
Thermodynamique chimique et diagrammes d'équilibres de phases

Dr. BERMAD-GUESSOUM Khadoudj

Université A.MIRA-BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Cours destiné aux étudiants en:

Master I: Génie des procédés

● Génie des Polymères

2017

Préambule

Le présent document est un recueil de cours de thermodynamique chimique et diagrammes d'équilibres de phases, que j'ai rédigé en vue de mon inscription à l'habilitation universitaire à l'université de Bejaia.

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

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

Le recueil, conçu en fonction du programme pour les étudiants en LMD génie des procédés -Master I, génie des polymères. L'ensemble s'articule en deux parties sur sept chapitres: la première partie est consacrée aux généralités ainsi que les différents principes et lois sur la thermodynamique chimique et la deuxième partie est consacrée aux diagrammes d'équilibre binaires et ternaires. On y trouvera quelques exercices d'applications, afin de mettre pratique les notions présentées. Leurs solutions permettront aux étudiants de tester leurs compréhensions du cours et prolonger leurs réflexions.

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I: Généralités sur la thermodynamique chimique</i>	
I.1. Quelques notions de thermodynamique.....	3
I.1.1. Système.....	3
I.1.2. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur.....	4
I.1.2.1. Différents types de transferts.....	4
I.1.2.2. Convention de signe.....	4
I.2. Notions d'actions extérieures et intérieures.....	4
I.3. Espèce chimique et constituant.....	4
I.4. La phase.....	4
I.5. La règle des phases ou la variance.....	5
I.6. Variables d'état.....	6
I.7. Équation d'état - Fonction d'état.....	7
I.7.1. Choix des variables d'état.....	8
I.7.2. Variations infinitésimale des grandeurs.....	8
I.8. Travail des forces.....	9
I.9. Échanges de chaleur.....	9
I.10. Équilibre thermodynamique d'un système.....	10
I.11. Nature des échanges	11
I.12. Changement d'état: (Transformation).....	11
I.12.a. Transformation irréversible.....	11
I.12.b. Transformation quasi-statique.....	12
I.12.c. Limite idéale : transformation réversible.....	12
I.12.d. Transformations à paramètre fixé.....	12
I.13. Énergie totale d'un système fermé.....	14

Chapitre II: Premier et deuxième principe de la thermodynamique

II.1. Premier principe de la thermodynamique.....	15
II.1.1. Énoncé du premier principe.....	15
II.1.2. Expression de la variation d'énergie interne.....	15
II.1.3. Expressions des compositions.....	16
II.1.3.1. Capacités thermiques.....	16
II.1.3.2. Récapitulatif.....	17
II.2. Le second principe de la thermodynamique.....	18
II.2.1. L'entropie.....	18
II.2.1.1. Signification physique de l'entropie (Influence de la température).....	19
II.2.1.2. Cas d'un système formé de plusieurs corps purs mélangés dans une phase.....	19
II.2.2. Énoncé du deuxième principe de la thermodynamique.....	20
II.2.3. Application aux transformations.....	20
II.3. Application aux systèmes chimiques fermés.....	21

Chapitre III: Le potentiel chimique

III.1. Potentiel chimique.....	22
III.2. Identité thermodynamique.....	22
III.2.1. Influence de la température.....	22
III.2.2. Influence de la pression.....	22
III.3. Potentiel chimique des phases gazeuses.....	24
III.3.1. Potentiel chimique d'un gaz parfait.....	24
III.3.2. Potentiel chimique d'un mélange idéal de gaz parfaits.....	25
III.3.3. Potentiel chimique d'un mélange gazeux quelconque.....	26
III.4. Potentiel chimique des phases liquides.....	26
III.4.1. Potentiel chimique des solutions idéales.....	26
III.4.2. Potentiel chimique des solutions diluées.....	27
III.4.3. Potentiel chimique dans le cas de non-miscibilité.....	28

III.5. Potentiel chimique des phases solides.....	28
III.5.1. Potentiel chimique des solutions solides idéales.....	28
III.5.2. Potentiel chimique dans le cas de non-miscibilité.....	28
III.6. Fugacité et coefficient de fugacité.....	30
III.7. Les fonctions "potentiel thermodynamique".....	32
III.8. Les relations de Gibbs.....	33
<i>Chapitre IV: Les équilibres et les facteurs de l'équilibre</i>	
IV.1. Affinité chimique et équilibres chimiques.....	35
IV.1.1. Affinité chimique.....	35
IV.1.1.1. Lien avec l'entropie produite par irréversibilité.....	35
IV.1.1.2. Condition d'équilibre.....	35
IV.1.2. Critère thermodynamique d'évolution spontanée.....	35
IV.1.3. Expression de l'affinité.....	37
IV.1.4. Constante d'équilibre et la loi d'action des masses.....	38
IV.1.5. Critère d'évolution spontanée (de relaxation) d'un système.....	38
IV.1.6. Variation de la constante d'équilibre avec la température (relation de Van't Hoff).....	39
IV.2. Equilibres chimiques.....	43
IV.2.1. Equilibre vrai.....	43
IV.2.2. Equilibre Thermique.....	43
<i>Chapitre V: Solutions et modèles des solutions</i>	
V.1. Grandeurs molaires.....	47
V.1.1. Grandeur molaire d'un corps pur ou d'un mélange de corps purs.....	47
V.1.2. Etat standard.....	47
V.1.3. Grandeurs molaires standard.....	48
V.1.4. Grandeurs molaires partielles.....	49
V.1.5. Expression de la fonction Z.....	50
V.1.6. Grandeurs massiques partielles.....	50

V.1.7. Grandeurs de mélange.....	51
V.1.8. Grandeurs molaires partielles de mélange.....	51
V.2. Grandeurs d'excès.....	52
V.3. Modèles des solutions idéales.....	53
V.3.1. Modèles des solutions diluées.....	53
V.3.2. Solutions régulières.....	54
<i>Chapitre VI: Les diagrammes de phases binaires</i>	
VI.1. Diagramme d'un corps pur.....	55
VI.1.1. Relation de Clausius-Clapeyron.....	57
VI.1.2. Exercice d'application.....	58
VI.2. Diagrammes d'équilibres binaires (<i>mélanges binaires</i>).....	60
VI.2.1. Condition d'équilibre entre phases.....	60
VI.2.2. Diagramme liquide - vapeur.....	61
VI.2.2.1. Diagramme d'équilibre isotherme idéal.....	61
VI.2.2.2. Diagramme d'équilibre isobare.....	62
VI.2.2.3. Diagrammes binaires non idéaux (<i>équilibre azéotrope</i>).....	66
VI.2.2.4. Diagramme isothermes de liquides non miscibles.....	68
VI.2.2.5. Diagramme isobare de liquides non miscibles.....	70
VI.2.3. Diagramme liquide -liquide (les liquides ne sont pas tous miscibles).....	72
VI.2.4. Diagramme liquide -solide.....	73
VI.2.5. Solubilité d'un solide dans un mélange liquide.....	73
VI.2.6. Formes les plus courantes de diagrammes de phases.....	74
VI.2.6.1. Diagramme avec un point eutectique.....	74
VI.2.6.2. Diagramme à solution solides solubles en toutes proportions.....	76
VI.3. Thermodynamiques des mélanges des polymères.....	83

Chapitre VII: Les diagrammes de phases ternaires

VII.1. Diagrammes de phases ternaires.....	89
VII.2. Un exemple de diagramme de phases.....	90
VII.3. Diagramme à point critique.....	92
VII.4. Diagrammes ouverts.....	92
VII.5. Équilibres à trois phases.....	92
VII.6. Extraction à un seul étage.....	93
VII.7. Étage d'extraction.....	94
Références.....	98

Introduction

Introduction

La "thermodynamique" est la partie de la physique qui traite des relations permettant de déterminer formellement les échanges d'énergie sous forme de travail mécanique et de chaleur dans le cadre de l'étude des transformations des états de la matière sous la base d'hypothèses simplificatrices entre un système et son environnement extérieur.

La thermodynamique permet, à partir d'outils de nature très différente, d'analyser les phénomènes à deux niveaux :

- **La thermodynamique phénoménologique (ou classique)** : elle est essentiellement macroscopique et elle repose sur un petit nombre de grandeurs mesurables ou repérables (pression, volume, *température* ...). C'est l'étude expérimentale qui a suggéré un nombre restreint de principes fondamentaux. Les outils mathématiques sont simples et l'expérience a toujours confirmé les conséquences de ces principes, dans les limites de la précision des outils de mesure. On doit se rappeler qu'on ne cherche pas à décrire les mécanismes élémentaires et qu'on ignore à ce stade la nature intime de la matière.

C'est cette approche qui fait l'objet de ce recueil.

- **La thermodynamique statistique** : elle se base sur une étude microscopique de la matière. Les constituants interviennent et les interactions entre ces constituants sont prises en compte par le biais, en particulier, de lois de distribution. La théorie cinétique des gaz (Boltzman) permet d'obtenir une interprétation macroscopique des grandeurs comme la pression. La théorie statistique des gaz, plus élaborée et complexe, prend en compte la nature intime des constituants et leurs spécificités propres.

❑ Objectifs de la thermodynamique

Les objectifs principaux de la thermodynamique sont:

1. Avec un minimum de variables de pouvoir déterminer l'état et les échanges énergétiques d'un système sous des contraintes prédéfinies et souvent considérées comme idéales... et entre états d'équilibre et donc sans faire intervenir le temps.
2. La thermodynamique s'intéresse à l'évolution des systèmes, et notamment aux échanges d'énergie entre un système et l'extérieur. Il faut donc identifier l'énergie d'un système, et les formes d'échanges possibles d'énergie avec l'extérieur.
3. De trouver les "variables d'état" (définissant l'état du système étudié à l'équilibre thermodynamique), telles que ces différentes informations puissent être obtenues en ne connaissant dans l'idéal que l'état final et initial du système.
4. De se débrouiller à ramener les équations toujours à une forme mettant en évidence des variables (variations) facilement mesurables dans la pratique.

5. Répondre à des questions importantes par exemple: La chaleur et le travail sont deux formes d'énergie qu'un système peut échanger avec l'extérieur. Peut-on transformer sans limite de la chaleur en travail et inversement ? Si tel n'est pas le cas, dans quelles conditions la transformation chaleur travail peut se réaliser ? Comment peut-on mesurer la limite à cette transformation ?

□ Domaines d'applications

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

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

Chapitre I

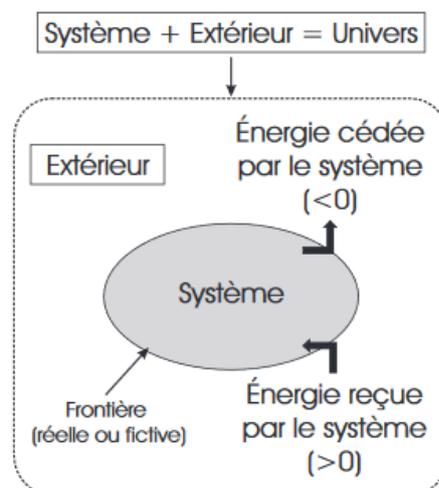
Généralités sur la thermodynamique chimique

I.1. Quelques notions de thermodynamique

I.1.1. Système

Un système macroscopique est la portion d'espace, limitée par une surface réelle ou fictive, contenant la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules), assimilées à des points matériels. Ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**. L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue **l'univers**.

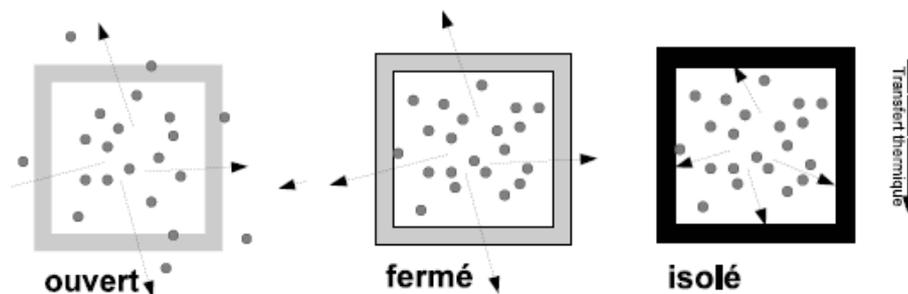
Selon la nature des échanges possibles entre le système et l'extérieur, on distingue trois types de systèmes :



□ **Système isolé** : ne peut échanger ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur. Exemple: Une bouteille isotherme (thermos), un calorimètre, une réaction chimique réalisée dans un calorimètre.

□ **Système fermé** : peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur (par exemple sous forme de travail des forces de pression ou sous forme de chaleur) mais pas de matière. Exemple: Les piles électriques, un réfrigérateur en fonctionnement, les végétaux dans un récipient fermé en verre.

□ **Système ouvert** : peut échanger de l'énergie et de la matière avec l'extérieur. Exemple: Les êtres vivants, l'eau liquide qui bout dans une casserole, une bougie allumée, un moteur à explosion en fonctionnement.



Aucun système réel n'est totalement isolé, en dehors de l'Univers pris dans son ensemble puisqu'il n'a pas de milieu extérieur ! Son énergie se conserve en conformité avec le premier principe de la thermodynamique. Parmi les systèmes fermés, on distinguera par la suite des systèmes partiellement isolés :

- **Système isolé thermiquement** (Système adiabatique): aucun échange de chaleur avec l'extérieur (paroi calorifugée. Exemple: une bouteille thermos (un vase Dewar clos) est souvent considérée comme une bonne approximation).
- **Système isolé mécaniquement** : aucun échange de travail mécanique avec l'extérieur (la frontière du système est nécessairement indéformable).

I.1.2. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

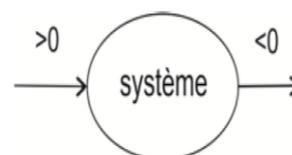
I.1.2.1. Différents types de transferts

Il peut y avoir **transfert d'énergie** sous forme de chaleur notée **Q** ou sous forme de travail mécanique noté **W** ou de travail électrique, chimique,... noté **W'**. Q, W et W' sont des grandeurs d'échange. Elles s'expriment en joule (**J**). Il peut y avoir aussi **transfert de matière**.

I.1.2.2. Convention de signe

Les quantités (énergie, matière) **reçues par le système** sont comptées **positivement**.

Les quantités **cédées** au milieu extérieur sont comptées **négativement**.



I.2. Notions d'actions extérieures et intérieures

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

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

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

I.3. Espèce chimique et constituant

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

I.4. La phase

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

- Si le système est constitué d'une seule substance chimique (eau par exemple) et qu'il est homogène (sa densité est uniforme), on dit que l'état correspond à une phase et que le système est monophasique. Cette définition est étendue à des systèmes homogènes mais avec plusieurs constituants (un mélange alcool-eau par exemple).

- Un système peut être hétérogène (bulles de vapeur dans un liquide par exemple). Dans ce cas, le système est dit polyphasique et il ne peut pas être décrit par un état unique mais par une juxtaposition d'états monophasiques.

I.5. La règle des phases ou la variance

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

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

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

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

où :

n est le nombre de constituants,

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

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

k correspond au nombre de paramètres (entre pression et température) que l'on a le droit de modifier. k peut prendre la valeur 0, 1 ou 2 : 0 si T et P sont fixés (notamment le cas du point triple), 1 si seulement l'un des deux est fixe (le cas d'un changement d'état en cours), et 2 si P et T peuvent varier librement (le cas où l'on se trouve face à un corps dans un seul état de la matière -liquide, solide ou gazeux-) à la contribution de la température et/ou de la pression (1 si seule la température intervient, ou 2 si la pression intervient également),

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

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

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

où C : est le nombre de constituants indépendants,

φ : le nombre de phases en présence du système,

1: Correspond à la variable intensive thermodynamique: La température (T).

➤ **Exemple**

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

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

La variance est nulle : en effet, c'est la nature qui fixe complètement les paramètres intensifs au point triple, qui ne s'observe qu'à une pression et une température données.

Une autre manière de calculer (pour arriver bien sûr au même résultat) est la suivante: On a trois constituants, l'eau solide, liquide et vapeur: $n = 3$. Il y a trois équilibres entre phases dont seulement deux sont indépendants (équilibre solide-liquide et équilibre liquide-vapeur, l'équilibre solide-vapeur étant une combinaison linéaire des deux autres) : $r = 2$. Le nombre de phases est $\varphi = 3$ (solide, liquide et vapeur). Si l'expérimentateur n'impose aucune condition ($p = 0$), on obtient à nouveau $V = 0$.

I.6. Variables d'état

Pour décrire un système, on réalise un certain nombre de mesures, qui se traduisent par des valeurs numériques caractéristiques : on parle de variables d'état. Une variable d'état est une grandeur macroscopique observable qui caractérise un système.

➤ **Exemple:** le volume, la pression, la température ou encore la masse.

La notion de variable d'état doit être précisément délimitée :

- Une variable d'état caractérise un **état**, non une évolution entre deux états : toute grandeur assimilable à une vitesse (une dérivée par rapport au temps) n'est pas une variable d'état : en fait elle décrit non pas un état, mais le passage d'un état à un autre (transformation) ;
- Les variables d'état caractérisent le système lui-même : les mesures des interactions d'un système avec l'extérieur ne sont pas des variables d'état.

Une variable d'état peut être locale (définie en chaque point du système) ou globale (définie pour l'ensemble du système).

Pour décrire convenablement les systèmes et leur transformations, il appartient à l'étudiant de définir un ensemble de variables d'état le plus réduit possible, mais pertinent :

- Il faut en particulier que les variables d'état soient **indépendantes**. Les propriétés dont les valeurs découlent des variables d'état choisies sont des **fonctions d'état** .

➤ **Exemple:** on choisit la masse m et le volume V d'un système comme variables d'état, sa densité $\rho = \frac{m}{V}$ devient une fonction d'état.

I.7. Équation d'état - Fonction d'état

La description des systèmes thermodynamiques et l'étude de leurs variations se fait à l'aide d'équations à plusieurs variables : les équations d'état. On est conduit à introduire des fonctions de ces variables d'état qui permettent en particulier de décrire les propriétés énergétiques du système, comme par exemple l'énergie interne, l'enthalpie ou l'enthalpie libre. Ces fonctions sont des fonctions d'état.

On appelle alors *équations d'état* les équations reliant entre elles les fonctions d'état (comme: $PV = nRT$).

- Soit ψ une fonction d'état des variables d'état X et Y . Sa différentielle s'écrit alors :

$$d\psi = \psi_X dX + \psi_Y dY$$

- ψ étant une fonction d'état, on doit avoir:

$$\left(\frac{\partial \psi_X}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial \psi_Y}{\partial X}\right)_Y$$

Cette condition traduit simplement le fait que la variation de ψ d'un état à un autre ne dépend pas du processus mis en œuvre lors de la transformation.

- La relation correspond à ce que l'on appelle *les relations de Maxwell* qui traduisent simplement le fait que pour une fonction d'état dépendant de n variables d'état X_i , on a:

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial X_i \partial X_j}\right) = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j \partial X_i}\right)$$

Il existe deux grandes catégories de variables et de fonctions d'état :

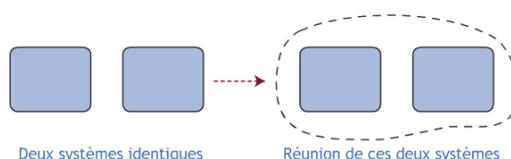
Parmi les paramètres décrivant l'état d'un système en thermodynamique macroscopique,

1. - Certains ont une définition locale, Celles qui sont invariantes lorsque l'on change les dimensions du système, que l'on qualifie d'**intensives** (définie en chaque point d'un système et est indépendante de la quantité de matière), telles que la température, la pression, masse volumique, tension d'un fil, potentiel électrique ...
- Non additives.
2. - D'autres paramètres n'ont de sens que par extension à une partie du système, ils ont une valeur pour l'ensemble du système égale à la somme des valeurs pour les différentes parties. Celles qui dépendent des dimensions du système, que l'on qualifie d'**extensives** (proportionnelle à la quantité de matière, définie pour l'ensemble du système), telles que le volume, la masse, quantité de matière, charge électrique ou l'énergie interne...
- Additives (U,S,H,G, F)

➤ Exemple 1

Considérons deux systèmes rigoureusement identiques, et réunissons-les pour en faire un seul.

- Certaines variables vont doubler par rapport à chacun des deux systèmes initiaux (masse, volume, nombre de moles) : on dit qu'il s'agit de variables **extensives** ;
- D'autres variables vont garder la même valeur (pression, température, densité, concentrations) : on dit qu'il s'agit de variables **intensives**.



Réunion de deux systèmes identiques.

➤ **Exemple 2:** L'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$

Avec:

R = Cste des gaz parfaits = 8,314 J.mol .K

P = Pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa)

V = Volume du système en m³

T = Température du système en Kelvin (K)

n : nombre de moles de gaz du système en moles (mol)

Cette équation permet d'exprimer V en fonction des autres variables d'état n , T et P :

$V = n.R.T/P$

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

➤ **Exemple 3:**

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

La variation de volume sera donc la même dans les deux cas :

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

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

I.7.1. Choix des variables d'état

L'expérience montre que l'état d'un système ne dépend que d'un nombre limité de variables, appelées alors variables indépendantes, si bien qu'il est possible de faire un choix parmi toutes les variables disponibles. Ce choix effectué, toutes les propriétés deviennent des fonctions des variables indépendantes, si bien qu'il est possible de faire un choix parmi toutes les variables disponibles. Ce choix effectué, toutes les propriétés deviennent des fonctions des variables indépendantes qui ont été choisies, ce sont des fonctions d'état.

I.7.2. Variations infinitésimale des grandeurs

L'exemple du travail d'une force de pression donne l'occasion d'introduire une subtilité de notation :

- le volume du système est une variable d'état, qui varie lors d'une transformation. Nous notons une variation élémentaire de volume dV (c'est une différentielle), et la variation de volume lors d'une transformation non élémentaire est $\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{initial}}$
- le travail d'une force n'est pas lié au système (ce n'est pas une variable d'état), mais est caractéristique d'une transformation. On note δW le travail d'une force lors d'une transformation élémentaire, mais qui n'est la différentielle d'aucune grandeur. À une transformation non élémentaire, on associe un travail W : la notation ΔW n'a pas de sens, puisqu'il n'y a ni "travail initial" ni "travail final" !

- d pour les fonctions d'états ($U, S, T, \dots \rightarrow dU, dS, dT, \dots$)
- δ pour les échanges d'énergie ($Q, W \rightarrow \delta Q, \delta W$)
- Une transformation complète = somme de transformations infinitésimales, exemple : $U = \int dU$.
 $Q = \int \delta Q$.

I.8. Travail des forces

On rappelle que le travail d'une force est le produit scalaire de la force par le vecteur déplacement du point d'application de la force.

On montre aisément (voir le schéma) que le travail de la pression extérieure P_{ext} appliquée à un système dont le volume varie de dV en cours de transformation s'exprime par :

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

Si la pression reste constante tout au long de la transformation, le travail de la force de pression sur l'ensemble de la transformation sera :

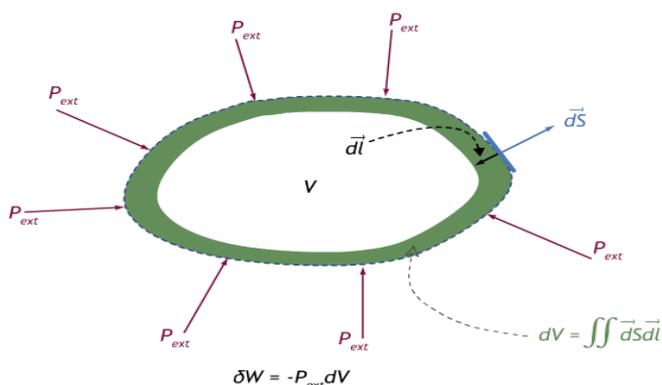
$$W = \int_{V_{initial}}^{V_{final}} -P_{ext}dV = -P_{ext}\Delta V$$

Travail de la pression extérieure appliquée à un système.

D'une façon générale, le travail des forces extérieures est de la forme :

$$\delta W = \sum_i A_i d\alpha_i$$

les α_i étant des variables d'état du système considéré (dont la variation est représentative des déplacements des points matériels du système) et les A_i des actions extérieures.



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

I.9. Échanges de chaleur

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

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

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

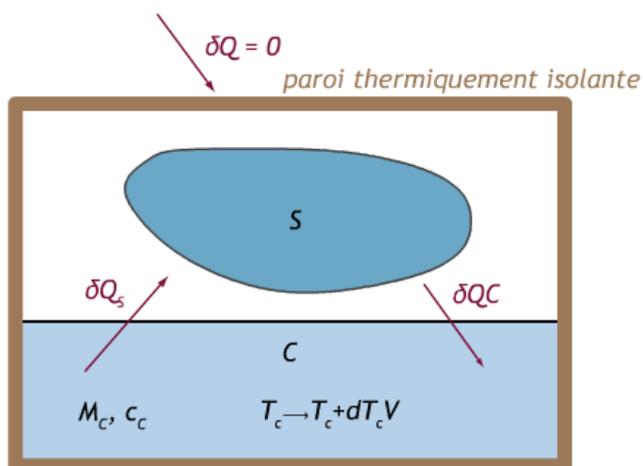
- la conduction : les deux systèmes qui échangent de la chaleur sont en contact ;
- la convection a lieu entre un solide et un fluide. À la surface du solide, le transfert de chaleur se fait par conduction;
- le rayonnement permet des échanges de chaleur sans contact : les photons infrarouges émis par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

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

- la quantité de chaleur reçue par un système thermiquement isolé est nulle
- la quantité de chaleur reçue par un système formé d'un ensemble de corps dont aucun ne peut glisser sur les autres, est la somme des quantités de chaleur reçues par chacun de ces corps
- la quantité de chaleur reçue par un système de volume constant, ne subissant du fait du transfert de chaleur, aucune autre modification qu'une augmentation de température (en particulier, pas de changement de phase, ni de réaction chimique) s'écrit :

$$\delta Q = m.c.dT$$

m étant la masse du système et c sa capacité calorifique (en J/kg.K).



