, T) = \mu_T^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$$

Où  $P_i$  est la pression partielle du gaz.

Dans le cas d'un gaz réel, la pression partielle est remplacée par la fugacité  $f_i$  :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{f_i}{P^0}\right)$$

2) Pour le gaz réel, dans l'hypothèse où  $a = 0$ , l'équation d'état du gaz est :

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

Soit :  $V_m = \frac{RT}{P} + b$

On en déduit par intégration :

$$\mu(P, T) = \mu_T^0 + RT \int_{P^0}^P \left(\frac{RT}{P} + b\right) dP$$

**Exercice 2 :**

$$\Delta\mu = \mu(\text{gaz réel}) - \mu(\text{gaz parfait}) = -960 \text{ J/mol}$$

$$\text{Fugacité : } f = 2,83 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P = 4 \text{ atm} = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{Potentiel chimique d'un gaz parfait : } \mu(\text{gaz parfait}) = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$\text{Potentiel chimique d'un gaz réel : } \mu(\text{gaz réel}) = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f}{P^0}\right)$$

$$\Delta\mu = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f}{P}\right) \Leftrightarrow T = \frac{\Delta\mu}{R \cdot \ln\left(\frac{f}{P}\right)} \Leftrightarrow T = \frac{-960}{8,31 \cdot \ln\left(\frac{2,83 \cdot 10^5}{4 \cdot 10^5}\right)} = 333,87 \text{ °K}$$

**Exercice 3 :**

Les coordonnées du point d'inflexion correspondent aux coordonnées du point critique :  $P_c$ ,  $V_c$  et  $T_c$ . On remarque que quelles que soient les conditions expérimentales, pourvu que la température soit supérieure à la valeur de la température critique  $T_c$ , il est impossible de liquéfier le gaz. Par contre si  $T < T_c$ , on observe la liquéfaction.

Pour obtenir les coordonnées du point triple, le point d'inflexion observé à la température  $T_c$ , il suffit d'écrire qu'en ce point, non seulement la dérivée première, mais également la dérivée

seconde de la fonction  $P = f(V)$ , sont égales à zéro. Faisons ces calculs sur l'équation d'état correspondant à une mole.

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

$$P_C = \frac{RT_C}{V_{mC} - b} - \frac{a}{V_{mC}^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_C} = -\frac{RT_C}{(V_{mC} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mC}^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_C} = \frac{2RT_C}{(V_{mC} - b)^3} - \frac{6a}{V_{mC}^4} = 0$$

On a trois équations à trois inconnues. Ce système permet donc d'obtenir les valeurs des coordonnées du point critique en fonction des paramètres  $a$  et  $b$ . On obtient ainsi :

$$V_{mC} = 3b; \quad T_C = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad \text{et} \quad P_C = \frac{a}{27b^2}$$

Ce qui permet d'obtenir les coefficients  $a$  et  $b$  caractéristiques du fluide en fonction des coordonnées du point critique :

$$a = 3 P_C V_{mC}^2 \quad \text{et} \quad b = \frac{V_{mC}}{3}$$

#### Exercice 4 :

$$b = 32,9 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad a = 1,333 \cdot 10^6 \text{ atm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}, \quad v = 1,64 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3, \quad r = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

#### Exercice 5 :

1) Calcul le potentiel chimique de chaque gaz :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P_i^0}\right)$$

$$* \mu_{CO}(T, P) = \mu_{CO}^0(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO}^0}\right)$$

$$P_{CO} = n_{CO} \frac{RT}{V} = 10^{-2} \frac{0,082 \times 300}{1} = \mathbf{0,246 \text{ atm}}$$

$$\Rightarrow \mu_{CO}(T, P) = -169 \cdot 10^3 + (8,31 \times 300) \ln\left(\frac{0,246}{1}\right) = \mathbf{-1,7249 \cdot 10^5 \text{ J/mol}}$$

$$* \mu_{CO_2}(T, P) = \mu_{CO_2}^0(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0}\right)$$

$$P_{CO_2} = n_{CO_2} \frac{RT}{V} = 3 \cdot 10^{-2} \frac{0,082 \times 300}{1} = \mathbf{0,738 \text{ atm}}$$

$$\mu_{CO_2}(T, P) = -458 \cdot 10^3 + (8,31 \times 300) \ln\left(\frac{0,738}{1}\right) = \mathbf{-4,587 \cdot 10^5 \text{ J/mol}}$$

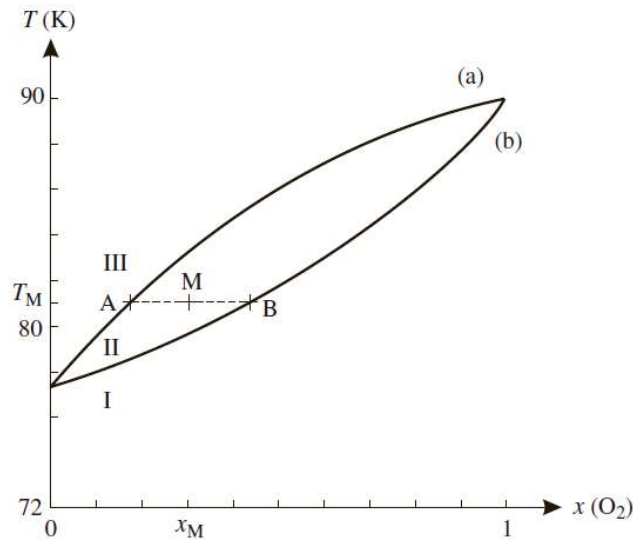
2) Calcul l'enthalpie libre (G) de l'ensemble :