I.10. Équilibre thermodynamique d'un système

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

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

Remarques

- Les équilibres thermique et mécanique impliquent $T_{\text{système}} = T_{\text{extérieur}}$ et $P_{\text{système}} = P_{\text{extérieur}}$. Le système n'échange ni chaleur ni travail avec l'extérieur.
- La thermodynamique classique ne traite que des systèmes en état d'équilibre et des possibilités de passage d'un état d'équilibre à un autre. Dans le cas des systèmes hors-équilibres la thermodynamique classique n'est d'aucun secours.
- Rappel : la « pression du système » ou la « température du système » ne peuvent avoir un sens que si le système est à l'équilibre !
- L'équilibre est défini à l'échelle macroscopique : au niveau microscopique, les particules sont toujours animées d'un mouvement désordonné (agitation thermique, chaos moléculaire).

I.11. Nature des échanges

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

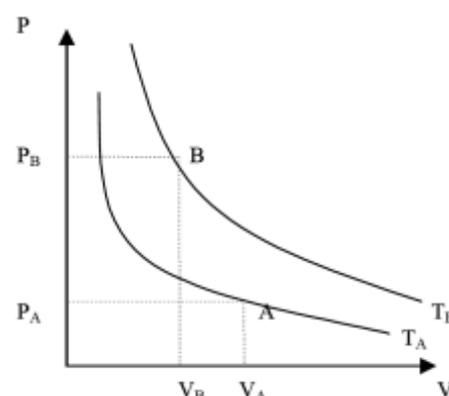
I.12. Changement d'état: (Transformation)

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état à un autre. Lors d'une transformation, le système suit une trajectoire dans l'espace des variables d'état : la connaissance de la trajectoire et de la vitesse à laquelle elle est décrite définissent la transformation.

Une transformation élémentaire est une transformation infinitésimale (l'état final est infiniment proche de l'état initial).

Remarque :

Les paramètres d'état du système vérifient son équation d'état, si et seulement si le système est à l'équilibre : si l'évolution du système se fait selon une suite d'états d'équilibre, il sera commode de représenter ces états sur un diagramme PV.

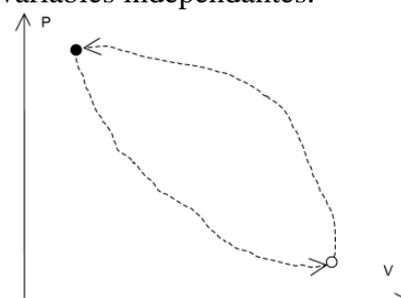


Etats d'équilibre dans le diagramme PV

I.12.a. Transformation irréversible

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

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



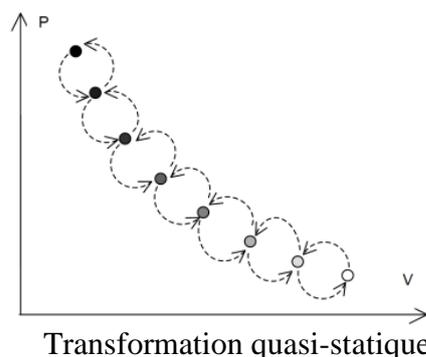
Transformation irréversible

I.12.b. Transformation quasi-statique

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

On peut la voir comme une succession de « petites » transformations irréversibles, passant par des états d'équilibre intermédiaires très proches les uns des autres .

Lors du retour, le système repasse par les mêmes états d'équilibre intermédiaires, à condition bien sûr de modifier le milieu extérieur en conséquence.



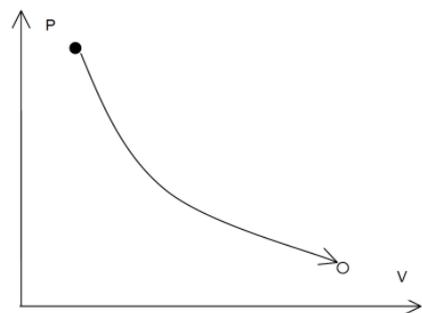
I.12.c. Limite idéale : transformation réversible

C'est le cas limite de la transformation quasi-statique : elle est constituée d'une succession d'états d'équilibre infiniment voisins.

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

Ce modèle implique :

- Que la pression P et la température T du système soient uniformes,
- D'avoir à chaque instant $P_{\text{syst}} = P_{\text{ext}}$ et $T_{\text{syst}} = T_{\text{ext}}$,
- Que la transformation soit extrêmement progressive,
- Qu'il soit possible de revenir en arrière à chaque instant.



Transformation réversible

Dans un diagramme de Clapeyron, à la différence des deux cas précédents, c'est le chemin entier qu'il est possible de représenter, par une ligne continue joignant les états initial et final.

Les trajets « aller » et « retour » coïncident : le système repasse par les mêmes états d'équilibre intermédiaires au retour qu'à l'aller.

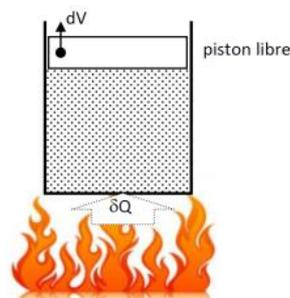
I.12.d. Transformations à paramètre fixé

✓ Transformation à pression extérieure constante

Il faut distinguer deux cas, selon que la transformation soit réversible ou non :

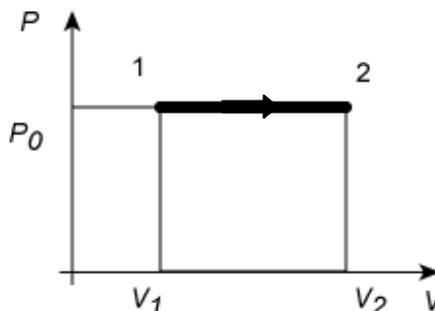
- **Transformation à P_{ext} constante, irréversible : «monobare»:** Au cours d'une transformation monobare, la pression extérieure est constante pendant toute la transformation. Il est donc important de distinguer P_{ext} qui est constante, et $P_{\text{système}}$ qui n'est pas définie.

- ❑ **Transformation à P_{ext} constante, réversible : «isobare»:** Au cours d'une transformation isobare, la pression extérieure est constante. De plus, la pression du système est uniforme et égale à la pression extérieure pendant toute la transformation.



Chauffage isobare

Exemple : le chauffage isobare d'un gaz

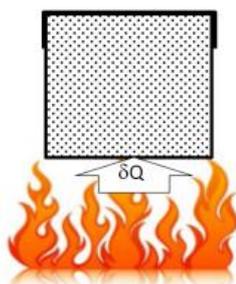


Clapeyron : chauffage isobare

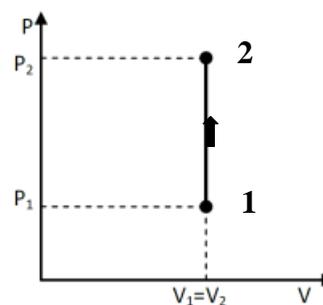
- ✓ **Transformation à volume constant, ou isochore**

- ❑ **Transformation isochore:** Au cours d'une transformation isochore, le volume du système reste constant.

➤ Exemple : le chauffage isochore d'un gaz



Chauffage isochore



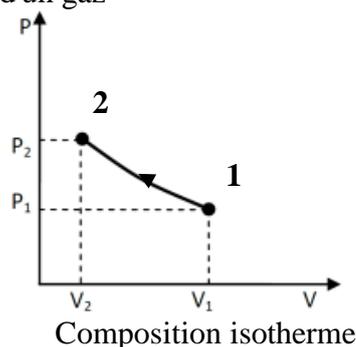
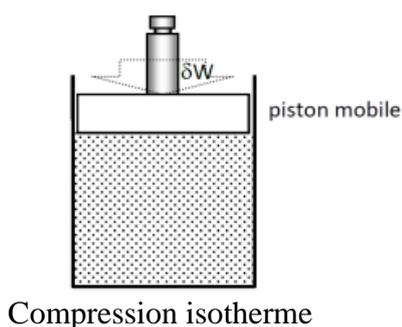
Chauffage isochore sur un diagramme de Clapeyron

- ✓ **Transformation à température extérieure constante**

Il faut là aussi distinguer les cas réversible et irréversible :

- ❑ **Transformation à T_{ext} constante, irréversible : monotherme:** Au cours d'une transformation monotherme, la température extérieure est constante pendant toute la transformation. Là encore, la température du système n'est à priori pas définie, la transformation étant irréversible.
- ❑ **Transformation à T_{ext} constante, réversible : isotherme:** Au cours d'une transformation isotherme, la température extérieure est constante. De plus, la température du système reste uniforme et égale à la température extérieure pendant toute la transformation.

- **Exemple :** Compression ou détente isotherme d'un gaz



I.13. Énergie totale d'un système fermé

D'une manière générale, un système thermodynamique peut être au repos ou bien se déplacer à une vitesse non nulle, et changer d'altitude. Le terme d'énergie interne est la somme de toutes les énergies contenues dans le système.

$$\underbrace{E}_{\text{Energie totale}} = \underbrace{E_c}_{\text{Energie cinétique}} + \underbrace{E_p}_{\text{Energie potentielle}} + \underbrace{U}_{\text{Energie interne}}$$

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

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

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

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

- Les interactions entre molécules,
- Le volume propre des molécules.

Remarque: L'énergie interne ne dépend que de l'état du système à l'instant considéré : U est donc une fonction d'état.

Chapitre II

Premier et deuxième principe de la thermodynamique

Chapitre II: Premier et deuxième principe de la thermodynamique

II.1. Premier principe de la thermodynamique

II.1.1. Énoncé du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique postule, qu'il ne se crée pas d'énergie, qu'il n'en disparaît pas.

Un système isolé ne peut pas échanger d'énergie avec l'extérieur : d'après le premier principe, son énergie totale ne varie pas \Rightarrow L'énergie totale d'un système isolé se conserve au cours de ses transformations: $\Delta E_t = 0$

Si ce système est au repos macroscopique ($E_c = E_p = 0$), il vient : Système isolé

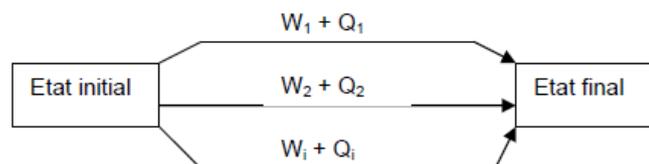
$$\Delta U_{(\text{système isolé})} = 0$$

II.1.2. Expression de la variation d'énergie interne

La variation d'énergie interne peut résulter de transferts de travail, de chaleur et de matière entre le système et le milieu extérieur. Lorsqu'un système échange les transferts thermique Q et de travail W avec le milieu extérieur, son énergie interne varie de ΔU telle que : $\Delta U = W + Q + W'$
Ou la notation différentielle pour une transformation infinitésimale: $dU = \delta W + \delta Q + \delta W'$.

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

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



L'énergie interne est une fonction d'état: sa variation sur une transformation est indépendante du chemin suivi pour aller d'un état 1 à un état 2. Il n'en est pas de même pour les échanges énergétiques W et Q .

L'énergie interne peut être définie en chaque point d'une transformation dès qu'il existe un ensemble de variables permettant de décrire l'état du système. Ce n'est le cas ni de W , ni de Q : parler d'échange énergétique en un point d'une transformation n'a pas de signification.

➤ **Conséquences**

- ❑ Pour un système isolé, E_c et E_p sont constantes et par conséquent l'énergie interne d'un système isolé est constante au cours de ses transformations d'où : $\Delta U = 0$
- ❑ Pour un système quelconque en transformation chimique : $\Delta U = Q + W$
- ❑ Pour un système adiabatique : $\Delta U = W$ car $Q = 0$.

L'énergie interne n'est pas la seule fonction d'état qui joue un rôle important en thermodynamique. On peut être amené à introduire une autre fonction : l'enthalpie.

- ❑ La quantité de chaleur Q_p reçue par un système, à $P = \text{Cte}$, peut entraîner un changement d'état physique, sans changement de température qu'on appelle Enthalpie H . L'enthalpie est définie par : $H = U + PV$. ΔH dépend que de l'état initial et final du système. A l'énergie interne s'ajoute l'énergie PV dont les variations correspondent à l'énergie d'expansion ou de compression du système ; H est toujours supérieure à U . C'est aussi une fonction d'état.

○ $dH = dU + PdV + VdP$ or $dU = \delta Q + \delta W$ et $\delta W = -PdV \Rightarrow dH = \delta Q + VdP$.

○ $P = \text{Cte} \Rightarrow dP = 0$ (transformation isobare) soit $dH = \delta Q_p = C_p dT \Rightarrow \Delta H = Q_p$.

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

1. $P = \text{Cte}$: transformation isobare \Rightarrow Chaleur de réaction pour une transformation isobare:
 $\delta Q_p = n \cdot C_p \cdot dT \Rightarrow Q_p = \int n \cdot C_p dT$.
2. $V = \text{Cte}$: transformation isochore \Rightarrow Chaleur de réaction pour une transformation isochore:
 $\delta Q_v = n \cdot C_v \cdot dT \Rightarrow Q_v = \int n \cdot C_v dT$.

II.1.3. Expressions des compositions

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

II.1.3.1. Capacités thermiques

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

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

$C_{C.E.}$ caractérise la "réponse" (en température) du système à un afflux de chaleur. Sont très souvent utilisées C_V , la capacité à volume constant, et C_P , la capacité à pression constante (avec $P = P_{\text{ext}}$). On montre facilement que:

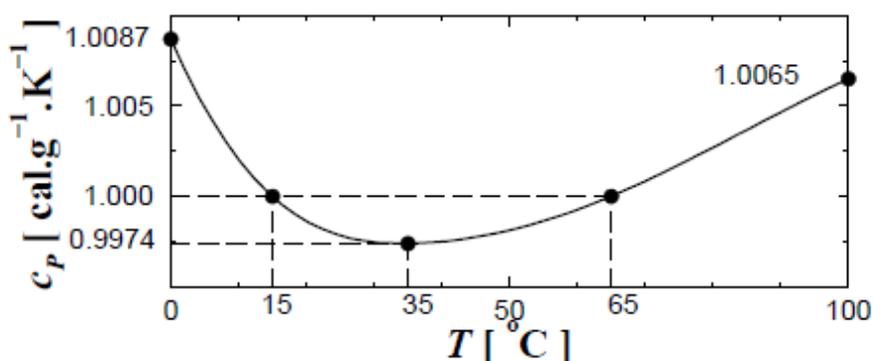
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

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

- ❑ Pour un gaz parfait, la relation de **Mayer** est: $C_P - C_V = nR$ En définissant $\gamma = C_P / C_V$ cela donne (toujours pour un gaz parfait).

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

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



II.1.3.2. Récapitulatif

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

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

Par convention:

1. Pour une réaction endothermique (qui se fait avec absorption de la chaleur) $\Rightarrow \Delta H > 0$.
 2. Pour une réaction exothermique (qui se fait avec dégagement de la chaleur) $\Rightarrow \Delta H < 0$.
- ❑ Si U joue un rôle particulier dans les transformations isochores, H en joue un dans les transformations isobares très utile en chimie.

- ❑ Une transformation adiabatique se fait sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur: $\delta Q = 0$.
 - ❑ L: Chaleur latente du changement d'état considéré dans ces conditions de température et de pression exprimé en $J \cdot mol^{-1}$ ou en $J \cdot kg^{-1}$, on l'appelle aussi l'Enthalpie de changement d'état (fusion, vaporisation, sublimation...).
 - ❑ W: est la quantité de travail mise en jeu au cours de la transformation. On ne considère que le travail entre les forces de pression c-à-d. selon la transformation (réversible ou irréversible): $\delta W = - P dV$.
1. Pour une transformation réversible: $W_{rév} = - \int P dV$.
 2. Pour une transformation irréversible: réelle, brutale et rapide $\Rightarrow W_{irrév} = - \int P_{ext} dV$.

II.2. Le second principe de la thermodynamique

L'expérience montre que certaines transformations qui satisferaient le premier principe ne se produisent pas, par exemple,

- l'énergie thermique se transfère spontanément du corps chaud vers le corps froid;
- un système subissant des évolutions cycliques ne peut transformer de la chaleur en travail (moteur thermique) s'il ne peut être en contact avec au moins deux milieux extérieurs à températures différentes;
- etc.

et qu'il est donc nécessaire d'introduire un second principe.

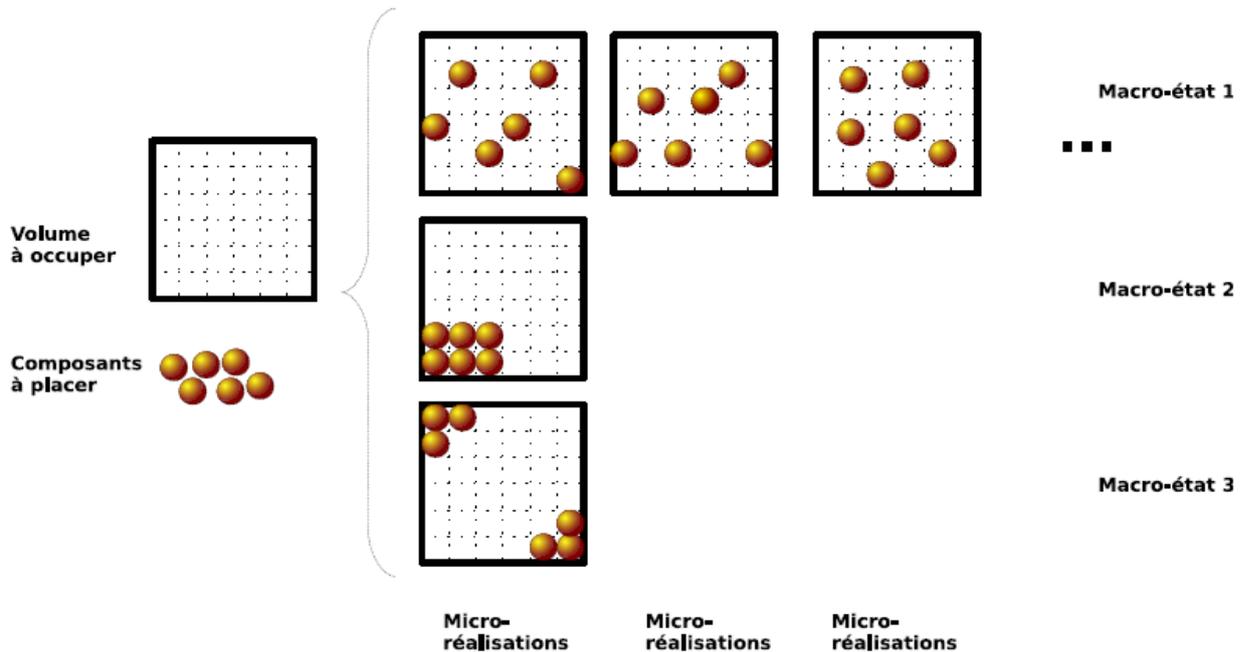
II.2.1. L'entropie

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

Le second principe de la thermodynamique postule l'existence de cette fonction et l'appelle **entropie**. Sa notation habituelle est S . La fonction entropie S est **maximale** pour un système thermodynamique isolé.

Afin de répondre à la question: l'énergie est-elle suffisante pour décrire l'état du système ?, on définit:

- état microscopique = micro-réalisation position et vitesse de chaque particule identifiée.
- état macroscopique = ensemble des micro-réalisations avec les mêmes valeurs de variable d'état.
- le nombre d'état microscopique (Ω) = nombre de micro-réalisations correspondant au même état macroscopique \Rightarrow nouvelle description du système (inclue notion microscopique)



L'entropie est une fonction d'état (énergie) qui mesure le désordre moléculaire. Elle est extensive et non conservative pour caractériser les systèmes en évolution.

$$S = k_B \ln(\Omega) \text{ , formule due à } \mathbf{L. Boltzmann}$$

Une convention théorique définit sa dimension : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$. La définition n'est valide qu'à l'équilibre.

II.2.1.1. Signification physique de l'entropie (Influence de la température)

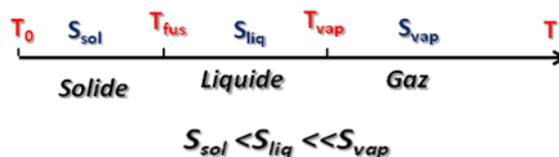
- Aspect qualitatif : L'entropie S augmente quand la température T augmente. Passage de solide à liquide puis gaz, (S augmente).
- Aspect quantitatif : à pression P constante et en l'absence de transformation de matière:

$$dS = C_p \cdot dT / T$$

Soit pour une mole de corps pur $dS_i^* = C_{pi} \cdot dT / T$.

Par intégration : $S_i^*(T) = S_i^*(298K) + C_p \cdot \ln T / 298$.

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



II.2.1.2. Cas d'un système formé de plusieurs corps purs mélangés dans une phase

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

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

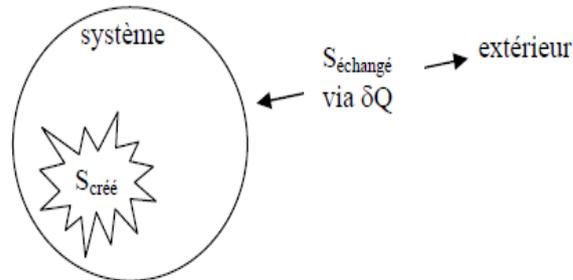
II.2.2. Enoncé du deuxième principe de la thermodynamique

L'entropie de l'Univers (système + milieu extérieur) ne peut pas diminuer au cours de son évolution. L'Univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps. La variation ΔS peut s'écrire pour un système isolé ou pas entre deux temps t_1 et t_2 :

$$\Delta S = S_{\text{échangé}} + S_{\text{créé}}.$$

d'ou:

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



□ Lors d'une transformation infinitésimale : $dS_{\text{système}} = dS_{\text{irrév}} + dS_{\text{éch.}}$

$dS_{\text{irrév}}$: l'entropie créée dans le système.

$dS_{\text{éch}}$: l'entropie échangée entre le système et le milieu extérieur $S_{\text{éch}} = \delta Q_{\text{éch}}/T$.

- $dS_{\text{irrév}} = 0 \Rightarrow$ transformation réversible.
- $dS_{\text{irrév}} > 0 \Rightarrow$ transformation irréversible.

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

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

II.2.3. Application aux transformations

□ Transformation réversible

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

□ Transformation irréversible

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

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

II.3. Application aux système chimiques fermés

Les systèmes chimiques ont les propriétés suivantes:

1. La pression et la température sont uniformes dans tout le système. On appellera P la pression du système et T sa température;
2. Les équilibres thermiques et mécaniques sont réalisés;
3. Chaque phase est uniforme en composition;
4. Les compressions et les détentes peuvent être représentées par le modèle quasi statique.

Le travail reçu par le système est alors $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ ou P_{ext} est la pression associée à la force des contraintes extérieures. Dans ces conditions, l'expression de la forme différentielle de l'énergie interne est: $dU = \delta Q - P_{\text{ext}} dV \Leftrightarrow dU = T_{\text{ech}} dS - T_{\text{ech}} dS_c - P_{\text{ext}} dV$.

L'équilibre thermique étant réalisé $T = T_{\text{ech}}$ et $dU = T dS - T dS_c - P_{\text{ext}} dV$. U étant une fonction d'état, on peut choisir un chemin réversible pour calculer dU. Si la transformation est réversible $P_{\text{ext}} = P$ et $dS_c = 0$, il vient: **$dU = T dS - P dV$**

Cette relation est la relation fondamentale pour un système fermé de composition constante.

On définit alors une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs, qui pourra rendre compte des deux principes de la thermodynamique. C'est une grandeur extensive, dimensionnée : enthalpie libre G (Joule): **$G = H - TS$** .

Compte tenu de l'expression de dU déjà établie pour un système fermé de composition constante, on a: **$dG = V dP - S dT$** . Par conséquent on tire: **$(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V$ et $(\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S$** .

Chapitre III

Le potentiel chimique

Chapitre III: Le potentiel chimique

III. 1. Potentiel chimique

Le potentiel chimique μ_i du constituant i dans un mélange est la dérivée partielle de G par rapport au nombre de moles n_i de ce constituant, à température, pression et autres nombres de moles constants :

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

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

III.2. Identité thermodynamique

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

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

n_i^{ψ} : nombre de mole du constituant i dans la phase ψ .

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

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

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

III.2.1. Influence de la température

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

$$G = n\mu \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} = n \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S$$

qui s'écrit encore :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -s$$

III.2.2. Influence de la pression

Considérons à nouveau le cas particulier d'une phase unique, présentant un constituant unique. On a donc $G = n\mu$

et

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

qui s'écrit encore :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

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

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

- **Exemple d'application:** Évaluer l'effet d'une augmentation de pression de 100 bars sur le potentiel chimique de l'eau liquide.

Réponse : Pour appliquer la formule obtenue précédemment, il faut bien prendre garde à travailler dans un système d'unités cohérent, par exemple les volumes molaires en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et les pressions en pascal. Pour l'exemple numérique étudié :

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

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

Le potentiel chimique peut ainsi être "visualisé" comme une énergie potentielle spécifique à chacune des espèces présentes dans une phase, et qui traduit l'effet global sur l'espèce chimique i des interactions microscopiques avec son environnement.

Plus le potentiel chimique d'une espèce dans une phase sera important, plus cette espèce aura tendance à quitter cette phase pour une autre phase où son potentiel chimique sera plus faible, ou à disparaître par réaction chimique.

Le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange dépend bien sûr de la composition (vecteur des fractions molaires X), mais aussi de la pression P et de la température T .

□ Exercice d'application

1. Quelles sont les influences respectives de la température et de la pression sur le potentiel chimique $\mu_B^*(T, P)$ d'un corps pur B ?
2. En déduire la valeur de la différence $\mu_B^*(T, P) - \mu_B^*(T_0, P_0)$.
3. Tracer sur un schéma la variation approchée de $\mu_B^*(T)$ en fonction de la température T à pression constante, en considérant que, dans chaque domaine de température étudié, la variation est linéaire. Préciser la nature de la phase (solide, liquide, gazeux) la plus stable du corps pur selon la température. Quel niveau d'approximation a été utilisé pour assimiler les variations de $\mu_B^*(T)$ à des variations linéaires ?

Solution

1. Pour un corps pur B , la dépendance du potentiel chimique μ^* avec la température et la pression est donnée par les deux relations différentielles : $\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial P}\right)_T = V_m$ et $\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T}\right)_P = -S_m$.

avec V_m volume molaire du corps pur et S_m entropie molaire du corps pur.

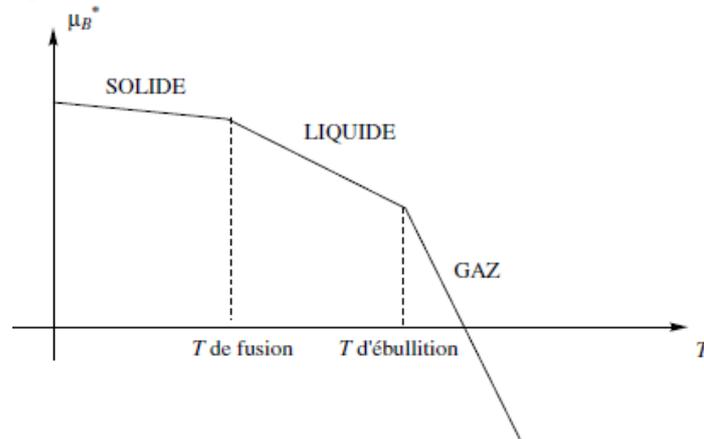
2. Le potentiel chimique du corps pur B étant une fonction des seules variables T et P :

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

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

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

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



Évolution du potentiel chimique du corps pur avec la température

III.3. Potentiel chimique des phases gazeuses

III.3.1. Potentiel chimique d'un gaz parfait

Considérons un gaz parfait unique, seul dans sa phase. Le potentiel chimique correspondant s'écrit à partir de l'enthalpie libre molaire G_m de ce gaz sous la forme :

$$G(T; p; n) = nG_m(T; p)$$

puisque G_m , grandeur molaire donc intensive, ne peut dépendre que de variables intensives. La définition du potentiel chimique mène immédiatement à la relation :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, p} = G_m(T, p)$$

Nous choisirons comme état de référence le gaz parfait pur sous la pression de 1 bar, ce qui permet d'écrire : $\mu_i - \mu_i^\circ = G_m(T; p) - G_m(T; p^\circ) =$

$$\int_{p^\circ}^p \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T dp$$

mais l'identité fondamentale $dG = Vdp - SdT$ devient $dG_m = V_m dp - S_m dT$ pour une mole de gaz parfait, soit ici :

$$\mu_i - \mu_i^0 = \int_{p^0}^p V_m dp = \int_{p^0}^p \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p}{p^0}$$

Le potentiel chimique du gaz parfait d'un mélange idéal de gaz parfaits est souvent défini par rapport à une pression de référence P^0 . Dans ce cas, le potentiel de référence ne dépend que de la température et le potentiel chimique prend la forme:

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

- **Activité d'un gaz parfait:** Pour un gaz parfait seul dans sa phase, l'état de référence est défini (ou extrapolé) comme le gaz pur sous la pression standard, et l'activité du gaz a pour expression $a = p/p_0$.

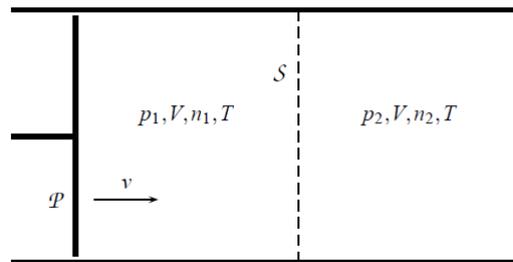
III.3.2. Potentiel chimique d'un mélange idéal de gaz parfaits

Considérons n_1 moles du gaz parfait G_1 , sous la pression p_1 , à la température T ; ce gaz occupe le volume $V = n_1 RT/p_1$. Avant de le mélanger à n_2 moles du gaz parfait G_2 , on va porter celui-ci à la même température T et sous la pression p_2 telle que le gaz occupe lui aussi le volume V ; ainsi on doit avoir $p_2 V = n_2 RT$.

Le mélange se fait en retirant la séparation S , donc sans aucun apport d'énergie mécanique; si les parois du système sont adiabatiques, l'énergie totale du système est conservée (sauf en cas de réaction chimique entre les gaz, ce que nous excluons ici). En particulier, si le mélange se comporte comme un gaz parfait, il conserve la température T des constituants du mélange puisque $U_f = U_1 + U_2$.

Par contre, chaque molécule du mélange ainsi formé se voit offrir un volume plus important, et on s'attend donc à une perte d'information sur les micro-états, donc à une augmentation de l'entropie: le mélange est bien sûr irréversible.

Pour restituer l'entropie de départ, on peut imaginer de déplacer le piston P de la figure ci-dessous dans le sens indiqué par v , tout en maintenant constante la température T , jusqu'à ramener le volume total de $2V$ à V .



Mélange idéal de gaz parfaits

Si le mélange s'est comporté comme un gaz parfait, la température et le volume en fin de transformation étant T et V , la pression totale vaut $p = (n_1 + n_2) RT/V$ et les pressions partielles prennent les valeurs : $p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P$ et $p_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} P$ égales aux pressions initiales des gaz qui ont été mélangés.

Si effectivement cette transformation, qui préserve la température et les pressions partielles, a ramené l'entropie S , mais aussi l'énergie interne U et l'entropie H du mélange aux mêmes valeurs que celles qu'on avait avant le mélange, on parle de mélange idéal de gaz parfaits.

➤ **Mélange idéal de gaz parfaits**

On appelle mélange idéal de gaz parfaits un mélange de gaz parfaits, donnant un gaz parfait et qui, réalisé à température et pressions partielles constantes, conserve les fonctions d'état U, H, S et (donc) $G = H - TS$.

Dans un mélange idéal de deux gaz parfaits, on peut écrire, conformément à ce qui précède, $G = G_1 + G_2$, où les enthalpies libres G_1 et G_2 sont déterminées avant mélange, conformément à l'étude précédente, ce qui mène à :

$$G = n_1\mu_1^0(T) + n_1RT \ln \frac{n_1P}{n_1 + n_2} + n_2\mu_2^0(T) + n_2RT \ln \frac{n_2P}{n_1 + n_2}$$

Un calcul sans difficulté mène alors à :

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, P} = \mu_1^0(T) + RT \ln \frac{n_1P}{n_1 + n_2} + n_1RT \left[\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_1 + n_2} \right] - n_2RT \frac{1}{n_1 + n_2}$$

soit à :

$$\mu_1 = \mu_1^0(T) + RT \ln \frac{n_1P}{n_1 + n_2}$$

- **Activités dans un mélange de gaz parfaits:** Pour un mélange idéal de gaz parfaits, l'état de référence pour le i-ème constituant X_i du mélange est défini (ou extrapolé) comme le gaz parfait pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression standard, et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = p_i/p_0 = x_i p/p_0$, si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange.

III.3.3. Potentiel chimique d'un mélange gazeux quelconque

L'étude de mélanges de gaz non parfaits se fait toujours conventionnellement à partir du modèle du mélange idéal, auquel on apporte une rectification, connue sous le nom de coefficient d'activité :

Pour un mélange de gaz réels, l'état de référence pour le i-ème constituant X_i du mélange est défini (ou extrapolé) comme le gaz pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression standard, et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = \gamma_i p_i/p_0 = \gamma_i x_i p/p_0$, si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange, et γ_i est un coefficient d'activité, fonction de la température T, de la pression p et de la composition de la phase.

III.4. Potentiel chimique des phases liquides

III.4.1. Potentiel chimique des solutions idéales

Les mélanges liquides (quand ils sont possibles ; tous les liquides ne sont pas miscibles) s'éloignent en général beaucoup des mélanges idéaux de gaz parfaits. Toutefois, il existe certaines situations exceptionnelles pour lesquelles les propriétés physiques des molécules des deux liquides mélangées sont assez semblables pour qu'on puisse parler de mélange idéal.

Un tel mélange idéal sera l'analogue d'un mélange idéal de gaz parfaits pour ce qui concerne l'influence des concentrations (c'est-à-dire, des fractions molaires); par contre, il ne sera pas pour ce qui concerne l'influence de la pression qui est, comme on l'a vu, bien plus réduite pour les phases condensées.

Ainsi, nous définirons le mélange idéal réalisé à la pression p par : $\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln x_i$.

En remarquant que le potentiel chimique de l'état de référence, qui (avec $x_i = 1$) est un corps pur condensé, dépend très peu de la pression.

- **Activité dans un mélange liquide:** Pour un mélange liquide idéal, l'état de référence pour le i -ème constituant X_i du mélange est défini comme le liquide pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression p , et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = x_i$, si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange. Le potentiel chimique de l'état de référence dépend très peu de la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} \right)_T = v_i^0 \simeq 0.$$

III.4.2. Potentiel chimique des solutions diluées

Considérons une solution diluée, formée d'un solvant S majoritaire ($x_S \approx 1$) et d'un soluté X fortement dilué ($x_X \ll 1$). Puisque le solvant est majoritaire, nous admettrons (comme un fait expérimental) que l'environnement chimique de chaque molécule du solvant est suffisamment semblable à celui du corps pur pour qu'on puisse le traiter comme une solution idéale :

$$\mu_S(T, P, x_X) = \mu_S^\circ(T, p) + RT \ln(1 - x_X)$$

On peut alors appliquer à cette solution la relation de Gibbs-Duhem pour une phase unique, à T et p fixés : $x_S d\mu_S + x_X d\mu_X = 0$ qui s'écrit encore :

$$(1 - x_X) RT \frac{dx_X}{1 - x_X} = x_X d\mu_X = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_X}{\partial x_X} \right)_{T, p} = \frac{RT}{x_X}$$

soit encore :

$$\mu_X(T, p, x_X) = \mu_X^*(T, p, x_X^*) + RT \ln \frac{x_X}{x_X^*}$$

où la constante d'intégration μ_X^* doit faire l'objet d'une mesure expérimentale pour la valeur x_X^* choisie. Notons qu'une valeur élevée de x_X^* mène nécessairement à une extrapolation numérique de la relation ci-dessus, qui n'est valable que si x_X reste faible.

Parmi toutes les conventions possibles, nous ne présenterons ici que celle utilisée en chimie, notant que la fraction molaire et la concentration molaire volumique du soluté s'écrivent :

$$x_X = \frac{n_X}{n_X + n_S} \simeq \frac{n_X}{n_S} \quad [X] = \frac{n_X}{V}$$

où le volume V de la solution et la quantité de matière n_S du solvant restent en général pratiquement constants, x_X et $[X]$ sont en général proportionnels et on écrira donc :

- **Activité en solution diluée:** Pour une solution infiniment diluée dans un certain solvant S , l'état de référence pour le soluté X_i est défini comme le soluté infiniment dilué, extrapolé à la concentration de référence $C_0 = 1 \text{ mol/L}$; l'état de référence pour le solvant est le solvant liquide pur. Les potentiels chimiques correspondants ont pour expression :

$$a_S = x_S = 1 - \sum_i x_{X_i} \quad a_{X_i} = \frac{[X_i]}{C_0}$$

si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange, et $[X_i]$ sa concentration molaire volumique. Le potentiel chimique des divers états référence dépend alors très peu de la pression.

III.4.3. Potentiel chimique dans le cas de non-miscibilité

Il existe des situations, relativement fréquentes, de non-miscibilité entre liquides. Dans le cas de non-miscibilité absolue, chaque liquide reste seul dans sa phase; s'agissant d'un corps pur, il est dans un état confondu avec l'état de référence et son activité est égale à l'unité :

$$\mu_i = \mu_i^\circ \quad a_i = 1$$

NB: Le cas des solutions liquides réelles peut être pris en compte, comme dans le cas des gaz.

III.5. Potentiel chimique des phases solides

L'étude générale des mélanges entre solides est encore plus complexe que le cas des liquides. Nous ne retiendrons que deux cas limites : la miscibilité parfaite (mélange idéal de deux solides) et la miscibilité nulle.

III.5.1. Potentiel chimique des solutions solides idéales

Le cas des solutions solides idéales est assez rare; il correspond à des molécules présentant de très fortes affinités de structure (isomères géométriques, etc.).

- **Activité des états solides:** Pour un mélange solide idéal, l'état de référence pour le i-ème constituant X_i du mélange est défini comme le solide pur X_i , seul dans sa phase, sous la pression p , et l'activité du constituant X_i a pour expression $a_i = x_i$, si x_i désigne la fraction molaire de X_i dans le mélange. Le potentiel chimique de l'état de référence dépend alors très peu de la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial p} \right)_T = v_i^\circ \simeq 0.$$

Le potentiel chimique de référence ne dépend donc presque que de la température, avec la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T} \right)_p = -s_i^\circ$$

où s_i° est l'entropie molaire du solide i , pur.

III.5.2. Potentiel chimique dans le cas de non-miscibilité

Dans la majorité des cas, les solides ne sont pas miscibles entre eux. Dans ce cas de non-miscibilité absolue, chaque solide reste seul dans sa phase; s'agissant d'un corps pur, il est dans un état confondu avec l'état de référence et son activité est égale à l'unité :

$$\mu_i = \mu_i^\circ \quad a_i = 1$$

L'ensemble des résultats ci-dessus est récapitulé dans le tableau ci-dessous:

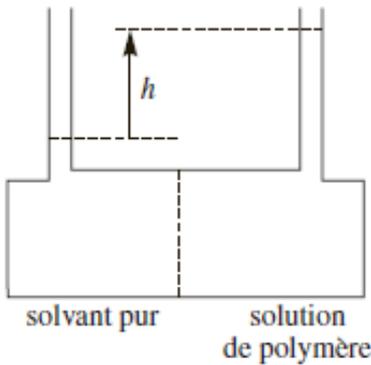
État	Expression de l'activité	État de référence
Gaz parfait, mélange idéal	$a_i = \frac{p_i}{p^0}$	Gaz extrapolé pur sous 1 bar
Gaz en mélange réel	$a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p^0}$	Gaz extrapolé pur sous 1 bar
Solution liquide idéale	$a_i = x_i$	Liquide pur sous 1 bar
Solution liquide diluée	$a_i = \frac{[X_i]}{C^0}$	Soluté dilué extrapolé à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Solution solide idéale	$a_i = x_i$	Solide pur sous 1 bar

Activités et états de référence

- $a_i = 1$ pour les solides et liquides purs et les précipités en phase solide d'une solution ;
- $a_i \approx 1$ pour les solvants liquides dans le cas où le soluté est en quantité négligeable ;
- $\gamma_i \approx 1$ pour les gaz en faible concentration et les solutions très diluées.

□ Exercice d'application

La masse molaire moyenne en nombre d'un polymère peut être déterminée par osmométrie. Dans cette technique, deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant et non les chaînes de polymères beaucoup plus grosses. Dans l'un des compartiments du cyclohexane (solvant) pur est introduit et dans l'autre une solution de PVC dans le cyclohexane.



Pour ces deux liquides, on considérera une masse volumique moyenne identique $\rho = 980 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Il s'établit au bout d'un certain temps un équilibre présentant une dénivellation h entre les surfaces des liquides des deux compartiments comme indiqué sur le schéma ci-contre ($g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$) :

- Dans un mélange, pour le constituant B_j , donner l'expression de $\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p}\right)_T$.
- En supposant le mélange idéal, donner l'expression du potentiel chimique du solvant S , dans le compartiment de droite, à la pression P , en fonction de la fraction molaire du polymère x_p , de la température, du potentiel standard du solvant et du volume molaire du solvant V_{mS} (indépendant de la pression).
- Écrire la condition d'équilibre chimique pour le solvant dans les deux compartiments de l'osmomètre à une même altitude à la température T et en déduire une relation entre les variables : R , T , g , V_{mS} , x_p , h et ρ .

Solution

Remarque: Le produit ρgh correspond à la pression osmotique s'exerçant sur les liquides.

- D'après la définition du potentiel chimique, nous pouvons dire que :

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T,P}$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)$$

Or par identification avec la relation $dG = VdP - SdT$, nous en déduisons que $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ à une température fixe ($dT = 0$). Nous obtenons donc au final : $V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,m_i}$. Cette relation démontre l'influence de la pression sur le potentiel chimique.

b. Dans le cas du solvant, nous pouvons établir la relation générale du potentiel d'une entité sous la forme :

$$\mu_S(T, P) = \mu_S^0(T) + RT \ln x_S + V_{mS}(P - P^0) = \mu_S^0(T) + RT \ln(1 - x_p) + V_{mS}(P - P^0)$$

c. Pour une même altitude, le solvant est en équilibre entre les deux compartiments, puisque la membrane semi-perméable ne laisse passer que ces molécules de solvant.

Le potentiel chimique du solvant est donc le même dans le compartiment de gauche (μ_{Sg}) et dans celui de droite (μ_{Sd}). D'après ce que nous avons écrit précédemment, nous savons que le potentiel du solvant dans le compartiment de droite s'écrit (avec P_d la pression dans ce compartiment): $\mu_{Sd}(T, P) = \mu_S^0(T) + RT \ln(1 - x_p) + V_{mS}(P_d - P^0)$

Pour le compartiment de gauche ne contenant que du solvant pur, nous obtenons (avec la fraction molaire du solvant pur égale à 1 et P_g la pression dans ce compartiment):

$$\mu_{Sg}(T, P) = \mu_S^0(T) + RT \ln x_S + V_{mS}(P_g - P^0) = \mu_S^0(T) + V_{mS}(P_g - P^0)$$

L'égalité entre les deux potentiels nous amène donc à : $\mu_{Sd}(T, P) = \mu_{Sg}(T, P)$

$$\mu_S^0(T) + RT \ln(1 - x_p) + V_{mS}(P_d - P^0) = \mu_S^0(T) + V_{mS}(P_g - P^0)$$

$$V_{mS}(P_d - P_g) = -RT \ln(1 - x_p)$$

Or la différence des deux pressions $P_d - P_g$ n'est autre que la pression osmotique égale à ρgh . Nous obtenons donc finalement la relation demandée, soit : $V_{mS}\rho gh = -RT \ln(1 - x_p)$.

III.6. Fugacité et coefficient de fugacité

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

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

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

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 γ , sans dimension, appelé coefficient de fugacité ou coefficient d'activité défini par : $\gamma = \frac{f}{p}$ et $\lim_{p \rightarrow 0} \gamma = 1$

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

➤ Expression de la fugacité à partir du volume molaire

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

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

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

$$\int_{f_1}^{f_2} d \ln(f) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{V_m}{RT} dP$$

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

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

soit : $d \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P}\right) dp$

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

En choisissant $P_1 = 0$ et P_2 en tenant compte du comportement asymptotique du rapport f/P ,

nous obtenons : $\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP$

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

Ainsi, la connaissance de $V_m(T, P)$ à température fixée à partir de valeurs de pressions très faibles où le comportement de type gaz parfait est suivi permet le calcul numérique de $f(T, P)$.

➤ **Exemple d'application**

Calcul de la fugacité d'un gaz réel décrit par l'équation d'état : $P(V_m - b) = RT$. Le volume molaire V_m s'exprime de façon explicite en fonction de la température et de la pression :

$$V_m = \frac{RT}{P} + b$$

soit : $\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{b}{RT}$

Le rapport de la fugacité à la pression s'exprime donc sous la forme : $\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P \frac{b}{RT} dP = \frac{bP}{RT}$

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

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

III.7. Les fonctions "potentiel thermodynamique"

Les transformées de Legendre de l'énergie U sont appelées potentiels thermodynamiques d'où: $U=U(S, V, N, X)$.

➤ **Exemple:**

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

Conditions	Travail échangé	Fonctions
V, T = Constants	nul	$F = U - TS$
T, P = Constantes	Travail de pression seulement	$G = F + PV$

Les fonctions "potentiel" relatives à différentes conditions expérimentales

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

Exemples fréquemment rencontrés de potentiels thermodynamiques.

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

Exemples de couples (système étudié/potentiel thermodynamique adapté)

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

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

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

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

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

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

1. (S et V) pour U ,
2. (S et P) pour H ,
3. (T et V) pour F ,
4. (T et P) pour G .

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

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

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

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

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

$$d\mu(T, P) = -s dT + v dP$$

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

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

Le potentiel chimique est donc quadruplement défini par :

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

III.8. Les relations de Gibbs

Rappelons l'équation fondamentale de Gibbs : $dU = TdS - PdV$. Relation très utile où la pression est constante et la variation de chaleur se fait par celle de l'entropie.

Ainsi que la relation définissant l'enthalpie: $H = U + PV \Rightarrow$ la différentielle: $dH = dU + VdP + PdV$. et y injectant (premier principe): $dU = \delta Q - PdV$.

NB: Si la transformation est isobare ($P = Cte$) \Rightarrow dH représente alors uniquement la quantité de chaleur reçue par le système fermé: $dH = \delta Q + VdP$.

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

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

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \end{aligned}$$

- ❑ **Energie libre:** qui sera donnée par la "relation de Gibbs-Helmholtz": $F = U - TS$. Donne simplement la différence entre l'énergie interne et l'énergie calorifique dissipée à cause de l'entropie à une température donnée. L'idée étant cette fois de contrôler le volume et la température comme variables indépendantes.

- **Enthalpie libre:** et qui sera donnée identiquement par: $G = H - TS$:qui est simplement la différence entre l'enthalpie et l'énergie calorifique dissipée à cause de l'entropie à une température donnée.

Nous avons donc pour l'énergie libre la forme différentielle: $dF = dU - SdT - TdS$.
en y injectant le premier principe et deuxième principe:

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

Ainsi, nous voyons que si la transformation est isotherme dF se réduit au travail reçu par le système fermé (puisque dT est alors nul).

De même pour l'enthalpie libre: $dG = dH - SdT - TdS$.

En y injectant: $dG = (TdS + VdP) - SdT - TdS \Rightarrow dG = VdP - SdT$.

Par conséquent, dans le cas d'une transformation isotherme et isobare la variation d'enthalpie libre est nulle. Nous avons donc quatre relations appelées "équations de Gibbs":

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

Chapitre IV

Les équilibres et les facteurs d'équilibre

Chapitre IV: Les équilibres et les facteurs de l'équilibre

IV.1. Affinité chimique et équilibres chimiques

IV.1.1. Affinité chimique

Pour une transformation élémentaire d'un système ouvert, on a :

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Si le système n'évolue que par transformation physico-chimique, les variations des quantités de matière sont liées à l'avancement $d\xi$ de la réaction : $dG = VdP - SdT + (\sum_j v_j \mu_j) d\xi$

Comme G est fonction d'état, on a $\sum_j v_j \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ est noté $\Delta_r G$ et appelé enthalpie libre de la réaction.

Il en résulte une autre façon d'écrire dG : $dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$

L'affinité chimique $\mathcal{A}(\xi)$ d'un système pour réaction chimique $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_i B_i$ est:

$$\mathcal{A}(\xi) = -\Delta_r G(\xi) = - \sum_{\text{tous les constituants}} v_j \mu_j(\xi) = - \left(\frac{\partial G(\xi)}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

v_j : coefficient stœchiométrique algébrique.

L'affinité chimique standard \mathcal{A}° est la valeur de l'affinité lorsque tous les constituants sont dans leur état standard. Elle ne dépend que de la température:

$$\mathcal{A}^\circ = -\Delta_r G^\circ = - \sum v_j \mu_j^\circ$$

IV.1.1.1. Lien avec l'entropie produite par irréversibilité

Soit un système fermé quelconque éventuellement siège de la réaction chimique:

$\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$. Au cours d'une transformation élémentaire du système, à T et P constants :

$$dG_{T,P} = d(U + PV - TS) = dU + PdV - TdS = \delta Q - TdS = -T\delta S_p \text{ car } dS = \delta S_r + \delta S_p = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_p$$

Comparons avec l'expression de $dG_{T,P}$ découlant de la définition de l'affinité chimique:

$dG_{T,P} = -\mathcal{A}d\xi$. On obtient la relation dite « de De Donder » : $\mathcal{A}d\xi = T\delta S_p$.

IV.1.1.2. Condition d'équilibre

L'équilibre chimique $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ est réalisé lorsque $G_{T,P}$ est minimum (vis-à-vis de l'avancement), par exemple, lorsque $dG_{T,P}$ est nul ou encore lorsqu'il n'y a plus production d'entropie par réaction chimique ($\delta S_p = 0$). Les égalités ci-dessus montre qu'alors, l'affinité chimique du système pour la réaction $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ est nulle.

« équilibre chimique $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ réalisé » \Leftrightarrow l'affinité chimique du système pour cette réaction est nulle : $\mathcal{A} = 0$.