Relation de Gibbs-Duhem :  $G = \sum n_i g_i$  et  $g_i = \mu_i$

$$\begin{aligned} G &= \sum n_i \mu_i = n_{CO} \mu_{CO} + n_{CO_2} \mu_{CO_2} \\ &= 10^{-2} (-1,7249 \cdot 10^5) + 3 \cdot 10^{-2} (-4,587 \cdot 10^5) \\ &= \mathbf{-15486 \text{ J}} \end{aligned}$$

**Exercice 1 :****Mélange binaire dioxygène-diazote**

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) :



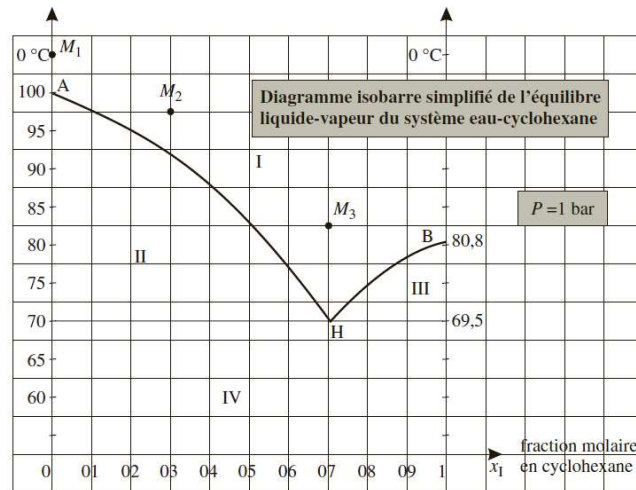
- Peut-on considérer les mélanges  $O_2-N_2$  comme idéaux d'après ce diagramme ?
  - Quelles sont les phases en présence dans les domaines I, II et III ?
  - Que représente l'ensemble des points de la courbe (a) ?
  - Quels noms donne-t-on aux courbes (a) et (b) ?
  - On considère  $n$  moles d'un mélange 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).
- À quelle température commence l'ébullition d'un tel mélange ?
  - À quelle température faut-il arrêter l'ébullition pour récupérer un liquide contenant 75 % de dioxygène (pourcentage molaire) ?
  - Quelle masse  $m_L$  de liquide récupère-t-on ?
- Masses molaires (en  $g \cdot mol^{-1}$ ) : O = 16      N = 14

**Exercice 2 :****Étude du diagramme binaire isobare liquide vapeur eau-cyclohexane**

Le diagramme binaire isobare simplifié de l'équilibre liquide-vapeur, pour le système eau-cyclohexane, est donné sur le document ci-dessous. On note B1 l'eau, et B2 le cyclohexane.

- Quel est le nom de la courbe constituée des branches AH et HB ?
- Comment appelle-t-on le point H sur le diagramme ?
- Que vaut la variance en ce point ? Interpréter cette valeur.
- Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à  $60^\circ C$ , des systèmes physicochimiques représentés par les points  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$ .

e. Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve un mélange de fraction molaire globale en cyclohexane  $x_2 = 0,30$  à  $80^\circ\text{C}$  ? Quelle est la composition des phases en présence ?



## Solution :

### Exercice 1 :

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 :

$$(x_V \cdot n_V) + (x_L \cdot n_L) = n \cdot x_M \quad \text{avec} \quad n_V = n - n_L$$

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 :

$$n_L \cdot AB = n \cdot AM$$

Soit les fractions molaires en  $O_2$  :  $x_V$  (vapeur) et  $x_L$  (liquide)

$$\Rightarrow x_V \cdot n_V + x_L \cdot n_L = x_M \cdot n_{\text{total}} \quad \text{avec : } n_V + n_L = n_{\text{total}}$$

$$\Leftrightarrow x_V(n_{\text{total}} - n_L) + x_L n_L = x_M \cdot n_{\text{total}} \Leftrightarrow (x_L - x_V)n_L = (x_M - x_V)n_{\text{total}} \Leftrightarrow$$

$$\frac{n_L}{n_{\text{total}}} = \frac{x_M - x_V}{x_L - x_V} = \frac{\overline{AM}}{\overline{AB}}$$

Or :  $(x_M - x_V)$  est égale au segment  $AM$  et  $(x_L - x_V)$  est égale au segment  $AB$ .

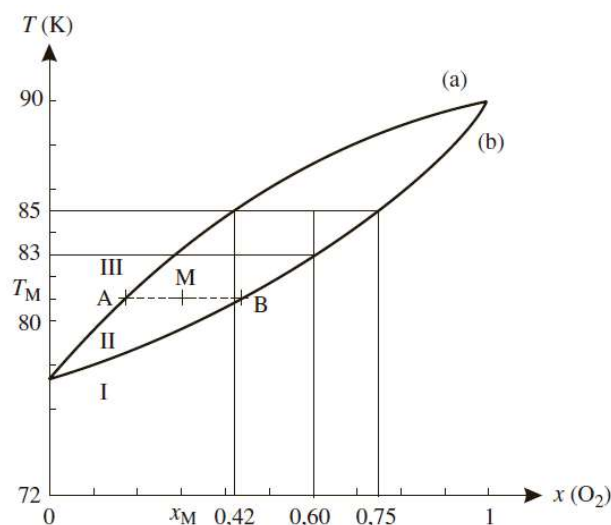
**Remarque :**

Cette relation représente le théorème des moments qui s'exprime plus souvent sous la forme :  $n_L \cdot MB + n_V \cdot MA = 0$ .

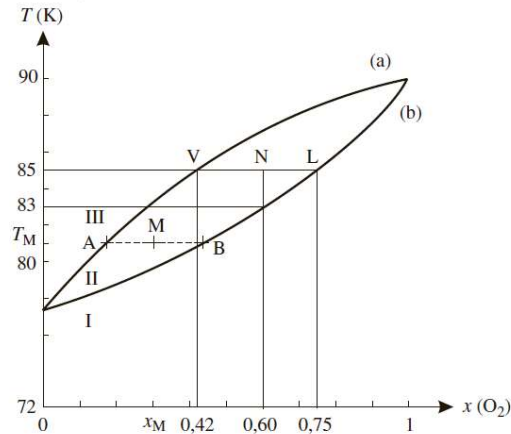
Ce théorème permet, en fonction de la position d'un point figuratif dans le diagramme binaire, de connaître la répartition de la quantité en phase vapeur et de celle en phase liquide.

**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  $83^\circ\text{K}$ .

**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  $85^\circ\text{K}$ .



**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 :

$$n = \frac{m}{(0.6M_{O_2}) + (0.4M_{N_2})}$$

Nous obtenons donc finalement :

$$\begin{aligned} n_L &= n \frac{VN}{VL} = \frac{m}{(0.6M_{O_2}) + (0.4M_{N_2})} \frac{VN}{VL} \\ &= \frac{1.10^6}{(0.6 \times 32) + (0.4 \times 28)} \frac{(0.6 - 0.42)}{(0.75 - 0.42)} = \mathbf{1.8 \ 10^4 \ mol} \end{aligned}$$

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 :

$$\begin{aligned} M_L &= (0.75 M_{O_2}) + (0.25 M_{N_2}) \\ &= (0.75 \times 32) + (0.25 \times 28) \\ &= \mathbf{31 \ g/mol} \end{aligned}$$

La masse de liquide récupérée est donc de :

$$m_L = n_L M_L = 1.8 \ 10^4 \times 31 = \mathbf{5.6 \ 10^5 \ g}$$

### Exercice 2 :

**a.** Cette courbe s'appelle la courbe de rosée.

**b.** Le point H correspond à l'hétéroazéotrope ; En ce point coexistent trois phases, les deux phases liquides et une phase vapeur de composition correspondante à H.

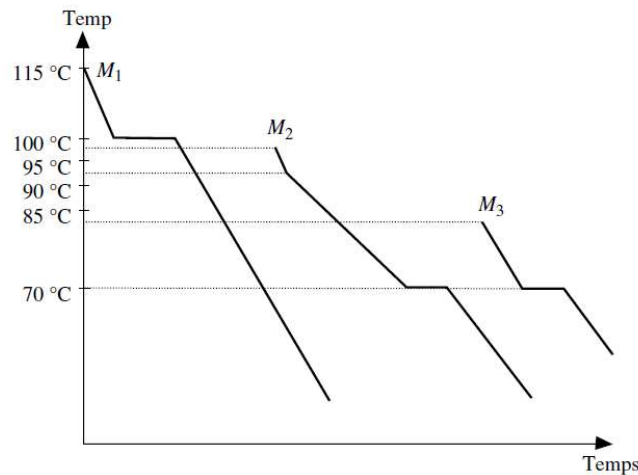
**c.** La variance  $v$  est donnée par la relation  $v = C + 2 - w$  où  $C$  représente le nombre de constituants indépendants du système et  $w$  le nombre de phases.

Nous savons que  $C = n - k - r$  où  $n$  représente le nombre d'entités chimiques présentes dans l'ensemble des phases  $w$ ,  $k$  le nombre de lois d'action de masse (donc le nombre d'équilibres liant ces différentes espèces) et  $r$  le nombre de relations imposées par l'expérimentateur entre les espèces.

Au point H, la variance vaut donc  $\nu = C + 2 - w = 2 + 2 - 3 = 1$ .

Il découle de ce résultat, puisque la pression est fixée (diagramme isobare), que le nombre de degré de liberté de cet équilibre est nul, donc que la température est parfaitement définie. Il existe donc une seule température pour laquelle les trois phases coexistent.

**d.** Les courbes d'analyse thermique par refroidissement sont représentées ci-dessous pour les trois points demandés :

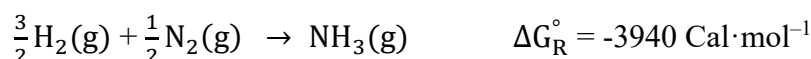


**e.** Un tel mélange se trouve sous deux phases, l'une liquide, l'autre gazeuse.

La composition des deux phases est donnée en traçant l'horizontale au point d'abscisse  $x_2$  et d'ordonnée  $80^\circ\text{C}$ .