IV.1.2. Critère thermodynamique d'évolution spontanée

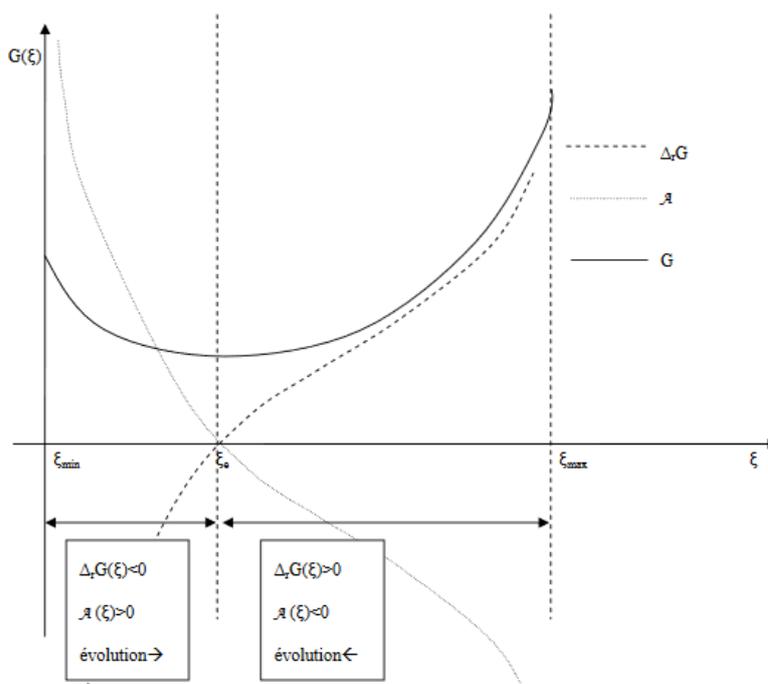
Soit un système hors équilibre, susceptible de réagir selon $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$. Son affinité chimique pour cette réaction est donc non nulle.

Ce système peut donc évoluer. Cette évolution, nécessairement irréversible (second principe), s'accompagne d'une création d'entropie : $\delta S_p > 0$. D'après la relation de De Donder, le produit $A d\xi$ est donc positif :

- Le sens d'évolution spontanée est tel que $\delta S_p > 0$ i.e. $A d\xi > 0$
- si $A > 0$, alors le sens d'évolution spontanée est tel que $d\xi > 0$: sens \rightarrow
 - si $A < 0$, alors le sens d'évolution spontanée est tel que $d\xi < 0$: sens \leftarrow

Remarque: Ceci est conforme au sens français du mot « affinité » : si le système a une affinité chimique positive, il va réagir dans le sens \rightarrow , inversement, si le système a une affinité chimique négative, il va réagir dans le sens \leftarrow . En effet, A est algébrique, par convention c'est l'affinité du système pour la réaction écrite de gauche à droite, par exemple dans le sens direct $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$.

Conséquence: quand une réaction chimique se déroule de façon spontanée, dans des conditions monothermes et monobares, l'affinité chimique du système évolue depuis sa valeur initiale jusqu'à la valeur 0 si l'équilibre est atteint.



Remarque: il se peut que le système n'évolue plus par pénurie d'un des constituants ou parce que la cinétique de la réaction est infiniment lente; on a alors $\delta S_p = 0$ car $d\xi = 0$, mais l'affinité chimique elle, A , n'est pas nulle et l'équilibre chimique n'est pas réalisé. Il y a seulement « non évolution », mais pas " équilibre chimique".

Pour le système physico-chimique, nous allons voir que l'on peut également exprimer l'affinité chimique en fonction de l'état du système, le paramètre qui caractérise l'état du système étant ce qu'on appelle le « quotient réactionnel Q », lequel s'exprime en fonction des activités des constituants.

IV.1.3. Expression de l'affinité

En explicitant les potentiels chimiques des différents constituants du système, l'affinité chimique s'écrit :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\sum v_j \mu_j = -\sum v_j (\mu_j^\circ + RT \ln a_j) = -\sum v_j \mu_j^\circ - RT \sum \ln a_j^{v_j} = -\sum v_j \mu_j^\circ - RT \ln \left(\prod a_j^{v_j} \right)$$

1. $-\sum v_j \mu_j^\circ$ est la valeur de l'affinité quand tous les constituants sont dans leur état standard (activité 1) : c'est l'affinité chimique standard A° , opposée de l'enthalpie libre standard de réaction.
2. Le produit $(\prod a_j^{v_j})$ des activités de tous les constituants C_j à la puissance le coefficient stœchiométrique algébrique v_j , caractérise l'état du système à l'instant considéré, il est appelé **quotient de réaction** ou **quotient réactionnel**, il est noté **Q** (ou parfois **Π**). Q s'écrit aussi (d'où le nom de quotient) :

$$Q = \frac{\prod_{\text{produits}} a_k^{\beta_k}}{\prod_{\text{réactifs}} a_i^{\alpha_i}}$$

Finalement, l'affinité s'écrit :

$A = A^\circ - RT \ln Q$ avec $A^\circ = -\sum v_j \mu_j^\circ = -\Delta_r G^\circ$ affinité chimique standard et $Q = \prod a_j^{v_j}$ quotient de réaction.

☐ **Rappel** : Pour un gaz parfait $a_j = P_j/P^\circ$ où $P_j = (n_j/n) P = x_j P$, $n = \sum n_j$ nombre totale de moles gazeuses et $P = \sum P_j$ pression totale.

1. Pour une phase condensée seule ou le solvant d'une solution idéale, $a_j = 1$.
2. Pour tout soluté d'une solution idéale, $a_j = c_j/c^\circ$.

● Exercice d'application:

Soit la réaction $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. On donne $A^\circ = -\Delta_r G^\circ = -46,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Soit le système constitué de 1 mole de N_2 , 3 de H_2 et 2 de NH_3 à $T=700\text{K}$, sous $P=10\text{bar}$. Le système est-il à l'équilibre? Sinon, quel est le sens de l'évolution?

● Solution

Calculons le quotient de réaction de ce système puis son affinité chimique pour la réaction étudiée.

$$Q = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3 a_{N_2}} = \frac{P_{NH_3}^2 P^{\circ 2}}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} = \frac{n_{NH_3}^2 n_{tot}^2 P^{\circ 2}}{n_{H_2}^3 n_{N_2} P^2} = \frac{2^2 6^2}{3^3 1} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2 = \frac{16}{3} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2 = 0,0533$$

$A = A^\circ - RT \ln Q = -29,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \neq 0$: le système n'est pas à l'équilibre. $A < 0$: l'évolution se fait dans le sens inverse \leftarrow .

b) Mêmes questions pour le système constitué de 1 mole de N_2 , 3 de H_2 à $T=700\text{K}$, sous $P=10\text{bar}$.

Puisqu'il n'y a pas de NH_3 , l'activité de NH_3 est nulle et par suite le quotient de réaction est nul : $Q=0$, et l'affinité chimique tend vers $+\infty$, elle est positive : le système n'est pas à l'équilibre, il y a réaction dans le sens direct \rightarrow .

c) Mêmes questions pour le système constitué de 3 moles de H_2 et 1 de NH_3 .

Le quotient réactionnel tend vers $+\infty$, l'affinité chimique vers $-\infty$, elle est négative : le système n'est pas à l'équilibre, il y a réaction dans le sens \leftarrow .

d) Quelle relation doivent vérifier les nombres de moles, P et T, pour que le système soit à l'équilibre?

L'affinité chimique doit être nulle : $0 = A = A^\circ - RT \ln Q$:

$$Q = \exp\left(\frac{A^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) : \left(\frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2 P^{0.2}}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2} P^2}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Par exemple, si les quantités initiales sont 1 mole de N_2 , 3 de H_2 et 2 de NH_3 , pour que le système soit à l'équilibre à $T=700\text{K}$, la pression totale doit être $P=128\text{bars}$.

IV.1.4. Constante d'équilibre et la loi d'action des masses

La constante d'équilibre d'une réaction à la température T, $K^\circ(T)$, est la valeur du quotient de réaction lorsque l'équilibre chimique est réalisé. A T donnée, elle a une valeur numérique qui caractérise la réaction étudiée et qui est indépendante des conditions initiales. Elle ne dépend que de la température. C'est une grandeur positive sans dimension. La constante d'équilibre de $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ à la température T (K) est:

$$K^\circ(T) = Q_{\text{éq}} = \prod a_{j,\text{éq}}^{v_j}$$

Remarque: les coefficients v_j étant algébriques, une constante d'équilibre se rapporte à une réaction dont le sens est bien précis : la réaction dans le sens \rightarrow . La constante d'équilibre de la réaction inverse, $(-\mathcal{R})$, sera l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction (\mathcal{R}) .

D'après le second principe, nous avons vu qu'à l'équilibre, l'affinité chimique du système pour la réaction étudiée est nulle : $0 = A_{\text{éq}} = A^\circ - RT \ln Q_{\text{éq}}$. On déduit, puisque $K^\circ = Q_{\text{éq}}$: $K^\circ = \exp(A^\circ/RT) = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$, soit (loi d'action des masses):

$$K^\circ = \prod a_{j,\text{éq}}^{v_j} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Commentons les cas particuliers suivants :

- La réaction étudiée et la température sont telles que $\Delta_r G^\circ < 0$ et $|\Delta_r G^\circ| \gg RT$: alors $K^\circ \gg 1$: l'équilibre est fortement déplacé vers la droite; les activités des produits sont grandes devant celles des réactifs; la réaction (dans le sens direct bien sûr) est quasi-totale (ou encore quantitative, ou exergonique) (exemple : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$: $K^\circ = 10^{14}$).
- La réaction étudiée et la température sont telles que $\Delta_r G^\circ \gg RT > 0$: alors $K^\circ \ll 1$: l'équilibre est fortement déplacé vers la gauche; la réaction (dans le sens direct) est thermodynamiquement défavorisée (on dit endergonique); les activités des produits formés, à l'équilibre, sont très faibles (mais non strictement nulles si l'équilibre est réalisé). (exemple: autoprotolyse de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$: $K^\circ = 10^{-14}$).
- La réaction étudiée et la température sont telles que $\Delta_r G^\circ = 0$: alors $K^\circ = 1$. La température en question est appelée température d'inversion de la réaction. Pour cette température, la constante d'équilibre vaut 1. Cette situation est intermédiaire entre les deux cas limites précédents.

Il n'existe pas toujours de température d'inversion. D'après la relation $T_i = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$: pour que la température d'inversion d'une réaction existe, il faut que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ soit du même signe. La température d'inversion T_i d'une réaction : définie par $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$ ou encore $K^\circ(T_i) = 1$.

IV.1.5. Critère d'évolution spontanée (de relaxation) d'un système

La définition de la constante d'équilibre permet de formuler différemment le second principe et ses conséquences, donc le critère d'évolution spontanée portant sur le signe de l'affinité chimique A (de façon équivalente bien sûr). Pour chercher le sens d'évolution spontanée, on compare le quotient de réaction Q à la constante d'équilibre K° (au lieu d'examiner le signe de l'affinité chimique).

Soit un système fermé susceptible d'évoluer, T étant fixée. D'après la définition de K° , on a :

$$A = A^\circ - RT \ln Q = RT \ln K^\circ - RT \ln Q = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \ln \frac{Q_{\text{eq}}}{Q}$$

1. si $Q=K^\circ$, alors $A=0$: le système est en équilibre chimique, il n'y a pas d'évolution.
2. si $Q \neq K^\circ$, alors $A \neq 0$: le système est hors d'équilibre, les constituants réagissent entre eux :
2 possibilités:
 - $Q < K^\circ$ ($\Leftrightarrow A > 0$) : la réaction a lieu dans le sens direct \rightarrow .
 - $Q > K^\circ$ ($\Leftrightarrow A < 0$) : il y a réaction dans le sens inverse \leftarrow .

IV.1.6. Variation de la constante d'équilibre avec la température (relation de Van't Hoff)

La constante d'équilibre d'une réaction ne dépend que de la température. Pour préciser cette dépendance, calculons, en utilisant la relation de Gibbs Helmolz, la dérivée par rapport à la température de $(\ln K^\circ)$:

$$\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{d}{dT} \left(- \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = - \frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

La relation de Van't Hoff est:

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

En remarquant que K° et $\ln K^\circ$ ont le même sens de variation avec T, on déduit:

1. si $\Delta_r H^\circ > 0$ (réaction endothermique dans le sens \rightarrow), la constante d'équilibre augmente avec la température.
2. si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction exothermique dans le sens \leftarrow), la constante d'équilibre diminue avec la température.
3. si $\Delta_r H^\circ = 0$ (réaction athermique), la température n'a pas d'effet sur la constante d'équilibre.

Remarque: L'intégration de la relation de Van't Hoff entre deux températures T_1 et T_2 donne :

$$\ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} dT$$

Lorsque sur l'intervalle de température $[T_1, T_2]$, l'enthalpie standard de réaction peut être considérée comme constante, on peut écrire :

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

Cette dernière relation est très utile, soit pour calculer une constante d'équilibre à une température T_2 , $K^\circ(T_2)$, connaissant la constante à une température T_1 , $K^\circ(T_1)$, et l'enthalpie standard de réaction, soit pour calculer l'enthalpie standard de réaction connaissant la constante d'équilibre à deux températures différentes.

Pour comprendre l'effet de la pression sur l'état d'équilibre, il faut étudier l'évolution des quantités de matière des composés à l'état gazeux.

- ❑ Si la quantité de composés gazeux diminue, une augmentation de pression favorise le sens direct 1 ;
- ❑ Si la quantité de composés gazeux augmente, une augmentation de la pression favorise le sens 2.
- ❑ Si la quantité de composés gazeux n'évolue pas, la pression ne modifiera pas l'état d'équilibre.

Nous constatons qu'une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du volume, soit dans le sens d'une diminution de la quantité de composés à l'état gazeux.

L'introduction d'un constituant actif, donc participant à l'équilibre chimique, dans le milieu déplace l'équilibre dans le sens de la consommation du composé ajouté.

❑ Exercice d'application 1

Les molécules comportant une liaison C-H sur le carbone voisin d'un groupe carbonyle donnent lieu à l'équilibre suivant :



Dans le cas de la propanone, l'enthalpie libre molaire standard relative à cette réaction en phase aqueuse est $\Delta_r G^\circ = 40,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer la constante d'équilibre et le pourcentage de forme énol présente à l'équilibre, à 25 °C.

On donne constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solution

À l'équilibre, la variation d'enthalpie libre ΔG est nulle, soit :

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ = 0 \text{ avec } K^\circ = \prod_i a_{i\text{eq}}^{v_i}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

donc

$$K^\circ = \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{-RT}\right) = \exp\left(-\frac{40,5 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 7,96 \cdot 10^{-8}$$

Puisque $K^\circ = [\text{énol}]/[\text{céto}]$, nous en déduisons que le pourcentage de forme énol n'est que de l'ordre de $8 \cdot 10^{-6} \%$, ce qui est bien évidemment négligeable.

❑ Exercice d'application 2

La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :



- Calculer la variance pour un système à l'équilibre contenant BaO_2 , BaO et O_2 ; Commenter le résultat obtenu.
- Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique K° de l'équilibre chimique écrit ci-dessus.

Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression en dioxygène à l'équilibre dans un système contenant BaO_2 , BaO et O_2 :

T (°C)	727	794	835	927
P (bar)	0,166	0,497	0,945	1,245

Dans un récipient indilatable, vide d'air, d'un volume de 2,40 l on introduit 8,45 g de $\text{BaO}_2(\text{s})$. La température est portée à 727 °C. Les gaz sont supposés parfaits. On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot\text{mol}^{-1}$.

c. Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de BaO₂(s) et de BaO(s), en mol, quand le système est en équilibre ?

Au système précédent, on ajoute du dioxygène gazeux.

d. Se produit-il une réaction ? si oui, laquelle ?

e. Même question si l'on introduit de l'oxyde de baryum BaO en petite quantité.

f. La réaction est-elle endo ou exothermique ? Justifier.

g. Que peut-on dire de l'évolution de l'équilibre si la pression dans le récipient est maintenue inférieure à la pression d'équilibre ? Quelle est la variance dans ces conditions ?

h. Mêmes questions si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre.

Masses molaires (en g·mol⁻¹) Oxygène : 16 Baryum : 137

Solution

a. Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation :

$$V = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 3$;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 3$, deux phases solides et une seule phase gazeuse.

La variance vaut donc $V = 1$.

La connaissance d'un seul paramètre intensif, la température, permet donc de définir le système.

b. L'équilibre chimique étudié permet de trouver l'expression de la constante associée (puisque le seul composé gazeux est le dioxygène): $K^\circ = p_{O_2} = P$

c. L'énoncé indique que le récipient dans lequel se déroule la réaction est porté à une température T égale à 727 °C. À cette température, la pression totale P est de 0,166 bar, ce qui correspond également à la pression partielle en dioxygène p_{O_2} .

En appliquant la loi des gaz parfaits, nous pouvons déterminer la quantité de dioxygène correspondant, soit :

$$PV = n_{O_2}RT \Rightarrow n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,166 \cdot 10^5 \times 2,40 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 1000} = 4,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

À l'équilibre, la quantité de dioxygène formée est égale à la moitié de la quantité de BaO formé, soit : $n_{BaO} = 2n_{O_2} = 9,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Pour BaO₂, nous calculons d'abord la quantité initiale introduite dans le récipient :

$$n_{BaO_2} = \frac{m_{BaO_2}}{M_{BaO_2}} = \frac{8,45}{169} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le tableau d'avancement nous permet d'exprimer la quantité de BaO₂ à l'équilibre.

	2 BaO ₂	=	2BaO	+	O
EI	5,00·10 ⁻²		0		0
Eq	5,00·10 ⁻² - 2ξ _f		2ξ _f = 9,58·10 ⁻³		ξ _f = 4,79·10 ⁻³

Nous en déduisons la quantité de BaO₂ à l'équilibre :

$$n_{BaO_2} = 5,00 \cdot 10^{-2} - 9,58 \cdot 10^{-3} = 4,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

d. Donnons l'expression de l'affinité A du système : $A = RT \ln K^\circ / Q = RT \ln K^\circ / p_{O_2}$

Suite à l'introduction de dioxygène gazeux, la pression va augmenter, donc le facteur $\ln (K^\circ / p_{O_2})$ va diminuer.

Le critère d'évolution du système est donc que $dA \cdot d\xi < 0$, donc que $d\xi < 0$. L'équilibre est donc déplacé dans le sens 2, c'est-à-dire vers la production de BaO_2 .

e. L'expression de la constante d'équilibre K° ne faisant pas intervenir BaO , ce dernier étant à l'état solide, nous en déduisons que l'ajout de ce composé ne modifie pas l'état d'équilibre.

f. Nous savons que la constante d'équilibre K° est liée à la température par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

L'ensemble des différentes expériences menées, dont les résultats sont consignés dans le tableau fourni avec l'énoncé, indique qu'une élévation de la température entraîne une élévation de la pression totale P , donc de la pression partielle en dioxygène.

D'après l'expression de la constante d'équilibre K° , nous observons que toute augmentation de la pression partielle en dioxygène entraîne une augmentation de la constante K° , donc le facteur $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$.

La variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ est donc positive, la réaction est donc endothermique.

g. Si la pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre, le système évoluera constamment vers la production de dioxygène. La réaction devient alors totale dans le sens 1.

Nous obtenons le même résultat en utilisant l'évolution de l'affinité A :

$$A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \ln \frac{p_{O_2(\text{éq})}}{p_{O_2}}$$

Puisque $p_{O_2} < p_{O_2(\text{éq})}$, alors $RT \ln \frac{p_{O_2(\text{éq})}}{p_{O_2}} > 0$. L'affinité A est donc positive et le système évolue dans le sens 1.

Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation: $V = C + 2 - w = (n - k - r) + 2 - \varphi$

- Nombre de constituants $n = 2$, car BaO_2 a entièrement réagi ;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 0$, puisque la réaction est totale ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 2$, une phase solide et une phase gazeuse.

La variance vaut donc $V = 2$.

h. Nous répondons à cette question de la même manière que précédemment. Si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre, le système évoluera constamment vers la consommation du dioxygène. La réaction devient alors totale dans le sens 2.

En utilisant la variance V , nous obtenons que $p_{O_2} > p_{O_2(\text{éq})}$, alors $RT \ln \frac{p_{O_2(\text{éq})}}{p_{O_2}} < 0$.

L'affinité A est donc négative et le système évolue dans le sens 2.

Calcul de la variance : $V = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$.

- Nombre de constituants $n = 2$, BaO_2 et le dioxygène en excès ;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 0$, puisque la réaction est totale ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 2$, une phase solide et une phase gazeuse.

La variance vaut donc ici encore $V = 2$.

IV.2. Equilibres chimiques

IV.2.1. Equilibre vrai

C'est un état d'équilibre pour lequel toutes les variables d'état restent constantes au cours du temps. Mais, tous les flux, y compris celui d'énergie doivent être nuls \Rightarrow l'uniformité de la température sur le système.

Le système ne doit pas être bloqué par les frottement (faux équilibre) \Rightarrow sa tendance à l'évolution doit être compensé uniquement par la valeur déterminée des actions qu'il subit à l'extérieur.

L'équilibre vrai doit être bien distingué des états stationnaires, qui impliquent des flux, bien que les valeurs des variables d'état y restent aussi constantes au cours du temps. La notion équilibre vrai est elle même étroitement liée à celle de transformation réversible.

IV.2.2. Equilibre Thermique

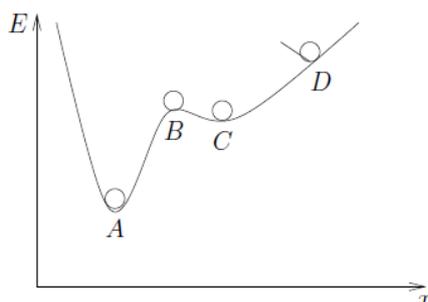
Un système est en équilibre thermique lorsque les variables macroscopiques qui le caractérisent (P , T , ...) ne varient plus au cours du temps. Un système est dans un état d'équilibre s'il ne présente aucune tendance non compensée à un changement d'état.

Un système n'est pas dans un état d'équilibre si un changement d'état peut survenir spontanément, soit par des perturbations finies ou infinitésimales imposées au système soit par des perturbations internes au système (fluctuations de la densité par exemple).

On peut faire une analogie avec la mécanique. En mécanique, on étudie la fonction énergie potentielle qui doit être minimum à l'équilibre et en thermodynamique, on étudie l'équilibre *via* des considérations sur les potentiels thermodynamiques. Si l'on poursuit cette analogie, on voit qu'il existe différents types d'équilibre :

- ❑ **stables**, c'est-à-dire correspondant à *minimum global* d'énergie (point A de la figure ci-dessous);
- ❑ **instables**, c'est-à-dire tels que pour toute perturbation infinitésimale autour de la position d'équilibre le système a tendance à s'éloigner de celle-ci (point B);
- ❑ **métastables**, c'est-à-dire localement stables mais globalement instables (point C), ce qui signifie que si la perturbation autour de la position d'équilibre n'est pas trop importante, le système retourne vers cet état d'équilibre, mais que si la perturbation est trop importante, le système évolue vers un autre état d'équilibre plus stable (point A);
- ❑ **stables contraints**, c'est-à-dire que le système est stable grâce à l'application d'une contrainte extérieure, mais qu'il devient instable si cette contrainte est relaxée (point D)

Les perturbations dont on parle pour écarter le système de son état d'équilibre initial peuvent correspondre soit à des forces extérieures (pression par exemple liée à des vibrations), soit à des variations locales.



Différents états d'équilibre mécanique

La condition de stabilité s'écrit : $\Delta S < 0$.

Puisque, d'après le second principe, l'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître, cette condition traduit l'impossibilité d'évolution thermodynamique du système, ce qui signifie bien que cet état d'équilibre est stable.

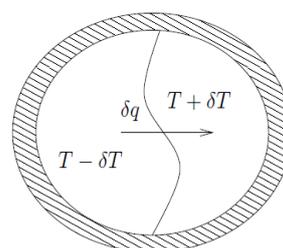
➤ **Exemple 1:**

On considère un récipient rempli de gaz initialement à l'équilibre à la température T . On suppose que le système est isolé. On imagine une transformation vers un état tel qu'une partie du gaz perd une quantité d'énergie infinitésimale δq et se trouve à une température $T - \delta T$ et que l'autre partie du gaz gagne cette même quantité d'énergie (système isolé) et se trouve à une température $T + \delta T$.

La variation d'entropie correspondant à cette transformation est:

$$\delta S = \frac{\delta q}{T + \delta T} - \frac{\delta q}{T - \delta T} < 0$$

Cette transformation est donc impossible et l'équilibre initial est donc stable.



➤ **Exemple 2:**

On s'intéresse à la réaction de décomposition de l'hydroxyde d'aluminium :



On donne :

$$\Delta_f G^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -236,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ \text{Al(OH)}_3(\text{s}) = -1\,128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = -1\,583 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

L'affinité standard de cette réaction se calcule à partir des variations d'enthalpie libre molaire standard des produits et des réactifs de la réaction, soit :

$$\begin{aligned} A^\circ &= 2\Delta_f G^\circ_{\text{Al(OH)}_3} - \Delta_f G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3\Delta_f G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= (2 \times -1128) - (-1583) - (3 \times -236,6) \\ &= 36,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La valeur de l'affinité standard étant positive, nous en déduisons que l'équilibre est déplacé dans le sens 1, c'est-à-dire vers la décomposition de l'hydroxyde d'aluminium. Ce composé est donc instable.

Le signe de A permet de prévoir l'évolution ultérieure du système :

- ✓ si $A > 0$, le système suit une relaxation (retour à l'équilibre) par évolution dans le sens 1 ou \rightarrow : la quantité de produits augmente (sauf si un des réactifs est en quantité limitante);
- ✓ si $A < 0$, le système suit une relaxation (retour à l'équilibre) par évolution dans le sens 2 ou \leftarrow : la quantité de réactifs augmente (sauf si un des produits est en quantité limitante);
- ✓ enfin, si $A = 0$, le système est resté à l'équilibre (au moins au premier ordre); cet équilibre est indifférent à la modification qu'on lui a imposé.

□ Exercice d'application

L'ammoniac est synthétisé industriellement à partir de dihydrogène H_2 et de diazote N_2 , selon la réaction en phase gazeuse : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$.

a. Calculer la variance de cet équilibre. Commenter le résultat.