La phase liquide est donc constituée du liquide 1 pur, c'est-à-dire de l'eau.

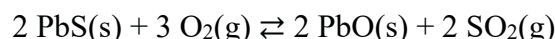
La phase vapeur a une composition correspondant à  $x_2 = 0,55$ . La vapeur est donc constituée de 55 % de cyclohexane et 45 % d'eau.

**Exercice 1 :**

- 1) Calculer  $K_P$  et  $K_C$  à 298°K ?
- 2) Que devient  $K_P$  à 673 °K sachant que  $\Delta G_R(673^\circ\text{K}) = 5730 \text{ Cal}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Exercice 2 :**

La première étape du procédé industriel d'élaboration du plomb consiste en une étape de grillage de la galène selon la réaction effectuée à 700 °C :



- 1) Calculer la variance d'un système à l'équilibre contenant PbS, O<sub>2</sub>, PbO et SO<sub>2</sub>.  
Que peut-on déduire de cette valeur ?
- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à la température considérée.  
Conclusion ?
- 3) Quelle est l'influence de la température sur la constante d'équilibre de cette réaction ?
- 4) Donner l'expression de l'affinité chimique pour la réaction de grillage de la galène. En déduire l'influence sur cet équilibre de la pression totale imposée par le mélange réactionnel.
- 5) Pouvaient-on prévoir qualitativement ce résultat ?

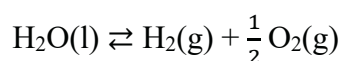
**Données :**

Enthalpies standard de formation à 298 °K (en kJ·mol<sup>-1</sup>)

| Composés           | O <sub>2</sub> (g) | SO <sub>2</sub> (g) | PbS(s) | PbO(s) |
|--------------------|--------------------|---------------------|--------|--------|
| $\Delta H_f^\circ$ | 0                  | -296,8              | -100,4 | -217,4 |

**Exercice 3 :**

Comme la plupart des réactions chimiques ont lieu dans l'eau, il est important d'étudier la stabilité thermodynamique de cette molécule. La réaction de décomposition de la molécule d'eau s'écrit :



Données :

- $S^\circ$  (298 °K) entropie molaire standard à 298 °K
- $\Delta H_f^\circ$  (298 °K) enthalpie standard de formation à 298 °K

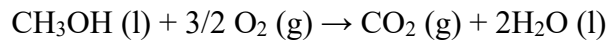
| Composé              | $\Delta H_f^\circ$ (298 °K) kJ·mol <sup>-1</sup> | $S^\circ$ (298 °K) J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> |
|----------------------|--|---|
| H <sub>2</sub> (g)   | -  | 130,46  |
| O <sub>2</sub> (g)   | -  | 204,82  |
| H <sub>2</sub> O (l) | -285,58  | 69,87   |

- a. Calculer l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta H_f^\circ$ . La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- b. Calculer l'entropie standard de la réaction  $\Delta S_R^\circ$ . Commenter le signe du résultat obtenu.
- c. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta G_R^\circ$ .

d. Que vaut l'affinité  $A$  du système où l'eau liquide est en présence de dihydrogène gazeux et de dioxygène gazeux, tous deux à la pression partielle de 1 bar ? La molécule d'eau est-elle stable à la température envisagée ?

#### Exercice 4 :

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide ?

On donne les enthalpies molaires standards de formations de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  et de  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

$$\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}) (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}) (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à  $60^\circ\text{C}$ .

On donne les capacités à pression constante : ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.2; C_p (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 81.6; C_p (\text{O}_2, \text{g}) = 34.7; C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 36.4$$

### Solution :

#### Exercice 1 :

$$1) K_p = \exp \frac{\Delta G_R^\circ}{RT} \Leftrightarrow K_p = \exp \frac{3940}{2 \times 298} \Leftrightarrow K_p = 743$$

$$\Delta n = 1 - \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\right) = -1 \Rightarrow K_C = K_p(RT)^{-1} = 743 \cdot (2 \times 298)^{-1} \Leftrightarrow K_C = 1.25$$

$K_p(298^\circ\text{K}) \gg 1$  et  $\Delta G_R^\circ < 0$  : La réaction de synthèse de l'ammoniac, à  $298^\circ\text{K}$ , est spontanée dans le sens direct.

$$2) K_p = \exp \frac{5730}{2 \times 673} \Leftrightarrow K_p = 1.41 \cdot 10^{-2}$$

$K_p(673^\circ\text{K}) \ll 1$  et  $\Delta G_R^\circ > 0$  : La réaction de synthèse de l'ammoniac, à  $673^\circ\text{K}$ , est spontanée dans le sens inverse.

#### Exercice 2 :

1) Pour le calcul de la variance, nous obtenons :  $\nu = C + 2 - \phi = (n - k - r) + 2 - \phi$

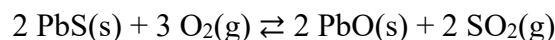
- Nombre de constituants  $n = 4$  ;
- Nombre de relations entre ces constituants  $k = 1$ , puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur  $r = 0$  ;
- Nombre de phases  $\phi = 3$ , soit deux phases solides et une phase gazeuse.

La variance est donc égale à :

$$v = (n - k - r) + 2 - \phi = (4 - 1 - 0) + 2 - 3 = 2$$

L'état du système dépend donc de deux paramètres intensifs.

2) La variation d'enthalpie de la réaction est donnée par la loi de Hess, soit :



$$\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{PbO})_s + 2\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2)_g - 2\Delta H_f^\circ(\text{PbS})_s - 3\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)_g$$

$$\Delta H_R^\circ = 2(-217.4) + 2(-296.8) - 2(-100.4) - 3(0)$$

$$\Delta H_R^\circ = -827.6 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

La variation d'enthalpie standard étant négative, la réaction est donc exothermique.

3) Un simple raisonnement qualitatif nous permet de dire que l'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens qui tend à s'opposer à cette augmentation. La réaction étant exothermique, l'équilibre sera donc déplacé dans le sens (2). La constante d'équilibre va donc diminuer.

Nous pourrions obtenir le même résultat en appliquant la loi de Van't Hoff :

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

4) Écrivons la relation donnant l'affinité chimique  $A$  en fonction de la constante d'équilibre  $K$  de la réaction :  $2 \text{PbS}(s) + 3 \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{PbO}(s) + 2 \text{SO}_2(g)$

$$A = A^\circ - RT \ln K \quad \text{avec} \quad K = \frac{P_{\text{SO}_2}^2}{P_{\text{O}_2}^3}$$

Exprimons maintenant les différentes pressions partielles en fonction de la pression totale  $P$  du mélange et des quantités de matière  $n$  :

$$\frac{P}{n_{\text{tot}}} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{n_{\text{SO}_2}} = \frac{P_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2}} \quad \text{avec} \quad n_{\text{tot}} = n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2}$$

Ce qui nous permet de donner la nouvelle expression de la constante d'équilibre  $K$  du système :

$$K = \frac{\frac{n_{\text{SO}_2}^2 P^2}{n_{\text{tot}}^2}}{\frac{n_{\text{O}_2}^3 P^3}{n_{\text{tot}}^3}} = \left( \frac{n_{\text{SO}_2}^2}{n_{\text{tot}}^2} P^2 \right) \left( \frac{n_{\text{tot}}^3}{n_{\text{O}_2}^3 P^3} \right) = \left( \frac{n_{\text{tot}}^3 n_{\text{SO}_2}^2}{n_{\text{tot}}^2 n_{\text{O}_2}^3} \right) \left( \frac{P^2}{P^3} \right) = \left( \frac{n_{\text{tot}} n_{\text{SO}_2}^2}{n_{\text{O}_2}^3} \right) \left( \frac{1}{P} \right)$$

L'expression de l'affinité  $A$  devient donc :

$$A = A^\circ - RT \ln K$$

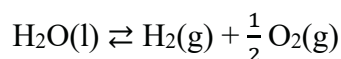
$$\begin{aligned} A &= A^\circ - RT \ln \left( \frac{n_{\text{tot}} n_{\text{SO}_2}^2}{n_{\text{O}_2}^3} \right) \left( \frac{1}{P} \right) = A^\circ - RT \ln \left( \frac{n_{\text{tot}} n_{\text{SO}_2}^2}{n_{\text{O}_2}^3} \right) - RT \ln \left( \frac{1}{P} \right) \\ &= A^\circ - RT \ln \left( \frac{n_{\text{tot}} n_{\text{SO}_2}^2}{n_{\text{O}_2}^3} \right) + RT \ln P \end{aligned}$$

Nous observons donc que si P augmente, le facteur  $\ln P$  augmente également. L'affinité  $A$  va donc augmenter elle aussi, ce qui aura pour conséquence de déplacer l'équilibre dans le sens (1), donc vers la production d'oxyde de plomb et de dioxyde de soufre.

5) D'après la loi de Le Chatelier, un équilibre se déplace dans le sens tendant à compenser les variations qu'il subit.

Si on augmente la pression, l'équilibre va donc se déplacer dans le sens de la diminution du nombre de moles d'entités gazeuses, c'est-à-dire dans le sens (1).

### Exercice 3 :



a. La loi de Hess appliquée à cet équilibre nous permet de calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction :

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2)_{\text{g}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2)_{\text{g}} - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} = \mathbf{285.58 \frac{KJ}{mol}}$$

Cette valeur étant positive, la réaction est donc endothermique.

b. Calculons l'entropie standard de la réaction :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{R}}^{\circ} &= S^{\circ}(\text{H}_2) + \frac{1}{2} S^{\circ}(\text{O}_2) - S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 130.46 + \frac{1}{2}(204.82) - 69.87 = \mathbf{163 \frac{J}{mol.K}} \end{aligned}$$

La valeur étant positive, nous en déduisons que le désordre augmente. L'analyse de la réaction confirme cette conclusion, puisque nous formons 1,5 mole de gaz à partir de 1 mole de liquide.

c. D'après la définition de la variation d'enthalpie libre standard, nous pouvons calculer sa valeur :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{R}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{R}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{R}}^{\circ} \\ &= 285.58 \cdot 10^3 - (298 \times 163) = \mathbf{237 \frac{KJ}{mol}} \end{aligned}$$

d. Nous savons que l'affinité  $A$  est donnée par la relation :

$$A = A^{\circ} - RT \ln Q = - \Delta G_{\text{R}}^{\circ}(T) - RT \ln Q$$

Où  $Q$  représente le quotient de la réaction

D'après l'équilibre et les valeurs de pression égales à 1 bar, nous en déduisons la valeur de l'affinité  $A$  :

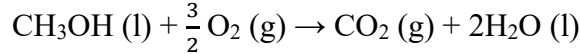
$$A = - \Delta G_{\text{R}}^{\circ}(T) - RT \ln Q$$

$$= - \Delta G_{\text{R}}^{\circ}(T) - RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = -237 \cdot 10^3 - (8.31 \times 298) \times \ln 1 = \mathbf{-237 \cdot 10^3 \frac{KJ}{mol}}$$

L'affinité  $A$  est négative, ce qui indique que l'équilibre est déplacé dans le sens 2.