On donne l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction pour la transformation précédente, exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\Delta_r G^\circ(T) = -91,88 + 0,198T$.

b. Quelles sont les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, supposées indépendantes de la température? Justifier qualitativement le signe de $\Delta_r S^\circ$.

c. Expliquer par un raisonnement qualitatif l'influence d'une élévation isobare de la température sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.

d. Donner l'expression de l'affinité chimique A de la réaction précédente, pour un système contenant du dihydrogène, du diazote et de l'ammoniac à température ambiante T , en fonction de $\Delta_r G^\circ(T)$, de la pression totale P et de la quantité de matière de chacun des constituants.

e. Utiliser cette expression pour prévoir l'influence d'une augmentation isotherme de pression sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.

Solution

a. Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation : $v = C + 2 - \phi = (n - k - r) + 2 - \phi$

- Nombre de constituants $n = 3$;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\phi = 1$ puisqu'il n'y a qu'une seule phase gazeuse.

La variance vaut donc $V = 3$.

La connaissance de trois paramètres intensifs permet donc de définir le système.

b. L'expression de la variation d'enthalpie libre standard est de la forme : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. Il nous suffit de rapprocher cette expression de celle donnée dans l'énoncé pour obtenir la variation d'enthalpie standard et celle d'entropie standard : $\Delta_r G^\circ(T) = -91,88 + 0,198T$

$$\Delta_r H^\circ = -91,88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -0,198T$$

La variation d'entropie standard est négative, ce qui signifie qu'il y a eu diminution du désordre. En effet, nous remarquons que la synthèse de l'ammoniac fait passer le nombre de moles de gaz de 4 à 2, ce qui entraîne une diminution de l'entropie S .

c. Le signe négatif de la variation d'enthalpie H nous indique que la synthèse de l'ammoniac est exothermique. D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de la température va déplacer l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire ici dans le sens 2. Le rendement de la synthèse de l'ammoniac va donc diminuer.

d. Écrivons la relation donnant l'affinité chimique A en fonction du coefficient de la réaction Q : $A = A^\circ - RT \ln Q = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln Q$

D'après l'équation bilan de la synthèse de l'ammoniac, nous pouvons donner l'expression de Q : $Q = (P_{NH_3})^2 / P_{N_2}(P_{H_2})^3$

Exprimons maintenant les différentes pressions partielles en fonction de la pression totale P du mélange et des quantités de matière n : $P/n_{\text{tot}} = P_{NH_3}/n_{NH_3} = P_{N_2}/n_{N_2} = P_{H_2}/n_{H_2}$

avec $n_{\text{tot}} = n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}$

Nous pouvons donc remplacer les pressions partielles dans l'expression de Q en faisant apparaître la pression totale P et les quantités de matière des différentes espèces chimiques :

$$Q = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} (p_{\text{H}_2})^3} = \frac{\frac{P^2 n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{tot}}^2}}{\frac{P n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} \frac{P^3 n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{tot}}^3}} = \frac{P^2 n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{tot}}^2} \frac{n_{\text{tot}}^4}{P^4 n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} = \frac{1}{P^2} \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} n_{\text{tot}}^2$$

Nous obtenons donc l'expression de l'affinité A en fonction des différentes grandeurs demandées dans l'énoncé :

$$A = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln Q = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln(1/P^2) (n_{\text{NH}_3}^2 / n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3) n_{\text{tot}}^2$$

e. L'expression précédemment obtenue peut légèrement être modifiée en :

$$\begin{aligned} A &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{1}{P^2} \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} n_{\text{tot}}^2 \\ &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} n_{\text{tot}}^2 + 2RT \ln P \end{aligned}$$

Nous observons donc que si P augmente, le facteur $\ln P$ augmente également. L'affinité A va donc augmenter, ce qui aura pour conséquence de déplacer l'équilibre dans le sens 1, donc d'augmenter le rendement de la synthèse en ammoniac.

Chapitre V

Solutions et modèles des solutions

Chapitre V: Solutions et modèles des solutions

V.1. Grandeurs molaires

V.1.1. Grandeur molaire d'un corps pur ou d'un mélange de corps purs

Corps pur : constitué d'un seul type de substance (H_2O , HCl , $CaCO_3$ etc..).

Corps simple : constitué d'un seul type d'atomes (He , H_2 , Fe etc..) c'est aussi un corps pur...

- Soit un système σ constitué de n moles d'un même composé .
- Soit une variable extensive Z de ce système (volume, fonction d'état U , H , S etc..).
- Soit Z_m la variable ramenée à une mole de composé : $Z = n Z_m$.
- Soit z une grandeur extensive (masse, volume...) , $dZ = Z_m dn$ où dn représente la variation de la quantité de matière et Z_m est appelée grandeur molaire. $Z = \int Z_m \cdot dn$.

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

Remarque : si le système comporte plusieurs phases, on définit les grandeurs molaires de chacune des phases . La notation Z_m peut aussi être écrite Z .

- Exemples
Le volume molaire : $V_m = V / n$ en L /mol
La masse molaire : $M = m / n$ en g /mol

Remarque : la concentration molaire par exception ne correspond pas à cette définition. Une grandeur molaire est une grandeur intensive puisque c'est le rapport de deux grandeurs extensives.

Pour préciser qu'il s'agit d'un corps pur on ajoute l'exposant * : $Z^* = n Z_m^*$

- Pour un mélange de corps purs $\{1, 2 \dots i \dots k\}$

$Z^* = \sum n_i Z_{i,m}^*$ d'ou $Z_{i,m}^*$ est la grandeur molaire du composé pur i

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

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

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

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

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

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

V.1.2. Etat standard

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

□ Pression de référence ou pression standard

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

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

❑ **Etat standard d'un gaz**

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

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

● *Corps pur solide ou liquide*

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

● *Solutions*

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

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

Résumé :

	Etat Standard
Gaz	Gaz parfait sous $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
Liquide ou solide seul dans sa phase	Corps pur correspondant à l'état physique le plus stable sous P°
Solution solide ou liquide	<ul style="list-style-type: none"> • Corps pur liquide ou solide correspondant sous P°. • Solution infiniment diluée de concentration $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$

Remarque: Il n'y a pas de température standard mais il y a des états standard) chaque température.

V.1.3. Grandeurs molaires standard

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

● **Exemples**

1. *Capacité calorifique molaire standard*

$$C_p = n C_{pm}^\circ \text{ et } C_v = n C_{vm}^\circ$$

où C_{pm}° et C_{vm}° représentent les capacités calorifiques molaires standard en $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Elles dépendent de la nature du corps. Leur valeur est de l'ordre de quelques dizaines de $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

❑ Cas des gaz parfaits : $C_p - C_v = R$ (constante des gaz parfaits). Le rapport C_p / C_v dépend de l'atomicité des gaz.

❑ Cas de corps à l'état condensé : $C_p \approx C_v$ car la pression a peu d'influence sur le volume.

C_p et C_v varient peu avec la température.

Les tables fournissent les valeurs de C_{p298° pour les corps purs et pour les ions à 298K en $J.K^{-1} mol^{-1}$.

Convention spéciale pour les ions: $C_p^\circ(H^+_{aq}) = 0$, toutes les caractéristiques standard de H^+_{aq} sont nulles.

Pour un corps donné, $C_{p298^\circ} \approx C_{p298}^* \approx C_{pT}^* 298 \approx C_p$ (si T n'est pas trop différent de 298K).

2. Enthalpie molaire standard

Grandeur molaire où $X = H^\circ$; grandeur molaire standard notée : H° , Elle s'exprime en $J.mol^{-1}$. Les enthalpies molaires sont peu influencées par la présence d'autres corps. Les enthalpies molaires varient (peu) avec la température : on peut calculer leur variation avec la **loi de Kirchhoff** : $C_p = dH / dT$

L'influence de la pression est négligeable : $H^\circ = H^*$

● Convention :

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

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

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

Si les corps sont mélangés, l'enthalpie est peu différente : $H = \sum_i n_i H_i \approx \sum_i n_i H_i^* \approx \sum_i n_i H_i^\circ$.

V.1.4. Grandeurs molaires partielles

Soit Z une fonction extensive définie sur le système étudié (V, U, H, S, G, F etc...). On peut définir Z à partir de 2 variables intensives (en général P et T) et de variables de composition (n_i, x_i, P_i, C_i) des constituants du système.

Les grandeurs molaires partielles apparaissent lorsqu'on exprime les grandeurs d'état dans un système de variables de Gibbs (T,P, .. n_i , ...).

➤ Exemple1

A T et P constantes, on mélange n_1 moles d'eau (volume molaire $V_{1,m}$) avec n_2 moles d'éthanol $V_{2,m}$. Les 2 constituants sont liquides. L'additivité simple des volumes initiaux d'eau et d'alcool donne : $V^* = n_1 V_{1,m}^* + n_2 V_{2,m}^*$

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

Pour avoir la même écriture formelle entre le volume total théorique (simple additivité) et le volume réel, on écrit : $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$

$V_{1,m}^* \neq V_1$ et $V_{2,m}^* \neq V_2$. V_1 et V_2 sont les volumes molaires partiels des constituants (1 = eau et 2 = alcool) sous les mêmes conditions P et T.

➤ **Exemple 2**

Sous 1 atm et à 25°C 50 cm³ d'eau et 50 cm³ d'éthanol donnent un mélange de volume 97 cm³. La contraction de volume provient des interactions (principalement des liaisons hydrogène).
 $Z = Z(T, P, n_i, \dots)$: Soit une évolution infiniment petite du système (dP, dT, dn_i).

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

➤ **A T et P cts**: $dZ_{P,T} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$

➤ **Pour 2 constituants n_1 et n_2** : $dZ_{P,T} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2$

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

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

V.1.5. Expression de la fonction Z

On va intégrer la relation $dZ_{P,T} = \sum_{i=1}^k Z_i dn_i$ grâce à l'application du théorème d'Euler.
 Z étant une fonction extensive, si toutes les quantités de matière n_i sont multipliées par un nombre quelconque λ , Z est également multiplié par λ . Les grandeurs intensives P et T ne dépendant pas des quantités de matière ne sont pas modifiées.

Il en résulte : $\lambda Z = Z(T, P, \lambda n_i)$. Si on dérive les 2 membres de cette égalité par rapport à λ :
 $(\partial(\lambda Z)/\partial \lambda) = Z = \sum_i \partial Z / \partial(\lambda n_i) d(\lambda n_i) / d\lambda = \sum_i \partial Z / \partial(\lambda n_i) n_i$.

Cette propriété est valable quelle que soit la valeur de $\lambda \neq 0$. En particulier pour $\lambda = 1$: $Z = \sum_i n_i \partial Z / \partial n_i = \sum_i n_i Z_i$.

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

➤ **Relation de Gibbs-Duhem**

On différencie l'expression précédente : $dZ_{T,P} = \sum_i (n_i dZ_{i(T,P)} + Z_{i(T,P)} dn_i)$.

Avec : $dZ_{T,P} = \sum_{i=1}^k Z_{i(T,P)} dn_i$. Il vient: $\sum_i n_i dZ_{i(T,P)} = 0$

La relation de Gibbs-Duhem lien entre elles les différentes grandeurs molaires partielles.

Remarque : à partir de : $dZ_{T,P} = \sum_{i=1}^k Z_{i(T,P)} dn_i$. Avec : $x_i = n_i / \sum_i n_i$ et $Z_{m(T,P)} = Z_{T,P} / \sum_i n_i$ on obtient (fractions molaires au lieu de nbre de moles): $dZ_{m(T,P)} = \sum_{i=1}^k Z_i x_i$ et : $\sum_i x_i dZ_{i(T,P)} = 0$.

V.1.6. Grandeurs massiques partielles

Formellement Z'_i au lieu de Z_i : $Z_i = (\partial Z / \partial n_i)_{T, P, n_j}$ et $Z'_i = (\partial Z / \partial m_i)_{T, P, m_j}$. Avec m_i : masse du constituant i .

$(\partial Z / \partial m_i) = (\partial Z / \partial n_i) (\partial n_i / \partial m_i)$ mais : $(\partial n_i / \partial m_i) = 1 / M_i$ masse molaire du constituant i , donc :
 $Z'_i = Z_i / M_i$.

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

V.1.7. Grandeurs de mélange

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

Soit 1 mole de mélange homogène: x_A mole de A et x_B mole de B:

(x_i (est la fraction molaire de i) = $n_i / (n_A + n_B)$).

□ **Mélange de A et B en deux étapes:**

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

- Avant mélange, le système est composé d'une fraction molaire de A et de B séparées . Loi des mélanges : $G_1 = x_A G_A + x_B G_B$;
- Mélange, des constituants A et B du système \Rightarrow L'énergie libre de Gibbs ne reste pas constante pendant le mélange: $G_2 = G_1 + \Delta_{\text{mix}} G$ d'ou $\Delta_{\text{mix}} G$: variation d'énergie libre due au mélange de A et B.

$$G_1 = H_1 - TS_1 \quad \text{et} \quad G_2 = H_2 - TS_2 \quad \Rightarrow \quad \Delta G_{\text{mix}} = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = (H_2 - H_1) \text{ Chaleur absorbée ou dégagée au cours du mélange .}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = (S_2 - S_1) \text{ Variation d'entropie causée par le mélange.}$$

$$\Delta_{\text{mél}} Z = \sum_i n_i Z_i - \sum_i n_i Z_{i,m}^* = \sum_i n_i (Z_i - Z_{i,m}^*) = \sum_i n_i \Delta_{\text{mél}} Z_i .$$

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

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

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

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

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

V.1.8. Grandeurs molaires partielles de mélange

Il est par ailleurs commode de définir des quantités molaires partielles pour les grandeurs de mélange. En tant que grandeurs molaires partielles, les potentiel chimiques peuvent en particulier être exprimés en fonction d'enthalpies et d'entropies molaires partielles: $\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$.

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

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

Comme $\mu_i^0 = H_i^0 - T S_i^0$, le potentiel chimique à la forme:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \Delta\bar{H}_{mi} - T \Delta\bar{S}_{mi} = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

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

V.2. Grandeurs d'excès

Une grandeur d'excès X^E

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

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

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

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

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

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

➤ Calcul des grandeurs d'excès

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

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

Le deuxième terme est donc l'enthalpie libre molaire partielle d'excès :

$$\text{Enthalpie libre molaire partielle d'excès : } \bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i^L \bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i^L$$

À partir de l'enthalpie libre d'excès, toutes les autres grandeurs d'excès peuvent être calculées :

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

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

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

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

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

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

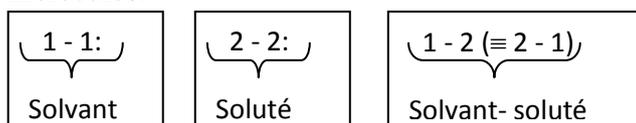
Enthalpie libre molaire d'excès : $\bar{G}^E = \sum_{i=1}^N z_i^L \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^N z_i^L \ln \gamma_i^L$

➤ **Exemple**

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

V.3. Modèles des solutions idéales

Système binaire de 2 constituants: 1 + 2 = solution quelconque ⇒ il existe trois modes d'interactions entre des molécules:



- Si : $1-1 \equiv 2-2 \Rightarrow 1-2$: sera équivalente à ces deux modes d'interactions. $(1-1) \equiv (2-2) \equiv (1-2)$: dans ce cas la solution est appelée **solution idéale**: cette solution existera lorsque les deux constituants 1 et 2 du mélange sont de structure chimique voisine. (**Exemple**: solution binaire Benzène + Toluène).

V.3.1. Modèles des solutions diluées

Pour ces solutions à forte dilution du soluté 2 dans le solvant 1, les interactions 2-2 sont supprimées du fait de l'éloignement entre ces molécules 2 .



Ce comportement obéit à des lois simples dites lois des solutions diluées: lorsque $x_2 \ll 0$ et $x_1 \gg 0$: les interactions moléculaires sont dues seulement aux molécules du solvant ⇒ la solution se comporte une solution idéale.

NB: Si les interactions $1-1 \neq 2-2$ (cas général), le comportement de la solution sera plus compliqué: cas des **solutions réelles**.

⇒ Donc la **solution idéale**, toute solution dont le potentiel chimique des constituants obéit à une loi analogue à celle du potentiel chimique des gaz parfaits en remplaçant P_i par $x_i^{liq(ou sol)}$ qui sera notée par x_i donc: $d\mu_i = RT d \ln x_i$ ou bien $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$

Avec: x_i : fraction molaire de i dans la solution idéale, liquide ou solide. μ_i° : peut dépendre de T et de P , mais, indépendant de x_i .

Parmi les solutions idéales, on distingue:

- **Solutions parfaites:** Elle se comportent de façon idéale dans tout le domaine de concentration: les lois des solutions idéales étant vérifiée pour toutes les valeurs de x_i .
- **Solutions diluées ou très diluées:** Toutes les solutions tendent à devenir idéales à hautes dilutions, mais la loi des solutions idéale cesse d'être vérifiée si la concentration des solutés n'est plus assez petite.

Une solution idéale est un mélange dont la variation de l'énergie libre de mélange (ΔG_m) est uniquement induite par l'entropie de système (ΔS_m). Les variations d'interactions entre les composants sont inexistantes entre les composants purs et mélangés (la contribution enthalpique est nulle, $\Delta H_m = 0$).

Dans le cas de système avec de composants de faible masse molaire et de volumes molaires égaux, (ΔS_m) peut s'exprimer par: $\Delta S_m = -k (n_1 + n_2) (x_1 \ln (x_1) + x_2 \ln (x_2))$ ou n_i et x_i sont respectivement le nombre de molécules et la fraction molaire du composant i .

Les grandeurs de mélange prennent une forme particulièrement simple dans le cas des solutions idéales. En particulier, il n' y a ni variation de volume, ni échange de chaleur avec l'extérieur lors de la formation d'une solution idéale.

$$\begin{array}{lll} \Delta v_i = 0 & \Delta_{mix} V = 0 & \Delta \mu_i = RT \ln x_i \Rightarrow \Delta_{mix} G = RT \sum n_i \ln x_i \\ \Delta h_i = 0 & \Delta_{mix} H = 0 & \Delta s_i = -R \ln x_i \Rightarrow \Delta_{mix} S = -R \sum n_i \ln x_i \end{array}$$

Gaz	Solution
<u>Mélange de G.P (P_i)</u> $d\mu_i = RT d \ln P_i$ (ou $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i / P_i^\circ$)	<u>≡ Solution idéales (x_i) ($x_i^{liq(ou sol)}$)</u> $d\mu_i = RT d \ln x_i$
<u>Mélange de G.R (f_i)</u> $d\mu_i = RT d \ln f_i$ avec $f_i = \gamma_i P_i$	<u>≡ Solutions réelles (a_i)</u> $d\mu_i = RT d \ln a_i^*$ avec $a_i = \gamma_i x_i$

V.3.2. Solutions régulières

Le modèle de solution régulière est peut être le modèle de solution réelle le plus souvent employé pour les non-électrolytes.

Supposons que les enthalpies de mélange soit symétriques par rapport à la composition et qu'on puisse les représenter par l'équation: $\Delta H_m = x (1 - x) W$

Où W est un paramètre d'interaction qu'on ajustera de manière à reproduire les données expérimentales. Comme cas le plus favorable à la miscibilité, supposons enfin que l'entropie de mélange et celle de la solution parfaite. L'enthalpie libre de mélange a alors la forme:

$$\Delta G_m = x (1 - x)W + RT \sum x_i \ln x_i. \text{ C'est celle d'une solution régulière.}$$

La notion de solution régulière a été premièrement introduite par Hildebrand et Scott. Ces auteurs ont établi que le ΔG_m d'une solution régulière est égale au ΔG_m d'une solution idéale ($T \Delta S_m$) plus un terme enthalpique (ΔH_m). Ce dernier peut être exprimé en termes d'un échange d'énergie: $w = \frac{1}{2} \epsilon_{11} + \frac{1}{2} \epsilon_{22} - \epsilon_{12}$.

Où ϵ_{ij} est l'énergie élémentaire d'interaction entre le composant i et j . A partir de cette équation, le ΔH_m peu alors être calculé par : $\Delta H_m = (n_1 + n_2) z w (x_1 x_2)$.

Où z est un paramètre de coordination. Dans le cas de liquide de faible masse molaire, la valeur de zw est une fonction de la composition et de la température.

Les forces moléculaires qui contrôlent l'énergie d'interaction (w) sont les interactions de type: dipôle - dipôle induit, dipôle - dipôle, Ion - dipôle, Acide - base et liaison hydrogène. A partir de là, nous pouvons définir le ΔG_m d'une solution régulière comme:

$$\Delta G_m = (n_1 + n_2) zw x_1 x_2 - kT(n_1 + n_2) (x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)).$$

Chapitre VI

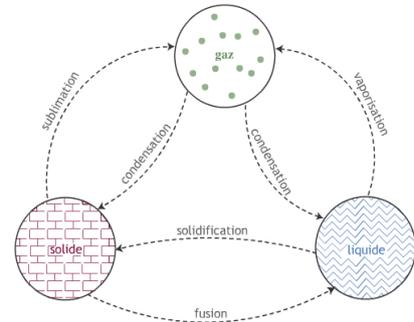
Les diagrammes de phases binaires

Chapitre VI: Les diagrammes de phases binaires

VI.1. Diagramme d'un corps pur

Le corps pur se présente sous une ou plusieurs de ses phases solides, liquide et gazeuse, en fonction des conditions de pression et de température.

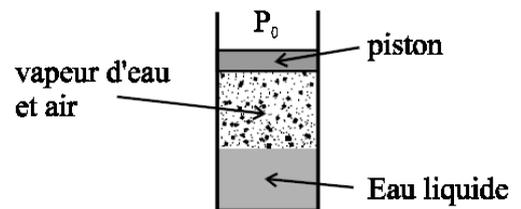
Le diagramme triangulaire précise le vocabulaire employé pour désigner les divers changements d'état. Le plan T -P est divisé en trois régions (selon Clapeyron). Dans chacune des régions la variance est $V = 2$. On peut donc y fixer P et T arbitrairement sans modifier la nature de la phase.



Ces trois régions sont séparées par les courbes de sublimation (S), de fusion (F) et de vaporisation (V).

➤ Exemple

L'eau liquide se transforme en vapeur à la pression atmosphérique normale lorsqu'on la chauffe de façon quasi statique (pas d'air au dessus du piston, seulement de la vapeur).



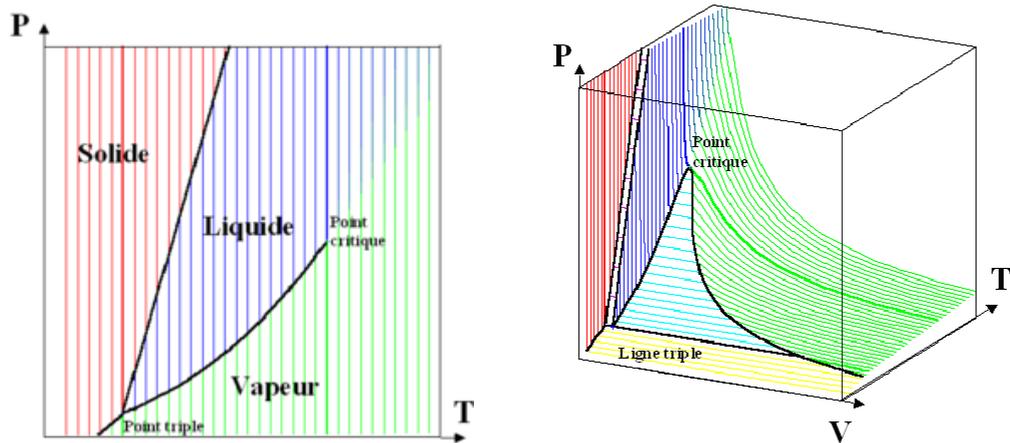
Généralement, un corps pur existe sous une seule phase pour une pression et une température données, sauf :

- au point triple, où les 3 phases coexistent à une température et une pression données (Ce point est unique). La notion de point triple s'applique principalement aux diagrammes de phase des corps purs.
- pour un couple (pression, température) correspondant à un changement d'état (ou transition de phase) soit :
 - entre 2 phases solides : transformation entre 2 variétés allotropiques ;
 - entre une phase solide et une phase liquide : fusion - solidification ;
 - entre une phase solide et une phase vapeur (gaz) : sublimation - condensation ;
 - entre une phase liquide et une phase vapeur : vaporisation - liquéfaction ; la courbe de changement d'état liquide-vapeur s'interrompt en un point appelé point critique, au-delà duquel le corps ne présente plus qu'une seule phase fluide, plutôt proche (du point de vue de ses propriétés physiques) d'un gaz aux pressions inférieures à la pression critique, plutôt proche d'un liquide aux pressions supérieures à la pression critique.
 - Le **point critique** d'un corps pur est le point du diagramme température-pression où s'arrête la courbe d'équilibre liquide-gaz. Le long de cette courbe (qui part du point triple solide-liquide-gaz, généralement noté T), la différence de masse volumique entre liquide et gaz, $\rho_l - \rho_g$, diminue jusqu'à s'annuler au point critique.

En ce point, généralement noté C en français, toutes les propriétés des deux phases (indice de réfraction, chaleurs massiques, etc.) deviennent identiques. Aux températures et pressions supérieures à celles du point critique on ne peut plus distinguer une phase liquide d'une phase gaz, on passe continûment des propriétés d'un liquide (à haute pression et relativement basse température) à celles d'un gaz (à relativement basse pression et haute température) : le corps pur est alors qualifié de fluide supercritique.

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

Lorsque toutes les phases représentées correspondent à des états physiques différents, on parle parfois de diagramme de changement d'état.



Exemples de diagrammes de phase de corps pur et graphique tridimensionnel volume-température-pression

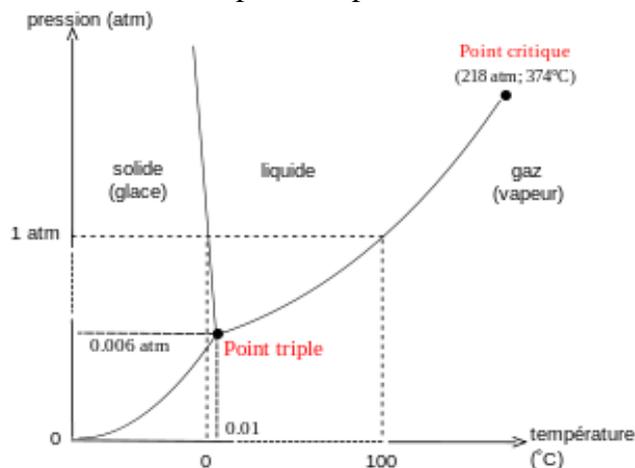


Diagramme de phase de l'eau

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

$C = 1$ et $\phi = 1$, la variance est $V = 2 \Rightarrow P$ et T d'un gaz parfait peuvent être fixées arbitrairement.

- ✓ Toutes les autres variables intensives sont alors déterminées. Une situation analogue est valable pour un fluide quelconque. Cela signifie qu'il existe une équation d'état, relation entre la masse volumique, la température et la pression.

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

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

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

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

Une phase liquide en équilibre avec une phase vapeur. $C = 1$ et $\varphi = 2 \Rightarrow V = 1$.

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

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

- ✓ Un seul constituant et trois phases sont en présence : $V = 0 \Rightarrow$ **Aucune variable intensive** n'est susceptible d'être fixée arbitrairement. Cela signifie que cet équilibre ne peut se réaliser que pour une pression P_T et une température T_T fixées (point triple: les trois phases sont effectivement présentes). Pour l'eau, $T_3 = 273,16K$ et $P_3 = 623Pa$.

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

VI.1.1. Relation de Clausius-Clapeyron

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

Considérons deux phases α et β caractérisées par des entropies molaires absolues $S_{m,\alpha}$ et $S_{m,\beta}$, des volumes molaires $V_{m,\alpha}$ et $V_{m,\beta}$ et des enthalpies molaires $H_{m,\alpha}$ et $H_{m,\beta}$. La condition d'équilibre entre les deux phases s'écrit : $\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P)$.

L'égalité des deux fonctions implique l'égalité des différentielles : $d\mu_\alpha(T, P) = d\mu_\beta(T, P)$.

soit : $-S_{m,\alpha} \cdot dT + V_{m,\alpha} \cdot dp = -S_{m,\beta} \cdot dT + V_{m,\beta} \cdot dp$.

Cette relation, dite de Clausius-Clapeyron se met sous la forme : $\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}$

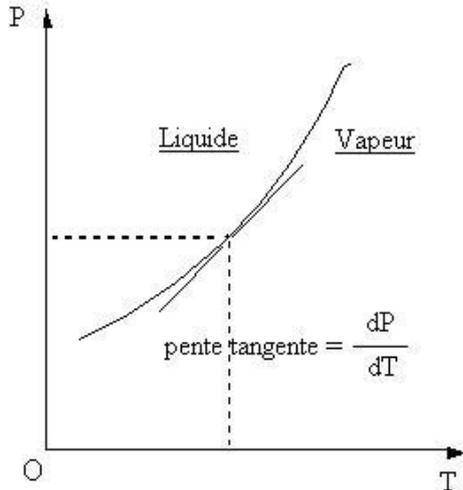
La chaleur latente de changement d'état $L_{\alpha \rightarrow \beta}$ à la température T est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse du corps pur (à la température T et à la pression d'équilibre P) pour le faire changer d'état à la même température et à la même pression.

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

avec :

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

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



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

Plusieurs expressions de cette relation peuvent être proposées pour les différents changements d'état et noter que pour la vaporisation, $\Delta V = V_g - V_l \approx V_g - 0 = \frac{RT}{P}$ (pour une mole).

$$\text{donc } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} P \text{ soit } \frac{dP}{PdT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln P}{dT}.$$

Pour la vaporisation d'un corps, cette formule s'écrit: $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2}$, P étant la pression de vapeur saturante.

Pour tous les corps purs L_{fusion} , L_{vapor} et L_{subli} sont supérieures de 0 puisque $S_{\text{vapeur}} > S_{\text{liquide}} > S_{\text{solide}}$ donc on peut déduire qu'au point triple on a $L_{\text{subli}} = L_{\text{vapor}} + L_{\text{fusion}}$.

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

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

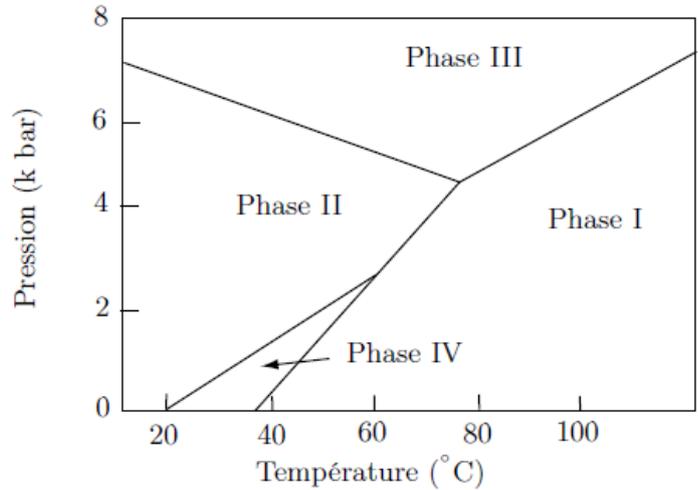
VI.1.2. Exercice d'application

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

a. Quelle relation existe-t-il entre μ^* correspondante?

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

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



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

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

3. Que signifie une pente positive?
4. Quels sont les changements de phase du PTFE observables sous la pression 1 bar?

Solution

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

- Sur la frontière, on a équilibre entre les phases concernées;
- En dehors de ces frontières on a rupture d'équilibre. On se trouve alors dans le domaine d'existence d'une seule phase.

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

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

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

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

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

Par ailleurs, l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre du changement de phase $\mu^*_\alpha(T, P) = \mu^*_\beta(T, P)$ donne: $H^*_\alpha - T S^*_\alpha = H^*_\beta - T S^*_\beta \iff (H^*_\alpha - H^*_\beta) = T (S^*_\alpha - S^*_\beta)$.

soit $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H = T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S$.

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

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

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

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

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

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

VI.2. Diagrammes d'équilibres binaires (*mélanges binaires*)

Cette partie concerne les équilibres physiques de mélanges de deux composés A et B. Pour décrire les compositions de ces systèmes, l'utilisation des fractions est plus commode. Lorsque l'on a un système composé de deux corps purs, le système peut être sous plusieurs formes :

- entièrement solide, chaque corps cristallisant séparément ;
- entièrement solide, les deux corps étant parfaitement mélangés sous la forme d'une solution solide ou d'un composé défini, appelé eutectique, eutectoïde, péritectique ou péritectoïde selon la manière dont il se décompose en chauffant ;
- mélange solide-liquide ;
- entièrement liquide, sous la forme de deux liquides non miscibles (émulsion), ou d'un seul liquide parfaitement homogène (une seule phase, solution) ;
- mélange liquide-gaz (aérosol, ou bien gaz au-dessus d'un liquide) ;
- gaz (un gaz est toujours homogène pour de faibles variations d'altitude).

VI.2.1. Condition d'équilibre entre phases

Nous nous intéressons aux équilibres de systèmes à deux constituants A et B pouvant exister sous différentes phases. Ces constituants vont se distribuer entre deux phases notées 1 et 2. La condition d'équilibre à T et P constant s'écrit : $dG = dG_1 + dG_2 = 0$.

L'enthalpie libre d'une phase est reliée aux potentiels chimiques de ses composants :

$$\mu_{A1} dn_{A1} + \mu_{B1} dn_{B1} + \mu_{A2} dn_{A2} + \mu_{B2} dn_{B2} = 0$$

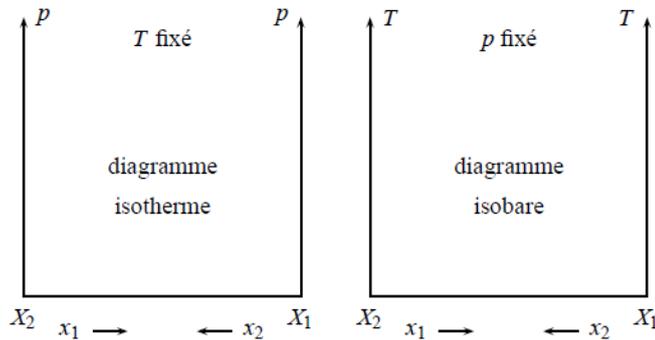
où $n_{A1} \dots n_{B2}$ sont les nombres de moles de chaque constituant dans chaque phase et $\mu_{A1} \dots \mu_{B2}$ sont leurs potentiels chimiques.

Le changement d'état du système exprimé par dG_1 et dG_2 est le passage d'une petite quantité d'un des deux composants de la phase 1 à la phase 2, sans que l'autre composant soit altéré.

Ainsi, si dn_{A1} moles de A sont transférés de 1 à 2, le changement de n_{A2} est $dn_{A2} = -dn_{A1}$. Comme le composant B n'a pas bougé, le résultat de l'équation précédente est $\mu_{A1} = \mu_{A2}$. Si on applique le même argument pour le composant B, on a $\mu_{B1} = \mu_{B2}$. En général, pour n'importe quel nombre de composants dans le système biphasique, la condition d'équilibre chimique s'écrit : $\mu_{i1} = \mu_{i2}$ quel que soit i .

Les potentiels chimiques sont analogues aux potentiels thermiques et mécaniques qui fournissent les conditions d'équilibre $T_1 = T_2$ et $P_1 = P_2$.

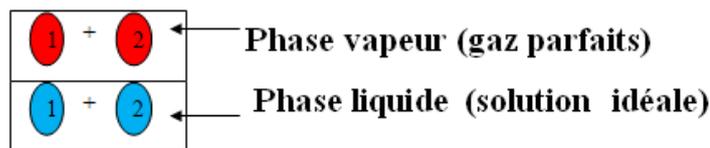
Les états ci-dessus sont composés soit d'une phase unique (par exemple liquides miscibles ou gaz), soit de plusieurs phases hétérogènes. On peut tracer de même l'état d'un système en fonction de la pression, de la température et de la composition.



Forme des diagrammes binaires

VI.2.2. Diagramme liquide - vapeur

Soit une solution idéale (système binaire de deux constituants 1 et 2 en équilibre avec sa phase vapeur contenant ces mêmes constituants).



Expérimentalement RAOULT a observé dans ce système d'étude, une relation entre la pression partielle du gaz P_i et sa fraction molaire x_i dans le liquide, tel que:

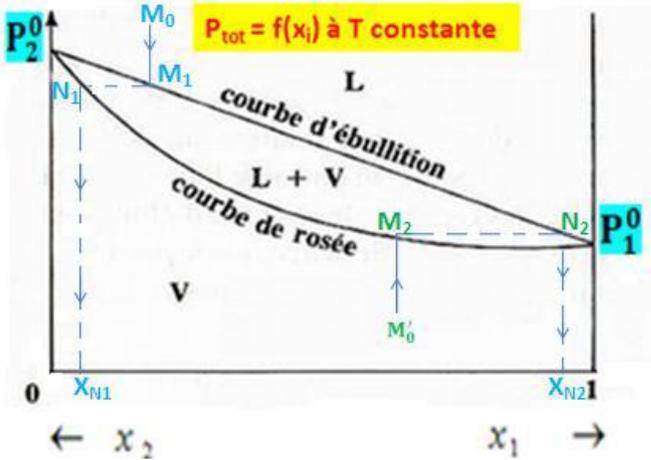
$$P_i = x_i^{liq} P_i^{\circ} \Rightarrow \text{Cette loi est appelée loi de RAOULT}$$

Avec: P_i : pression partielle ou pression de vapeur saturante ou tension de vapeur d'un constituant i dans un mélange gazeux. P_i° : pression de vapeur saturante ou tension de vapeur saturante de i pur.

VI.2.2.1. Diagramme d'équilibre isotherme idéal

On appelle diagramme binaire isotherme le tracé, à température T fixée, de la pression d'équilibre en fonction d'une fraction molaire ; il est donc formé de *deux courbes* : *courbe d'ébullition* et *courbe de rosée*. Ces deux courbes correspondant à la même ordonnée et à deux variables de même dimension en abscisse ; on les trace sur un même système d'axes.

L'équilibre isotherme idéal liquide-vapeur d'un tel mélange peut être représenté par 4 variables : la température T, la pression P, la fraction molaire du constituant 1 en phase liquide, x_1 et la fraction molaire du constituant 1 en phase vapeur, y_1 . On peut établir l'équation de la courbe d'ébullition: $P_{tot} = f(x_{i, liq})$ et l'équation de la courbe de rosée: $P_{tot} = f(x_{i, vap})$ pour tracer le diagramme binaire ci-dessous.



Les trois domaines (L, L+V et V) contiennent chacun les deux constituants 1 et 2

La courbe d'ébullition donne la composition de la phase liquide:

$$x_{i,liq} = f(P)$$

-La courbe de rosée donne la composition de la phase vapeur:

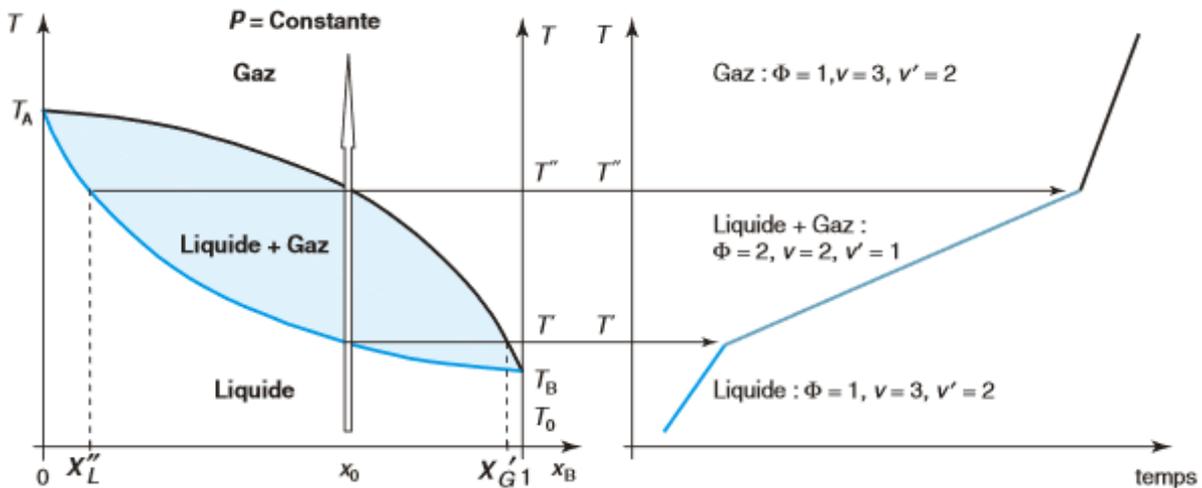
$$x_{i,vap} = f(P)$$

□ **Interprétation physique de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée**

- ✓ Si on part du point M_0 , en diminuant la pression de manière isotherme, pour un mélange liquide binaire (1) et (2), il y aura début d'ébullition du mélange liquide binaire au point M_1 . Les vapeurs obtenues ont la composition donnée par N_1 , soit x_{N1} .
- ✓ Si on part du point M'_0 , en augmentant la pression de manière isotherme, pour un mélange gazeux (1) et (2), il apparaît une 1ère goutte de liquide au point M_2 . Cette goutte de liquide aura la composition donnée par N_2 appartenant à la courbe d'ébullition, soit x_{N2} .
- **N.B:** d'après ce diagramme, le constituant le plus volatile est (2) car il a, à l'état pur, la tension de vapeur saturne la plus élevée : $P_2^0 > P_1^0$: le mélange gazeux est plus riche en constituant (2) le plus volatile. Le mélange liquide est plus riche en (1) moins volatile.

VI.2.2.2. Diagramme d'équilibre isobare

De la même façon que l'on trace des diagrammes d'équilibre isothermes, on peut tracer des diagrammes d'équilibre isobares.



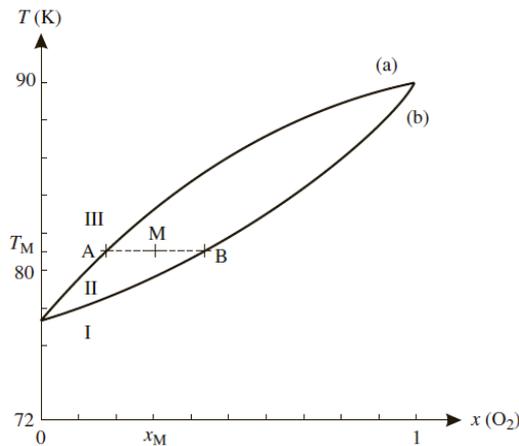
- Dans les diagrammes isothermes, la courbe de bulle (qui sépare le domaine diphasique du domaine liquide) est toujours au-dessus de la courbe de rosée : on favorise l'apparition de la phase liquide en augmentant la pression.
- Dans les diagrammes isobares, la courbe de bulle est par contre en-dessous de la courbe de rosée : on favorise la phase liquide en abaissant la température.
- En $x_1 = y_1 = 0$, les deux courbes se rejoignent à la température d'ébullition du corps (2) pur à la pression considérée, en $x_1 = y_1 = 1$ on trouve la température d'ébullition du corps (1) pur.

Si les formes des diagrammes isothermes et isobares sont similaires, il n'y a pas de construction géométrique simple qui permette de passer de l'un à l'autre : ils ne contiennent pas la même information expérimentale.

NB: l'un des applications des diagrammes liquide- vapeur est la distillation. les diagrammes isobares permettent de calculer le nombre de plateaux théoriques qu'il faut pour faire une séparation par distillation.

□ Exercice d'application

Le changement d'état des mélanges binaires O_2-N_2 s'étudie grâce au diagramme isobare ($P = 1$ bar) d'équilibre liquide-vapeur (température en fonction de la composition molaire en dioxygène) :



- a. Peut-on considérer les mélanges O_2-N_2 comme idéaux d'après ce diagramme ?
- b. Quelles sont les phases en présence dans les domaines I, II et III ?
- c. Que représente l'ensemble des points de la courbe (a) ?
- d. Quels noms donne-t-on aux courbes (a) et (b) ?
- e. On considère n moles d'un mélange de composition x_M , que l'on porte à la température T_M . Soit n^L le nombre de moles de mélange en phase liquide. Montrer que $n^L \cdot AB = n \cdot AM$.
On considère sous une pression constante égale à 1 bar, une tonne d'un mélange liquide constitué à 40 % de diazote et à 60 % de dioxygène (air enrichi en dioxygène, pourcentage molaire).
- f. À quelle température commence l'ébullition d'un tel mélange ?
- g. À quelle température faut-il arrêter l'ébullition pour récupérer un liquide contenant 75 % de dioxygène (pourcentage molaire) ?
- h. Quelle masse m^L de liquide récupère-t-on ? Masses molaires (en g·mol⁻¹) : O = 16 N = 14.

Solution

a. L'aspect du fuseau quasi régulier montre un mélange proche de l'idéal. Nous pouvons donc considérer que les interactions entre les molécules de dioxygène et de diazote sont identiques, et la solution se comporte donc quasiment comme un liquide pur.

b. S'agissant d'un diagramme liquide-vapeur, l'élévation de température fait passer le mélange de l'état liquide à l'état gazeux.

Nous en déduisons que le domaine I est celui de la phase liquide, le domaine II est un mélange liquide-vapeur, et le domaine III contient la phase vapeur.

c. La courbe (a) représente l'ensemble des points pour lesquels apparaît la première goutte de liquide lors du refroidissement de la vapeur.

d. La courbe (a) est la courbe de rosée, la courbe (b) la courbe d'ébullition.

e. D'après la position du point figuratif M sur le diagramme, nous observons qu'il y a un mélange des deux phases (liquide et vapeur). Le nombre de mole n du mélange se répartit donc en phase vapeur (n^V) et en phase liquide (n^L), soit la relation : $n = n^V + n^L$

Cette relation peut donc s'écrire pour le seul dioxygène : $n(\text{O}_2) = n^V(\text{O}_2) + n^L(\text{O}_2)$

Si nous appelons les fractions molaires en dioxygène x^V et x^L respectivement pour la phase vapeur et la phase liquide, nous obtenons alors la relation : $(x^V \cdot n^V) + (x^L \cdot n^L) = n \cdot x_M$

avec $n^V = n - n^L$

Relation qui se transforme donc en : $n^L(x^L - x^V) = n(x_M - x^V)$

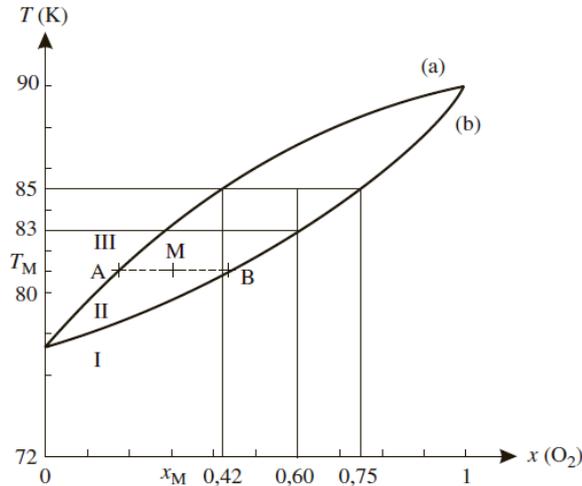
La différence $x^L - x^V$ correspondant au segment AB, et la différence $x_M - x^V$ au segment AM, nous obtenons finalement la relation demandée : $n^L \cdot AB = n \cdot AM$

Remarque

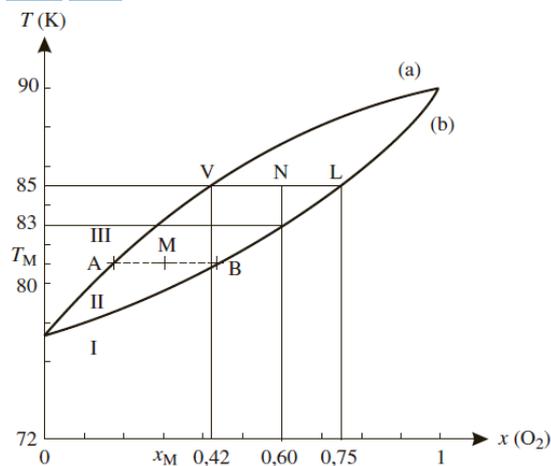
Cette relation représente le théorème des moments qui s'exprime plus souvent sous la forme : $n^L \cdot MB + n^V \cdot MA = 0$. Ce théorème permet, en fonction de la position d'un point figuratif dans le diagramme binaire, de connaître la répartition de la quantité en phase vapeur et de celle en phase 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 K.

g. Il faut trouver la température pour laquelle la fraction molaire en dioxygène est de $x = 0,75$. Nous obtenons sur le diagramme une température proche de 85 K.



h. Pour un tel mélange où $x^L = 0,75$ en dioxygène, la composition de la phase vapeur est de $x^V = 0,42$.



Nous pouvons appliquer le théorème des moments au point figuratif N, ce qui nous donne le nombre de mole de la phase liquide n^L :

$$n^L \cdot VL = n \cdot VN \Rightarrow n^L = n \frac{VN}{VL} = n \frac{(x - x^V)}{(x^L - x^V)}$$

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 :

$$\begin{aligned} n^L &= n \frac{VN}{VL} = \frac{m}{(0,60M_{O_2}) + (0,40M_{N_2})} \frac{VN}{VL} \\ &= \frac{1 \cdot 10^6}{(0,60 \times 32) + (0,40 \times 28)} \frac{(0,60 - 0,42)}{(0,75 - 0,42)} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ mol} \end{aligned}$$

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 :

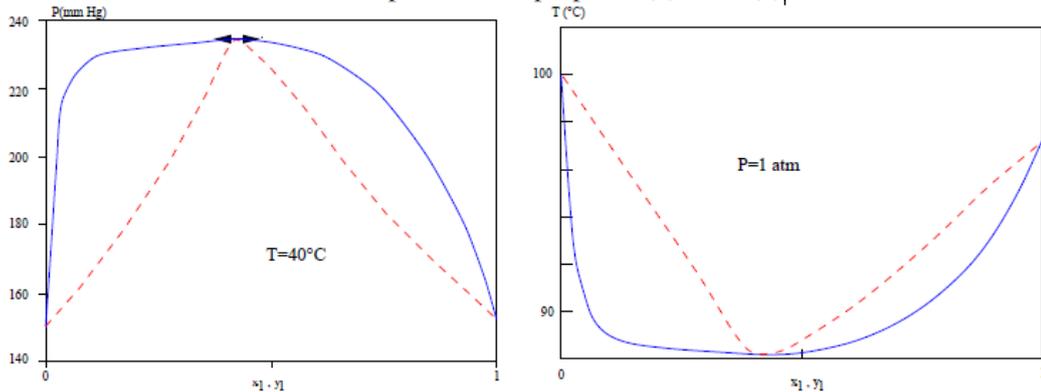
$$ML = (0,75M_{O_2}) + (0,25M_{N_2}) = (0,75 \times 32) + (0,25 \times 28) = 31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masse de liquide récupérée est donc de : $m^L = n^L M^L = 1,8 \cdot 10^4 \times 31 = 5,6 \cdot 10^5 \text{ g}$.

VI.2.2.3. Diagrammes binaires non idéaux (équilibre azéotrope)

Un **azéotrope** est un équilibre liquide-vapeur tel le liquide et la vapeur aient la même composition. La situation d'azéotropie est assez fréquente, et a d'importantes implications pratiques.