La décomposition de l'eau n'a donc pas lieu à température et à pression ambiante, et ce dernier est donc stable.

**Exercice 4 :**



$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ}(298^{\circ}\text{K}) = -725,2 \text{ kJ} \quad (\text{Car la chaleur est libérée } \Delta H_{\text{R}}^{\circ} < 0)$$

$$1) \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(298^{\circ}\text{K}) = \sum \nu_i \Delta H_{\text{f},i}^{\circ} (\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta H_{\text{f},j}^{\circ} (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2)_{\text{g}} + 2\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{l}} - \frac{3}{2}\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2)_{\text{g}}$$

L'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide est :

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{l}} = \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2)_{\text{g}} + 2\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} - \frac{3}{2}\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2)_{\text{g}} - \Delta H_{\text{R}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{l}} = (-393,5) + 2(-285,2) - \frac{3}{2}(0) - (-725,2) = \mathbf{-238,7 \text{ KJ}}$$

2) Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C :

On applique la loi de Kirchoff pour calculer l'enthalpie de la réaction à 60°C (333°K).

Il n'y a pas de changement de phase dans cet intervalle de températures.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{R}}(T_2) &= \Delta H_{\text{R}}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{\text{P}}(T) dT \\ &= \Delta H_{\text{R}}(T_1) + \Delta C_{\text{P}}(T) \cdot \Delta T \\ &= \Delta H_{\text{R}}(T_1) + [\sum_{\text{Produits}} \nu_j C_{\text{P}}(j) - \sum_{\text{Réactifs}} \nu_i C_{\text{P}}(i)](T_2 - T_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{R}}(333^{\circ}\text{K}) &= \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(298^{\circ}\text{K}) + (C_{\text{P}}(\text{CO}_2)_{\text{g}} + 2C_{\text{P}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} - C_{\text{P}}(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{l}} - \frac{3}{2} C_{\text{P}}(\text{O}_2)_{\text{g}})(333 - 298) \\ &= (-725,2) + \left[ (36,4 \cdot 10^{-3}) + 2(75,2 \cdot 10^{-3}) - (81,6 \cdot 10^{-3}) - \frac{3}{2} (34,7 \cdot 10^{-3}) \right] (35) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{R}}(333^{\circ}\text{K}) = \mathbf{-723,34 \text{ KJ}}$$

# Références

---

## Bibliographiques

- Aide-mémoire thermodynamique de l'ingénieur, Energétique. Environnement, Francis Meunier, Dunod, Paris, 2004.
- Chimie générale tout le cours en fiches Licence • PACES • CAPES, Sous la direction d'Alain Sevin, Directeur de recherche émérite au CNRS. Dunod 2016.
- Chimie MP, PT - © Nathan, Classe prépa Auteur : A.DEMOLLIENS , P.FRAJMAN Editeur : NATHAN Collection : Classe Prépa Date parution : 06/2008.
- Cours, exercices et problèmes résolus de thermodynamique chimique, BELHACHEMI. B, Office des Publications Universitaires, 2011.
- Les bases de la thermodynamique, Jean-Noël Foussard, Edmond Julien, Stéphane Mathé, Hubert Debellefontaine, 3ème Edition, Dunod, 2015.
- Physique Mécanique, thermodynamique, électricité, ondes, optique, Sophie Cantin-Rivière, Cyril Pailler-Mattei, Françoise Perrot, Anne-Laure Valette Delahaye, 2ème Edition, Dunod, 2015.
- Thermodynamique Classique, Cours et Exercices ; Préparé Par : EL ALOUAN Mohamed E M P © 2018 24/11/2018 Ben Tayeb -Nador- Maroc ; Dernière mise à jour : 23 Juillet 2019.
- Thermodynamique des équilibres entre phases ; application au génie des procédés ; Mounir Bennajah, Naoil Chaouni, Mohamed Ebn Touhami ; 2015 ; Editions TECHNIP,1 rue du Bac, 75007 Paris.
- Thermodynamiques fondements et applications, J. P. Pérez, 2ème Edition, Masson, Paris, Edition 1997.
- Thermodynamique chimique, Mehmet Ali Oturan, Marc Robert, Presses Universitaires de Grenoble 1997.

# Annexe

---

**Données thermochimiques à (298,15 °K, P=1 atm)**

| Substance:                            | $\Delta H_f^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta G_f^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $S^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------|--|--|-----------------------------------|---|
| Ag (s)                                | 0,00                                       | 0,00                                       | 42,701                            | 25,48   |
| AgBr (s)                              | -99,49                                     | -95,939                                    | 107,1                             | 52,38   |
| AgCl (s)                              | -127,03                                    | -109,72                                    | 96,10                             | 50,79   |
| AgI (s)                               | -62,38                                     | -66,31                                     | 114,0                             | 54,43   |
| Al (s)                                | 0,00                                       | 0,00                                       | 28,32                             | 24,33   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)    | -1669,7                                    | -1576,4                                    | 50,986                            | 78,99   |
| Ar (g)                                | 0,00                                       | 0,00                                       | 154,7                             | 20,786  |
| Br (g)                                | 111,7                                      | 82,38                                      | 174,912                           | 20,786  |
| Br <sub>2</sub> (g)                   | 30,7                                       | 3,1421                                     | 248,48                            | 35,9  |
| Br <sub>2</sub> (l)                   | 0,00                                       | 0,00                                       | 152,0                             |   |
| C (g)                                 | 718,384                                    | 672,975                                    | 157,992                           | 20,837  |
| C (diamant)                           | 1,8961                                     | 2,8660                                     | 2,4388                            | 6,011   |
| C (graphite)                          | 0,00                                       | 0,00                                       | 5,6940                            | 8,527   |
| CCl <sub>4</sub> (g)                  | -106,0                                     | -64,0                                      | 309,4                             | 83,51   |
| CH <sub>4</sub> (g)                   | -74,847                                    | -50,793                                    | 186,1                             | 35,71   |
| CO (g)                                | -110,523                                   | -137,268                                   | 197,90                            | 29,14   |
| CO <sub>2</sub> (g)                   | -393,512                                   | -394,383                                   | 213,63                            | 37,12   |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)     | 226,747                                    | 209,20                                     | 200,81                            | 43,927  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)     | 52,283                                     | 68,123                                     | 219,4                             | 43,55   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)     | -84,667                                    | -32,88                                     | 229,4                             | 52,655  |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)     | -103,8                                     |  |                                   |   |
| n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g) | -126,16                                    | -17,15                                     | 309,9                             | 97,45   |
| i- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g) | -134,53                                    | -20,92                                     | 294,6                             | 96,82   |
| CH <sub>3</sub> OH(l)                 | -283,6                                     | -166,3                                     | 126,7                             | 81,6  |
| CCl <sub>4</sub> (l)                  | -139,5                                     | -68,74                                     | 214,4                             | 131,8   |
| CS <sub>2</sub> (l)                   | 87,9                                       | 63,6                                       | 151,0                             | 75,5  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l)  | -227,63                                    | -174,8                                     | 161,0                             | 111,5   |
| CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H(l)  | -487,0                                     | -392,5                                     | 159,8                             | 123,4   |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)     | 49,028                                     | 172,8                                      | 124,50                            |   |
| Ca (s)                                | 0,00                                       | 0,00                                       | 41,6                              | 26,2  |
| CaCO <sub>3</sub> (calcite)           | -1206,8                                    | -1128,7                                    | 92,8                              | 61,88   |
| CaCO <sub>3</sub> (aragonite)         | -1207,0                                    | -1127,7                                    | 88,7                              | 81,25   |
| CaC <sub>2</sub> (s)                  | -62,7                                      | -67,7                                      | 70,2                              | 62,34   |
| CaCl <sub>2</sub> (s)                 | -794,6                                     | -750,1                                     | 113,0                             | 72,63   |
| CaO (s)                               | -635,5                                     | -604,1                                     | 39,0                              | 42,80   |
| Ca(OH) <sub>2</sub> (s)               | -986,58                                    | -896,75                                    | 76,1                              | 84,5  |
| Cl (g)                                | 121,38                                     | 105,40                                     | 165,087                           | 21,841  |
| Cl <sub>2</sub> (g)                   | 0,00                                       | 0,00                                       | 222,94                            | 33,9  |
| Cu (s)                                | 0,00                                       | 0,00                                       | 33,3                              | 24,46   |
| CuCl (s)                              | -134                                       | -118                                       | 91,6                              |   |