L'azéotrope est, par définition, un point de rencontre entre la courbe de bulle et de rosée. Ces deux courbes ne se croisent pas (sur un diagramme isotherme, par exemple, la courbe de bulle reste toujours au dessus de la courbe de rosée), mais elles sont simplement tangentes l'une à l'autre.



Azéotropie : **binaires** propanol (1) - eau (2)

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.

NB: Il n'est pas possible de séparer les constituants d'un mélange azéotrope par distillation liquide-vapeur : en effet, dans les conditions azéotropiques, les deux phases ont la même composition, des deux constituants ont la même volatilité (la même tendance à passer en phase vapeur).

➤ **Exemple:** H₂SO₄ est un azéotrope négatif du système H₂O/SO₃
L'alcool à 95% est un azéotrope positif du système H₂O/C₂H₅OH.

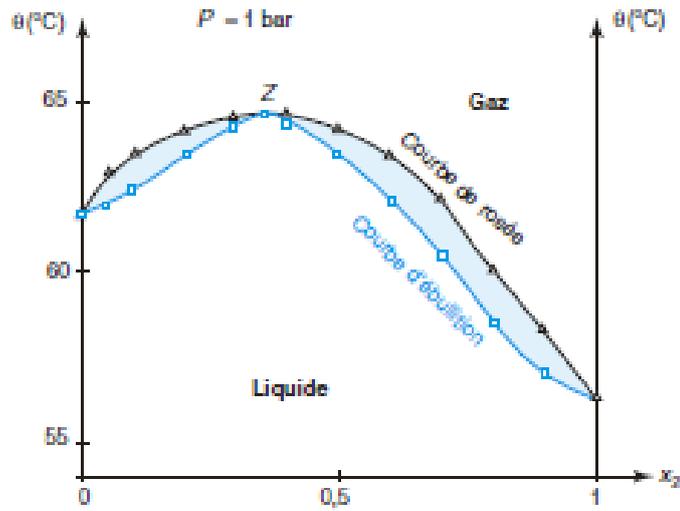
□ Exercice 1

Soit le mélange binaire chloroforme (1) - acétone (2) . On a relevé sous P=1 bar les points anguleux (θ_E et θ_R en °C) sur la courbe d'analyse thermique.

X ₂	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.36	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
θ_E	61.7	62	62.3	63.8	64.2	64.4	64.1	63.5	62	60.4	58.5	57	56.2
θ_R	61.7	63	63.3	64.1	64.3	64.4	64.3	64.1	63.2	62	60	58.2	56.2

Tracer l'allure du diagramme binaire isobare. Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines.

Solution:



Le système chloroforme-acétone présente un azéotrope à maximum de température au point Z ($x_2 = 0.36$, $\theta = 64.4^\circ\text{C}$).

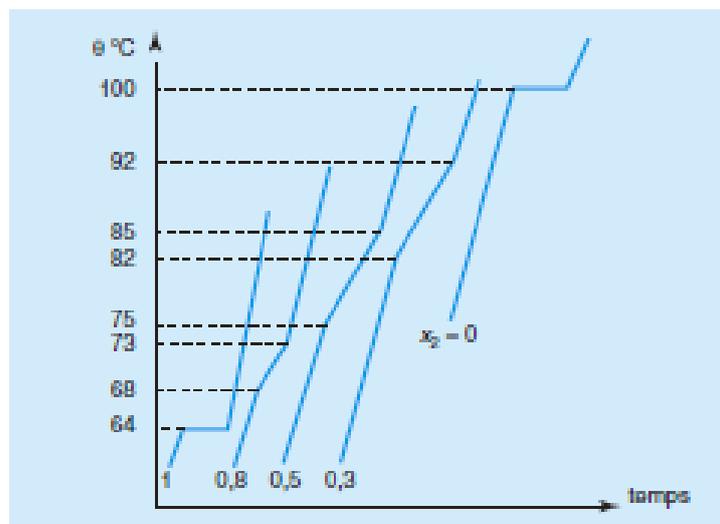
Entre les courbes de rosée et d'ébullition se trouve le domaine d'équilibre liquide-vapeur.

□ Exercice 2

Soit le mélange binaire eau (1)-méthanol (2).

On donne, sous la pression, sous la pression de 1 bar, les courbes d'analyse thermique pour différentes valeurs de x_2 , fraction molaire en méthanol.

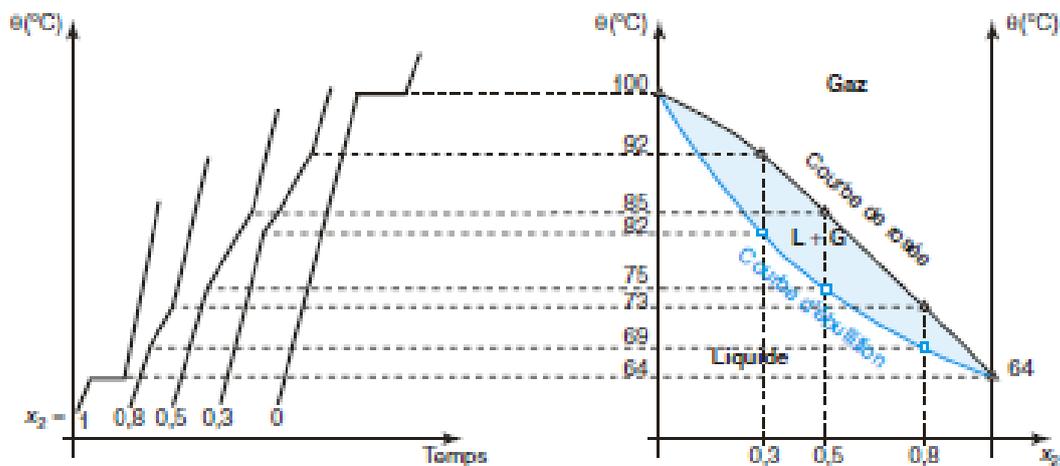
Construire le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur et préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines.



Solution :

Les courbes pour $x_2 = 0$ et $x_2 = 1$ permettent de déterminer les température de changement d'état des corps purs.

- la première rupture de pente correspond à l'apparition de la première bulle de gaz.
- L'ébullition commence, le point représentatif du système se trouve sur la courbe d'ébullition.
- La second rupture de pente correspond à la disparition de la dernière goutte de liquide.
- Le point représentatif du système se trouve sur la courbe de rosée.



Les courbes d'analyse thermique permettent donc de construire, point par point les courbes d'ébullition et de rosée. Entre ces dernières se trouve le domaine d'équilibre liquide-gaz.

VI.2.2.4. Diagramme isothermes de liquides non miscibles

Le cas présenté ci-dessus correspond à un mélange complètement idéal, lorsque les deux composants X_1 et X_2 ont une structure moléculaire suffisamment voisine. Nous allons maintenant décrire le cas exactement opposé, lorsque les deux composés ont des structures moléculaires totalement différentes, empêchant la formation d'un mélange dans la phase liquide.

Lorsque la vapeur est présente en même temps que les deux phases, la pression est fixée par la donnée de la température à une certaine valeur que nous noterons p^* . Elle est bien sûr différente de p_1^* et p_2^* ; nous allons montrer qu'elle est plus élevée que la plus grande de ces deux valeurs.

Par contre, la présence simultanée de la phase vapeur et d'une seule des deux phases liquides donne en général un système divariant ; on peut donc espérer à nouveau tracer une courbe d'équilibre.

Considérons par exemple un système à l'équilibre formé de X_1 et X_2 dans la phase vapeur, et de X_1 seulement dans la phase liquide. Ce système est caractérisé par :

$$\mu_1^{0L}(T) = \mu_1^V = \mu_1^{0V}(T) + RT \ln \frac{x_1^V p}{p_0}$$

Notons alors que :

$$\ln \frac{x_1^V p}{p_0} = \frac{\mu_1^{0L}(T) - \mu_1^{0V}(T)}{RT} = \ln \frac{p_1^*(T)}{p_0}$$

est une constante ; la courbe donnant p en fonction de x_1^V (branche de la courbe de rosée) est encore une portion d'hyperbole. Comme $x_1^V < 1$, $p > p_1^*$ sur cette courbe.

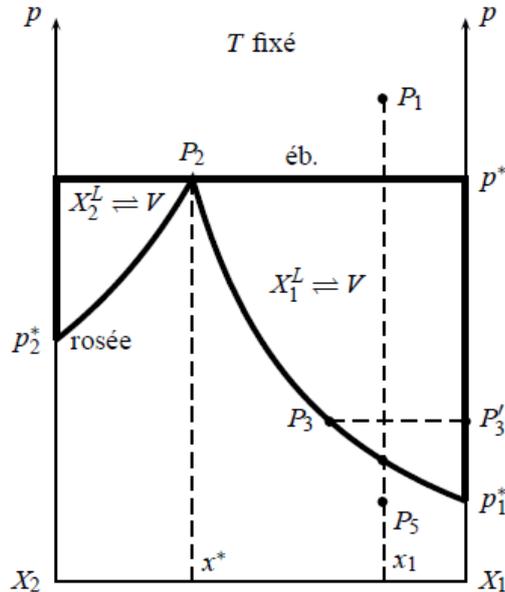


Diagramme binaire isotherme, cas de non-miscibilité

Le tracé de deux branches de la courbe de rosée, tel qu'il est présenté sur le diagramme de la, montre une intersection pour le seul point pour lequel les trois phases peuvent coexister ; c'est le point de pression p^* déjà cité.

□ Interprétation d'un diagramme sans miscibilité

- ✓ L'ébullition d'un mélange liquide de composition x_1 commence à la pression p^* ; la pression restera égale à cette valeur aussi longtemps qu'il le faudra, pendant que la composition de la phase liquide change par ébullition d'une quantité croissante de vapeur à la composition x^* .
- ✓ Comme $x_1 > x^*$, le mélange liquide contenait X_1 en excès par rapport à cette composition particulière; le liquide finit ainsi par contenir X_1 seul, et la pression peut alors diminuer.

Par exemple, lorsque le mélange atteint la pression des points P_3 et P'_3 , la composition de la phase vapeur est donnée par le point P_3 , tandis que le liquide est un corps pur (P'_3).

- ✓ Lorsque l'ébullition est terminée, la vapeur reprend bien sûr au point P_5 la composition du mélange initial.

On retrouve donc l'interprétation générale proposée ci-dessus pour les diagrammes idéaux, à condition de remplacer la courbe d'ébullition par la réunion de trois segments de droite. Le point de coordonnées (x^*, p^*) est, dans le cas particulier de la non-miscibilité, un *point azéotrope*.

VI.2.2.5. Diagramme isobare de liquides non miscibles

Lorsque les liquides sont non miscibles, chaque liquide est pur dans sa phase. Un hétéroazéotrope est un système hétérogène liquide (2 phases) en équilibre avec sa vapeur.

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

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

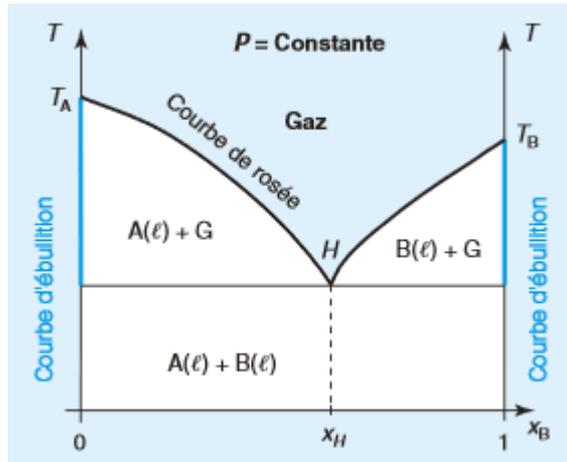


Diagramme binaire isobare, cas de non-miscibilité

Le seul domaine monophasé est le domaine du gaz (au-dessus de la courbe de rosée).

Deux domaines d'équilibre liquide = gaz apparaissent sur le diagramme :

- à gauche : le constituant A liquide pur et la phase gaz ;
- à droite : le constituant B liquide pur et la phase gaz.

Les points sur la droite horizontale à caractérisent un système triphasé contenant A liquide pur d'une part, B liquide pur d'autre part et la vapeur.

La courbe d'ébullition est scindée en deux et se superpose aux axes verticaux des corps purs.

Exercice d'application

Le mélange binaire LiCl-KCl donne un eutectique à $T = 625$ K, sous la pression standard, pour une composition de 55 % (en masse) en KCl. On supposera les deux solides non miscibles et le mélange liquide idéal.

- a. Donner la composition en fraction molaire de KCl du mélange eutectique.
- b. Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange de composition de l'eutectique ?
- c. Donner l'allure « approximative » du diagramme binaire liquide-solide isobare en fonction de la fraction molaire de KCl. Nommer les courbes.
- d. Quelles sont les espèces et leur état physique dans les différents domaines du diagramme ainsi que sur l'isotherme $T = 625$ K?
- e. Comment ces diagrammes binaires sont-ils tracés expérimentalement? Détailler succinctement.

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M_{\text{Cl}} = 35,5$ $M_{\text{K}} = 39,1$ $M_{\text{Li}} = 6,9$.

Températures de fusion sous 1 bar : $T_{\text{fus}}(\text{LiCl}) = 883$ K $T_{\text{fus}}(\text{KCl}) = 1043$ K.

Solution

a. Nous allons transformer la fraction massique de KCl w_1 en fraction molaire x_1 .

$$w_1 = \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{KCl}} + m_{\text{LiCl}}} = \frac{n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}}}{(n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}}) + (n_{\text{LiCl}} M_{\text{LiCl}})}$$

$$= \frac{74,6 n_{\text{KCl}}}{(74,6 n_{\text{KCl}}) + (42,4 n_{\text{LiCl}})} = 0,55$$

soit $n_{\text{LiCl}} = 1,44 n_{\text{KCl}}$

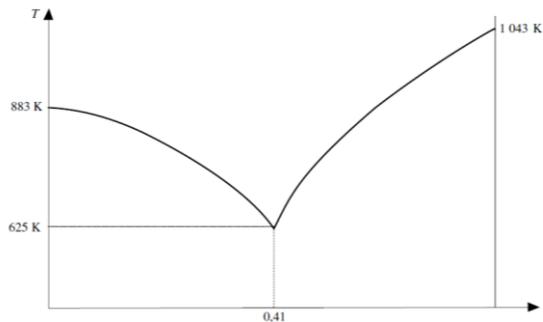
$$x_1 = \frac{n_{\text{KCl}}}{n_{\text{KCl}} + n_{\text{LiCl}}} = \frac{n_{\text{KCl}}}{n_{\text{KCl}} + 1,44 n_{\text{KCl}}} = \frac{1}{2,44} = 0,41$$

La fraction molaire en KCl du mélange eutectique est donc de 41 %.

b. Le mélange correspondant à l'eutectique est le mélange possédant la température de solidification la plus faible. C'est également le seul mélange qui se comporte comme un corps pur.

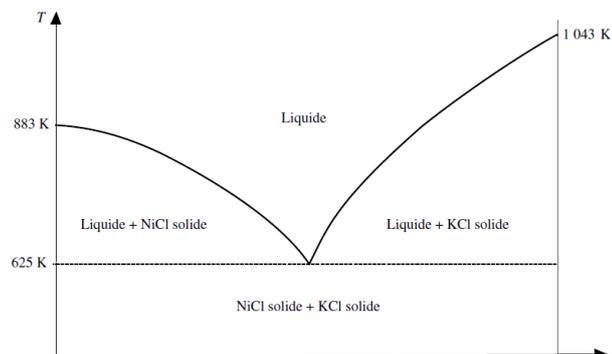
De plus, la composition de l'eutectique ainsi que sa température de cristallisation sont parfaitement définies.

c. Le diagramme a l'allure classique d'un binaire de deux solides non miscibles en équilibre avec une phase liquide.



La courbe supérieure est la courbe de liquidus, c'est-à-dire la courbe qui indique la composition de la phase liquide. Les deux droites verticales à gauche et à droite correspondent aux droites de solidus et s'arrêtent aux températures de fusion des deux solides (respectivement LiCl à gauche et KCl à droite).

d. La composition des différents domaines ainsi que leur nature physique sont données sur le diagramme ci-dessous :

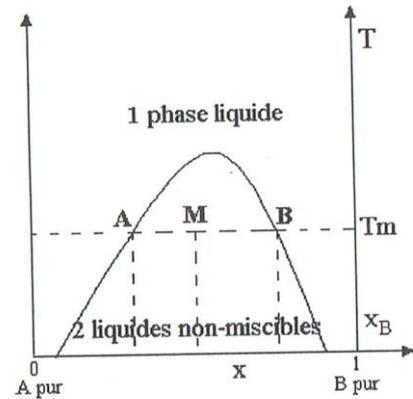


e. Pour déterminer les diagrammes binaires, on étudie les courbes de refroidissement de différents mélanges. Ces courbes de refroidissement changent de pente lors du passage de liquide à solide, puis présentent un palier à la température de l'eutectique, pour continuer à refroidir ensuite. Chaque courbe permet donc de déterminer le diagramme point par point.

VI.2.3. Diagramme liquide -liquide (les liquides ne sont pas tous miscibles)

Quand il y a une miscibilité partielle, le diagramme isobare (T, x_B) montre la courbe de démixtion isobare (ou miscibilité réciproque) qui sépare deux zones.

Si on prend un mélange M à la température T_m , il va se séparer en deux phases: une phase de composition x_A et une autre de composition x_B .



- **Exemple:** Le diagramme de phases du mélange binaire n-hexane et nitrobenzène présente une température critique T_c de 295 K est obtenue pour une fraction molaire de nitrobenzène égale à $x = 0,6$, et la symétrie de la courbe dans les solutions régulières est perdue.

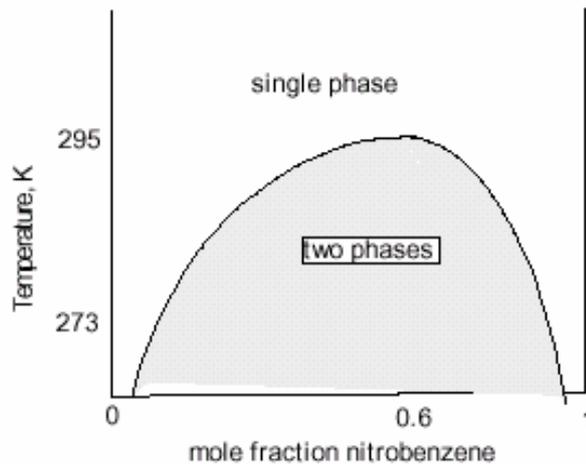


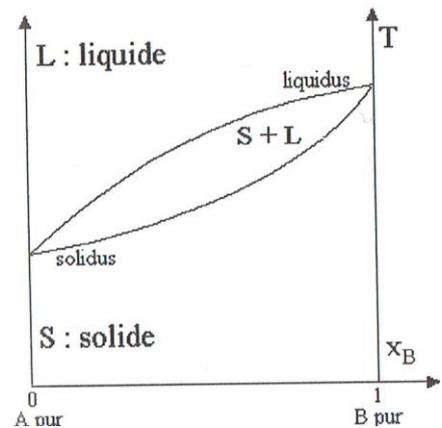
Diagramme de phases pour le système nitrobenzène_ n-hexane.

VI.2.4. Diagramme liquide -solide

Pour un mélange simple de composés totalement miscible à l'état liquide et à l'état solide, le diagramme isobare (T, x_B) a la même allure que celle vue précédemment.

le diagramme présente trois domaines:

- une phase liquide homogène L.
- une phase solide homogène S.
- une zone dans le fuseau ou les deux phases L et S coexistent. cette zone est délimitée par le liquidus et le solidus. Le liquidus correspond à la composition du liquide. Le solidus correspond à la composition du solide.



VI.2.5. Solubilité d'un solide dans un mélange liquide

Considérons un solide *A* en équilibre avec un mélange liquide de *A* et *B*. On appelle solubilité de *A* dans le mélange *AB* liquide (ou, de façon un peu abusive, solubilité de *A* dans *B*) la fraction molaire (ou massique) de *A* en solution.

L'expression de la solubilité s'obtient en écrivant l'égalité des potentiels chimiques de *A* en phase liquide et solide : $\mu_A^{(L)}(T, x_A) = \mu_A^{(S, pur)}(T)$

$$\text{soit : } \mu_A^{(L, pur)}(T) + RT \ln(\gamma_A x_A) = \mu_A^{(S, pur)}(T)$$

La différence entre les potentiels chimique du liquide pur et du solide pur est :

$$\mu_A^{(L, pur)}(T) - \mu_A^{(S, pur)}(T) = \Delta H_A^{(L-S)} \left(1 - \frac{T}{T_A^{(f)}} \right) + \Delta c_{pA} \left(T_A^{(f)} - T - \ln \left(\frac{T_A^{(f)}}{T} \right) \right)$$

$$\text{on en déduit : } \ln(\gamma_A x_A) = \frac{\Delta H_A^{(L-S)}}{RT_A^{(f)}} \left(1 - \frac{T_A^{(f)}}{T} \right) + \frac{\Delta c_{pA}}{R} \left(1 - \frac{T_A^{(f)}}{T} + \ln \left(\frac{T_A^{(f)}}{T} \right) \right)$$

C'est en fait l'équation de la branche du liquidus correspondant aux équilibres avec le solide *A* pur.

On voit que le membre de droite de cette expression ne fait intervenir que des propriétés du soluté *A* pur, et est indépendant du solvant *B*. En fait, le solvant n'intervient que dans le coefficient d'activité γ_A (qui représente les interactions entre les molécules *A* et *B* en solution).

Cela signifie en particulier que si deux solvant *B* et *C* forment tous les deux une solution idéale avec *A*, la solubilité de *A* dans ces deux solvants sera la même.

Si on néglige les termes de "chaleur sensible" par rapport à la chaleur de fusion, on obtient

$$\text{l'expression simplifiée de la solubilité : } \ln(\gamma_A x_A) = \frac{\Delta H_A^{(L-S)}}{RT_A^{(f)}} \left(1 - \frac{T_A^{(f)}}{T} \right).$$

Si on fait abstraction des non-idéalités en solution, on voit que :

- la solubilité doit être une fonction croissante de la température. C'est effectivement le comportement expérimental le plus fréquent;
- de deux corps ayant la même chaleur de fusion, c'est celui dont la température de fusion sera la plus faible qui aura la plus grande solubilité ;

- de deux corps ayant la même température de fusion, c'est celui qui a la chaleur de fusion la plus faible qui aura la plus grande solubilité.

VI.2.6. Formes les plus courantes de diagrammes de phases

VI.2.6.1. Diagramme avec un point eutectique : l'eutectique (E) est un équilibre entre deux solides et un liquide, correspond à la température la plus basse à laquelle une phase liquide peut exister.

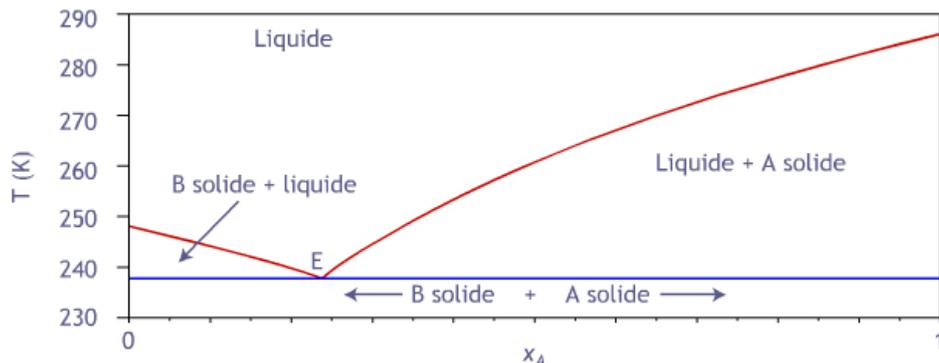


Diagramme du système para-xylène(A)-ortho-xylène(B)

□ **Composés définis :** il est possible que les corps A et B forment, à l'état solide, un solide stœchiométrique de formule A_mB_n. Deux situations sont possibles :

- ✓ Fusion congruente du composé défini (point F) : fusion du composé défini en une solution liquide de même composition.

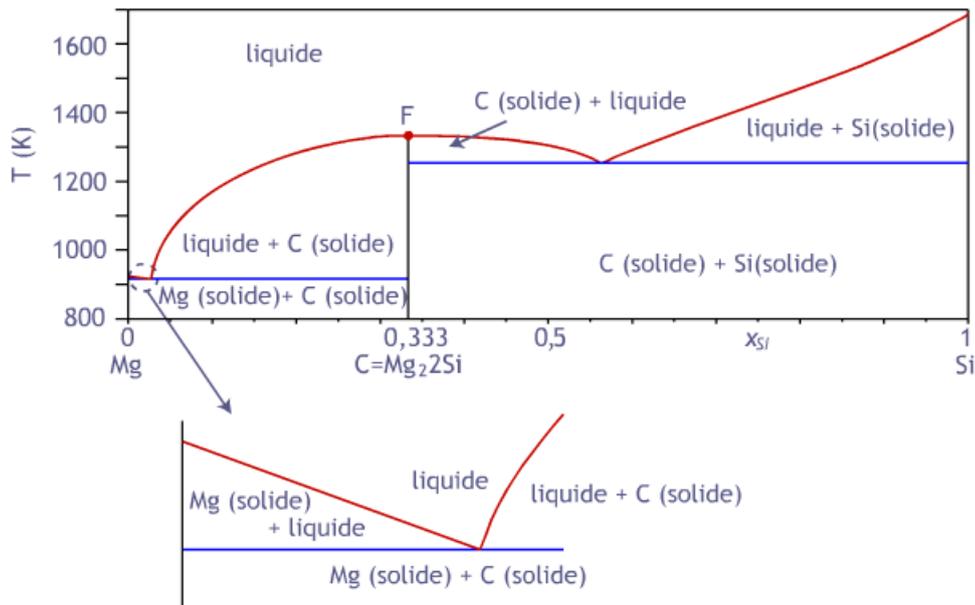


Diagramme de phases du système Silicium - Magnésium

- ✓ Fusion in-congruente du composé défini (point P, ou péritectique) : transformation du composé défini en un autre solide et un liquide

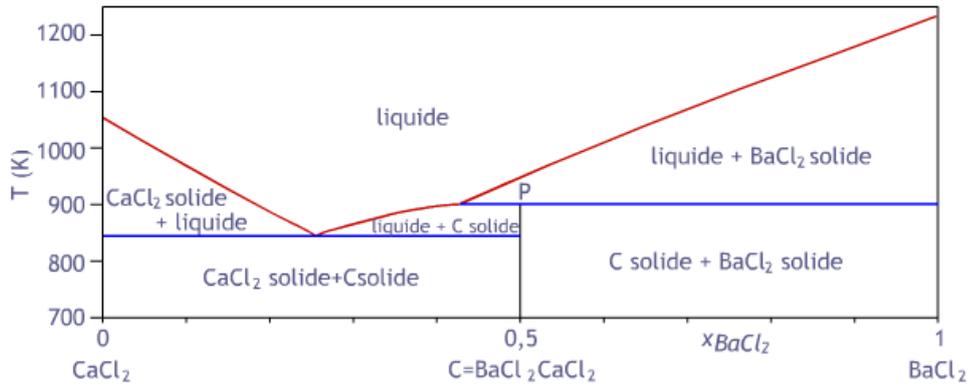


Diagramme de phases du système $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2$

□ **Solutions solides:** les solides *A* et *B* peuvent coexister au sein d'une même structure cristalline, qui se comporte comme une phase unique (solution solide de substitution ou d'insertion).