| Substance:                              | $\Delta H_f^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta G_f^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $S^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) |
|---|--|--|-----------------------------------|---|
| <b>CuCl<sub>2</sub> (s)</b>             | -205                                       |  |                                   |   |
| <b>CuO (s)</b>                          | -155                                       | -127                                       | 43,5                              | 44,3  |
| <b>Cu<sub>2</sub>O (s)</b>              | -166,6                                     | -146,3                                     | 100                               | 69,8  |
| <b>Fe (s)</b>                           | 0,00                                       | 0,00                                       | 27,1                              | 25,2  |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s)</b>  | -822,1                                     | -740,9                                     | 89,9                              | 104,0   |
| <b>H (g)</b>                            | 217,94                                     | 203,23                                     | 114,611                           | 20,786  |
| <b>H<sub>2</sub> (g)</b>                | 0,00                                       | 0,00                                       | 130,58                            | 28,83   |
| <b>HBr (g)</b>                          | -36,2                                      | 53,22                                      | 198,47                            | 29,1  |
| <b>HCl (g)</b>                          | -92,311                                    | -95,265                                    | 186,67                            | 29,1  |
| <b>HI (g)</b>                           | 25,9                                       | 1,29                                       | 206,32                            | 29,1  |
| <b>H<sub>2</sub>O(g)</b>                | -241,826                                   | -228,595                                   | 188,72                            | 33,57   |
| <b>H<sub>2</sub>O (l)</b>               | -285,840                                   | -237,191                                   | 69,939                            | 75,295  |
| <b>H<sub>2</sub>S (g)</b>               | -20,14                                     | -33,02                                     | 205,6                             | 33,9  |
| <b>Hg (g)</b>                           | 60,83                                      | 31,7                                       | 174,8                             | 20,78   |
| <b>Hg (l)</b>                           | 0,00                                       | 0,00                                       | 77,4                              | 27,8  |
| <b>HgCl<sub>2</sub> (s)</b>             | -230                                       |  |                                   | 76,5  |
| <b>HgO (s, rouge)</b>                   | -90,70                                     | -58,534                                    | 71,9                              | 45,73   |
| <b>HgO (s, jaune)</b>                   | -90,20                                     | -58,404                                    | 73,2                              |   |
| <b>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (s)</b> | -264,9                                     | -210,66                                    | 195,0                             | 101   |
| <b>I (g)</b>                            | 106,61                                     | 70,148                                     | 180,682                           | 20,786  |
| <b>I<sub>2</sub> (g)</b>                | 62,24                                      | 19,37                                      | 260,57                            | 36,8  |
| <b>I<sub>2</sub> (s)</b>                | 0,00                                       | 0,0  | 116                               | 54,97   |
| <b>N (g)</b>                            | 358,00                                     | 340,87                                     | 153,195                           | 20,786  |
| <b>NH<sub>3</sub> (g)</b>               | -46,19                                     | -16,63                                     | 192,5                             | 35,66   |
| <b>NO (g)</b>                           | 90,374                                     | 86,688                                     | 210,61                            | 29,86   |
| <b>K (s)</b>                            | 0,00                                       | 0,00                                       | 63,5                              | 29,1  |
| <b>KBr (s)</b>                          | 392,1                                      | -379,1                                     | 96,44                             | 53,63   |
| <b>NO<sub>2</sub> (g)</b>               | 33,85                                      | 51,839                                     | 240,4                             | 37,9  |
| <b>N<sub>2</sub> (g)</b>                | 0.00                                       | 0,00                                       | 191,48                            | 29,12   |
| <b>N<sub>2</sub>O (g)</b>               | 81,54                                      | 103,5                                      | 219,9                             | 38,70   |
| <b>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (g)</b>   | 9,660                                      | 98,286                                     | 304,3                             | 79,07   |
| <b>Na (s)</b>                           | 0,00                                       | 0,00                                       | 51,0                              | 28,4  |
| <b>NaBr (s)</b>                         | -359,94                                    |  |                                   | 52,3  |
| <b>NaCl (s)</b>                         | -411,00                                    | -384,8                                     | 72,38                             | 49,70   |
| <b>NaHCO<sub>3</sub> (s)</b>            | -947,6                                     | -851,8                                     | 102,3                             | 87,61   |
| <b>NaOH (s)</b>                         | -426,72                                    |  |                                   | 80,3  |
| <b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (s)</b> | -1130                                      | -1047                                      | 135                               | 110,4   |
| <b>O (g)</b>                            | 247,52                                     | 230,09                                     | 160,953                           | 21,909  |
| <b>O<sub>2</sub> (g)</b>                | 0,00                                       | 0,00                                       | 205,02                            | 29,35   |
| <b>Pb (s)</b>                           | 0,00                                       | 0,00                                       | 64,89                             | 26,8  |
| <b>PbCl<sub>2</sub> (s)</b>             | -359,1                                     | -313,9                                     | 136                               | 76,9  |
| <b>PbO (s, jaune)</b>                   | -217,8                                     | -188,4                                     | 69,4                              | 48,53   |

---

| Substance:                             | $\Delta H_f^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta G_f^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $S^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) |
|--|--|--|-----------------------------------|---|
| <b>PbO<sub>2</sub> (s)</b>             | -276,6                                     | -218,9                                     | 76,5                              | 64,4  |
| <b>Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (s)</b> | -734,7                                     | -617,5                                     | 211                               | 147,0   |
| <b>S (s,rhombique)</b>                 | 0,00                                       | 0,00                                       | 31,8                              | 22,5  |
| <b>S (s, monoclinique)</b>             | 0,029                                      | 0,096                                      | 32,5                              | 23,6  |
| <b>SO<sub>2</sub> (g)</b>              | -296,8                                     | -300,3                                     | 248,5                             | 39,78   |
| <b>SO<sub>3</sub> (g)</b>              | -395,1                                     | -370,3                                     | 256,2                             | 50,62   |
| <b>S<sub>8</sub> (g)</b>               | 100  |  |                                   |   |
| <b>Si (s)</b>                          | 0,00                                       | 0,00                                       | 18,7                              | 19,8  |
| <b>SiO<sub>2</sub> (s, quartz)</b>     | -859,3                                     | -805,0                                     | 41,84                             | 44,43   |
| <b>Zn (s)</b>                          | 0,00                                       | 0,00                                       | 41,6                              | 25,0  |
| <b>ZnCl<sub>2</sub> (s)</b>            | -415,8                                     | -369,25                                    | 108                               | 76,5  |
| <b>ZnO (s)</b>                         | -347,9                                     | -318,1                                     | 43,9                              | 40,2  |