Si les deux solides sont ainsi miscibles en toutes proportions, on obtient des diagrammes de phase très semblables aux lentilles d'équilibre liquide vapeur :

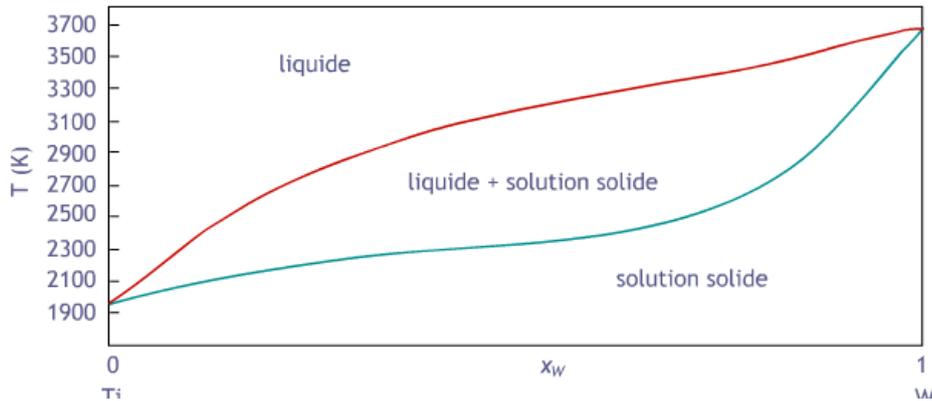


Diagramme d'équilibre du mélange tungstène (W) - Titane (Ti) au dessus de 1500 K

Lorsque les solides ne sont pas miscibles en toutes proportions, les solutions solides forment, sur le diagramme de phase, des domaines au voisinage des cristaux purs :

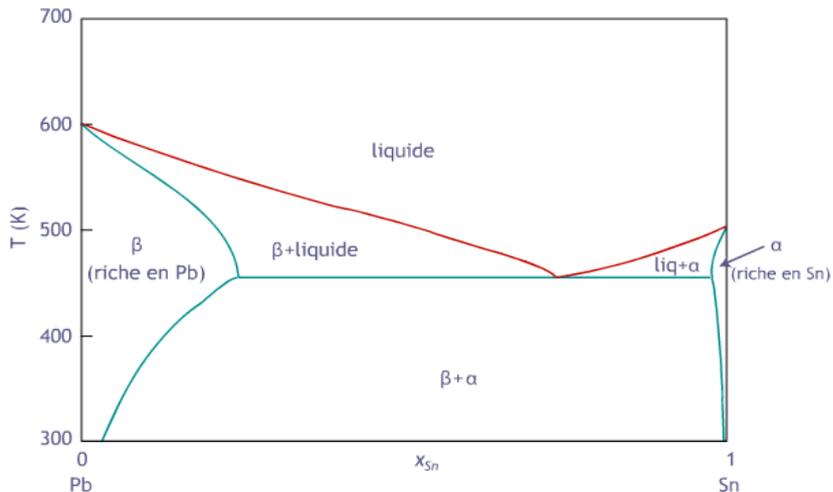
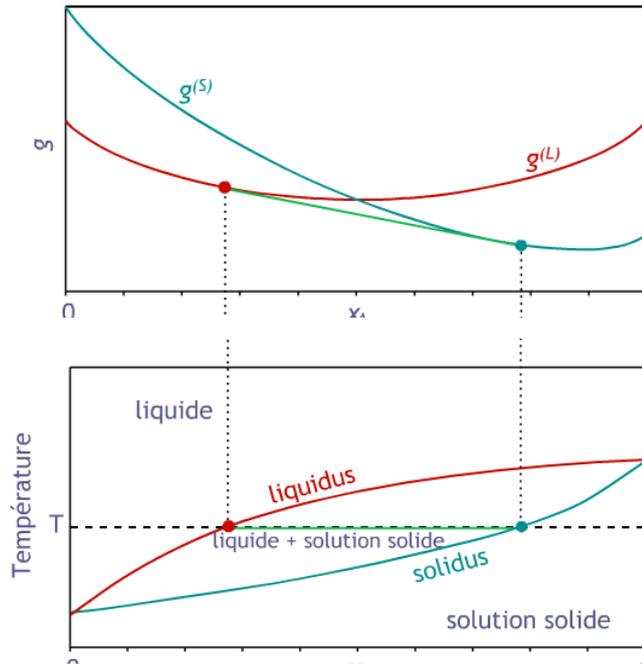


Diagramme d'équilibre du diagramme étain (Sn) - plomb (Pb)

VI.2.6.2. Diagramme à solution solides solubles en toutes proportions

Lorsque l'enthalpie libre de la solution solide ainsi définie est une fonction convexe de $x_A^{(s)}$ dans tout le domaine de compositions, la détermination des équilibres liquide-solide est un problème strictement analogue à celle des équilibres liquide-vapeur (Interprétation des équilibres entre phases) : les situations d'équilibre se traduisent par l'existence d'une tangente commune entre les courbes représentatives des enthalpies libres des deux phases. La figure ci-dessous montre la construction de l'équilibre liquide-solide à une température T :



Construction de l'équilibre liquide-solide à une température T

Les diagrammes d'équilibre que l'on obtient sont tout à fait analogues à ceux des équilibres liquide-vapeur isobares, où la zone diphasique a la forme d'une lentille délimitée par deux courbes : le *liquidus* et le *solidus* (qui tiennent respectivement le rôle de la courbe de *rosée* et de *bulle* des équilibres liquide-vapeur), exemple: le mélange tungstène-Titane au dessus de 1500 K.

● Solides à miscibilité partielle : eutectique

Dans la plupart des cas, néanmoins, les solutions solides ne peuvent exister que dans un domaine restreint de concentration : les cristaux du constituant A pur ne peuvent absorber qu'une quantité limitée de l'espèce B (et réciproquement).

Pour une solution solide à composition limitée, l'enthalpie libre de la solution solide tracée en fonction de sa composition a la forme d'une fonction convexe au voisinage de la composition du solide pur, mais croissant très rapidement au-delà de ce voisinage : c'est ce qui explique que la solution solide ne soit pas stable lorsqu'elle est trop chargée en soluté.

La figure ci-dessous montre l'allure des enthalpies libres du liquide (en rouge) et des deux solutions solides au voisinage de chacun des corps purs *A* et *B* (en bleu-vert). Nous appelons α la solution solide riche en *A*, et β celle riche en *B*. Lorsque la température augmente, la courbe représentative du liquide n'est pas modifiée, alors que les deux courbes représentant les solutions solides se déplacent vers le haut.

On a tracé sur cette figure l'équilibre entre les deux solutions solides et le liquide : il s'agit d'un *eutectique*, qui ne peut exister qu'à une seule température.

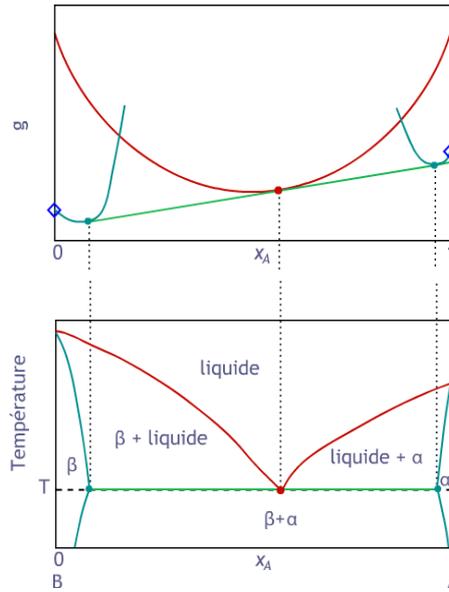


Diagramme de phases avec eutectique

Ce comportement est très fréquent en métallurgie (par exemple le diagramme étain-plomb) .

D'une façon générale, lorsqu'un solide de composition définie peut dissoudre des quantités limitées d'autres espèces solides, on retrouve les mêmes formes de diagrammes que celles vues jusqu'à présent (eutectique, fusion congruente ou incongruente), mais la portion de droite verticale qui représente le solide considéré est simplement remplacée par un domaine plus ou moins large de composition (qui correspond à la solution solide).

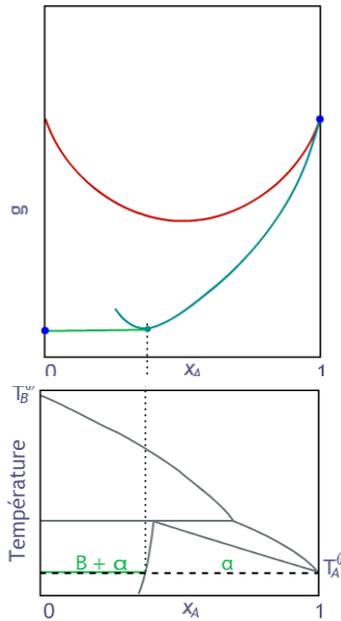
● **Solides à miscibilité partielle : péritectique**

Une autre situation est possible si au moins l'un des corps purs solides peut dissoudre des quantités assez importantes de l'autre, et que la solution solide ainsi obtenue est nettement plus stable que les deux solides séparés.

Considérons ainsi deux solides *A* et *B*, *A* étant le plus fusible ($T_A^{(f)} < T_B^{(f)}$), et supposons que *A* donne lieu à une solution solide en dissolvant *B*, que nous appellerons α .

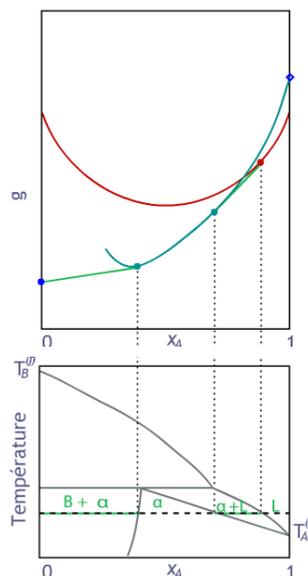
On peut alors avoir la situation décrite par les figures ci-dessous, où la courbe rouge représente l'enthalpie libre du liquide (courbe fixe lorsqu'on fait varier la température) et la courbe bleu-vert représente l'enthalpie libre de la solution solide (de *B* dans *A*). Cette courbe se translate vers le haut lorsque la température croît.

Jusqu'à la température de fusion de A , on ne peut avoir que coexistence de B et de α , ou la solution solide α homogène (graphique construit à la température $T_A^{(f)}$) :



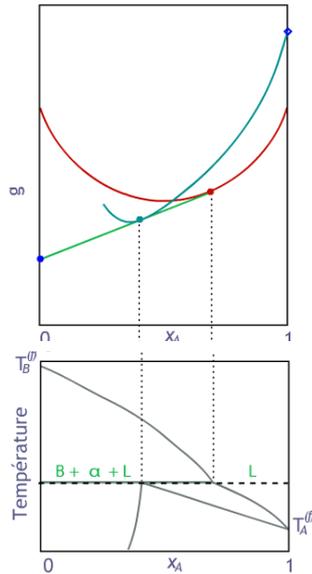
Construction d'un diagramme d'équilibre avec péritectique (1)

À température légèrement supérieure à la température de fusion de A , on peut avoir, selon la composition globale du mélange, soit coexistence de B pur et de solution solide, soit la solution solide homogène, soit la solution solide en équilibre avec du liquide, soit du liquide homogène. Il est à noter que même si la température de fusion de A est dépassée, la solution de B dans A peut rester solide (la présence de B rend ici la solution solide "plus stable") :



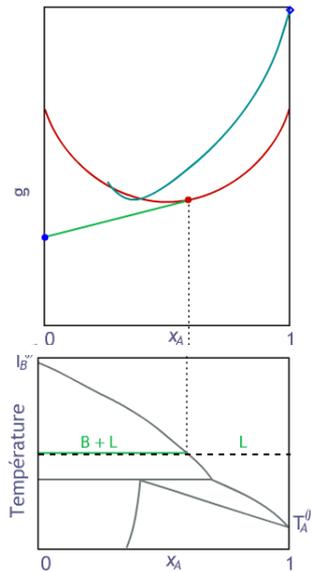
Construction d'un diagramme d'équilibre avec péritectique (2)

On atteint une température à laquelle la tangente commune aux courbes d'enthalpie libre du liquide et de la solution solide passe par le point représentatif du solide B . On peut alors avoir, selon la composition globale, un équilibre à trois phases (B solide, solution α , liquide) ou alors un liquide homogène :



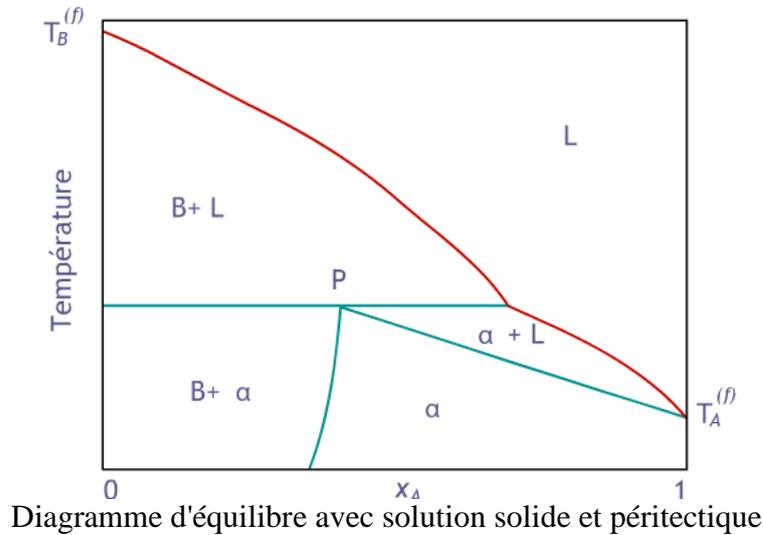
Construction d'un diagramme d'équilibre avec péritectique (3)

À une température supérieure à cette température de coexistence des trois phases, la solution solide disparaît et on n'a plus, selon la composition globale, que la possibilité d'un équilibre entre le solide B et le liquide, ou d'un liquide homogène.



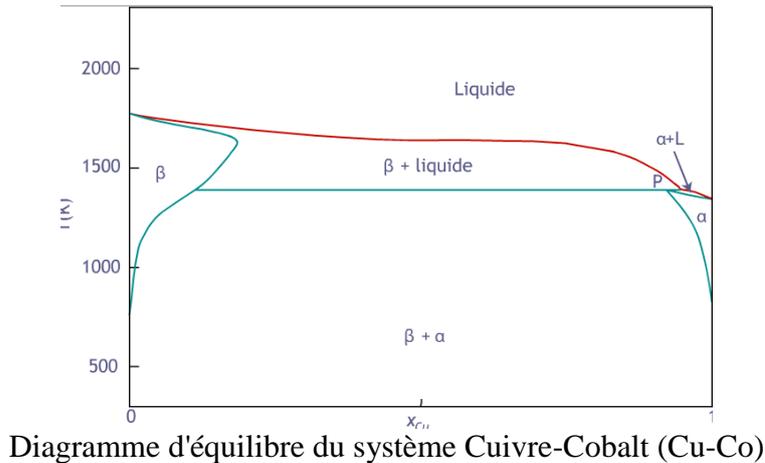
Construction d'un diagramme d'équilibre avec péritectique (4)

Le diagramme obtenu est le suivant :



Si l'on part de la solution solide au point P du diagramme, et que l'on augmente légèrement sa température, la phase solide α est remplacée par une autre phase solide (B) et du liquide : on retrouve la définition du péritectique, que nous avons déjà vue dans une autre situation (lorsqu'il y a un composé défini), la solution solide jouant ici un rôle assez analogue à celle du composé défini.

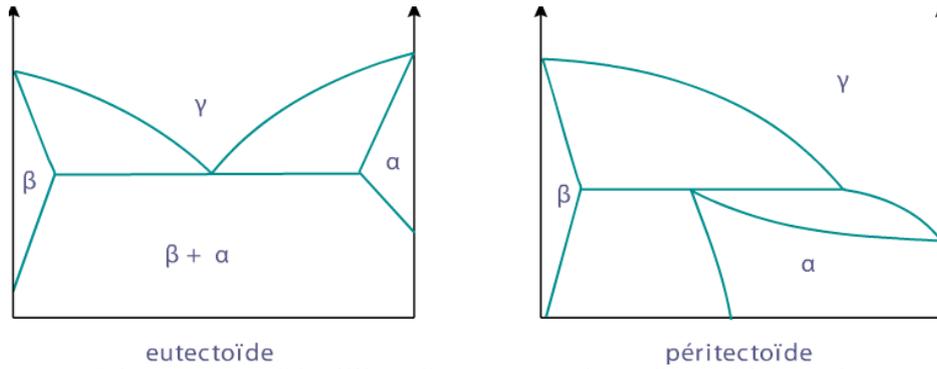
Un exemple est donné par le diagramme Cuivre-Cobalt ($\text{Cu}-\text{Co}$). On note que dans ce diagramme, il existe aussi une solution solide β (Cuivre dans Cobalt) :



● Eutectoïde, péritectoïde

On peut ainsi observer des situations où deux solides (ou solutions solides) sont en équilibre avec une solution solide de composition intermédiaire, les modes de cristallisation de ces trois solides étant différents. On a alors l'analogie d'un *eutectique* (où le solide intermédiaire tient le rôle de la solution liquide), et on parle d'eutectoïde.

Il est aussi possible qu'un solide se décompose à une certaine température en un autre solide et une solution solide. On a ici l'analogie du *péritectique*, où la solution solide joue le rôle du liquide : on parle de péritectoïde.



Diagrammes d'équilibre d'un eutectoïde et d'un péritectoïde

On note

- les **eutectiques** : un eutectique fond à température constante, il se comporte comme un corps pur ;
- les **eutectoïdes** : les eutectoïdes subissent une transformation de phase solide-solide à température constante ; la seule différence avec les eutectiques est que la phase au-delà de la température limite n'est pas liquide ;
- les **péritectiques** : il y a une transformation *solide A* → *solide B* + *liquide* à température constante ;
- les **péritectoïdes** : il y a une transformation *solide A* → *solide B* + *solide C* à température constante.

Les diagrammes réels peuvent avoir des formes beaucoup plus complexes, liées surtout à la multiplicité de composés définis intermédiaires, à des formes de cristallisation différentes pour un même constituant en fonction de la température (variétés allotropiques) et à l'existence de multiples solutions solides.

➤ **Exemple:** Le diagramme Lithium - Aluminium est donné ci-dessous.

Il y a deux domaines de solutions solides : l'un au voisinage de l'aluminium pur (solution solide de **Li** dans **Al**), l'autre autour du composé défini **LiAl** de *fraction molaire* 0,5 : il s'agit d'une solution solide d'aluminium ou de lithium dans **LiAl**.

- M = *eutectique* ;
- N = *fusion congruente* du composé défini **LiAl** ;
- Q = *fusion incongruente* du composé défini **Li₃Al₂**(*péritectique*) ;
- R = *fusion incongruente* du composé défini **Li₉Al₄**(*péritectique*).

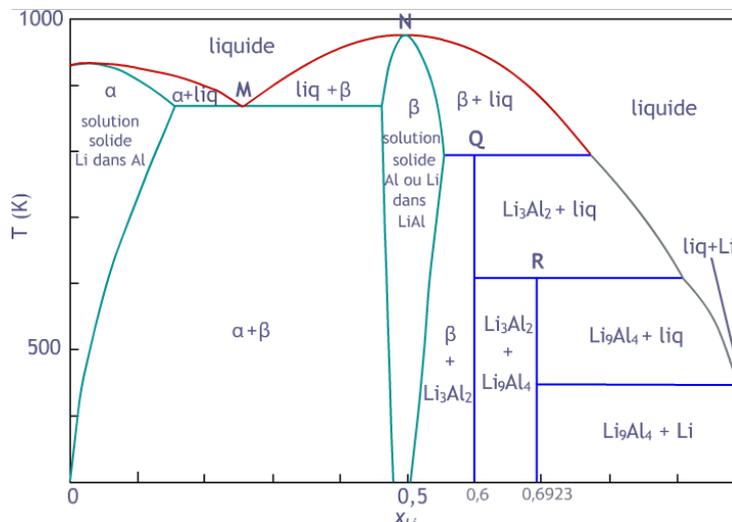


Diagramme d'équilibre du système Lithium - Aluminium

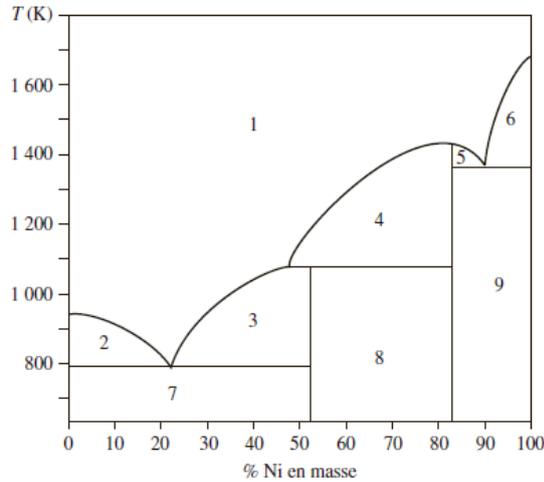
□ Exercice d'application

Le diagramme de phases du système Mg-Ni ($P = 1 \text{ bar}$) est donné ci-dessous. En abscisse, est porté le titre en masse de Ni, exprimé en % de Ni. Il présente deux eutectiques E_1 (%Ni = 24; $T_{E1} = 783 \text{ K}$) et E_2 (%Ni = 90; $T_{E2} = 1\,368 \text{ K}$). On admettra qu'il n'existe pas de solubilité mutuelle en phase solide. On donne les températures de fusion suivantes : $T_{\text{fus}}(\text{Mg}) = 923 \text{ K}$; $T_{\text{fus}}(\text{Ni}) = 1\,726 \text{ K}$; $T_{\text{fus}}(\text{Ni}_2\text{Mg}) = 1\,418 \text{ K}$.

Le composé NiMg_2 se décompose à $1\,033 \text{ K}$ pour donner le composé Ni_2Mg et un liquide dont le pourcentage en masse de Ni est 48 %.

a. Compléter le diagramme dans les domaines (1,5,6,9) en précisant la nature des phases mises en présence ainsi que la variance du système.

b. Donner l'allure de la courbe de refroidissement isobare de l'alliage liquide de titre % Ni = 60 dans l'intervalle $1\,700 \text{ K} - 700 \text{ K}$.

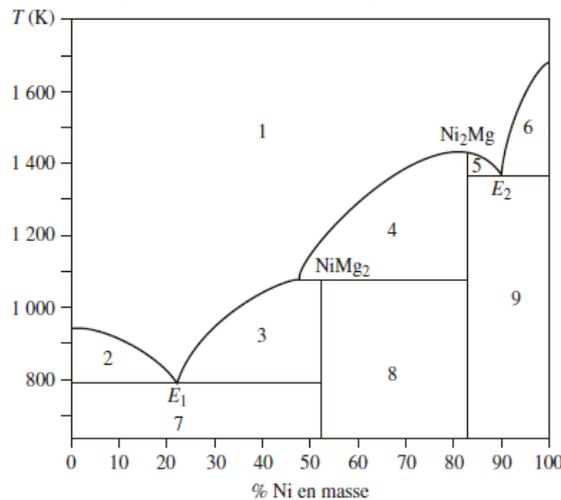


Solution

a. L'énoncé nous donne les coordonnées des deux points eutectiques E_1 et E_2 , ainsi que l'existence de deux composés définis. Les indications fournies permettent de placer ces deux composés sur le diagramme :

- Ni_2Mg : la température de fusion est de $1\,418 \text{ K}$;
- NiMg_2 : se décompose à $1\,033 \text{ K}$ pour donner Ni_2Mg et un liquide contenant 48 % de Ni en masse.

Nous pouvons donc compléter le diagramme suivant en portant toutes ces indications:



Nous pouvons donc donner la nature des phases dans les domaines demandés :

- Domaine 1 : liquide ;
- Domaine 5 : liquide + composé défini Ni_2Mg solide ;
- Domaine 6 : liquide + Ni solide ;
- Domaine 9 : composé défini Ni_2Mg solide + Ni solide.

Nous pouvons maintenant exprimer la variance réduite V' dans chacun de ces domaines, puisque nous pouvons considérer que l'influence de la pression sur une phase condensée est négligeable.

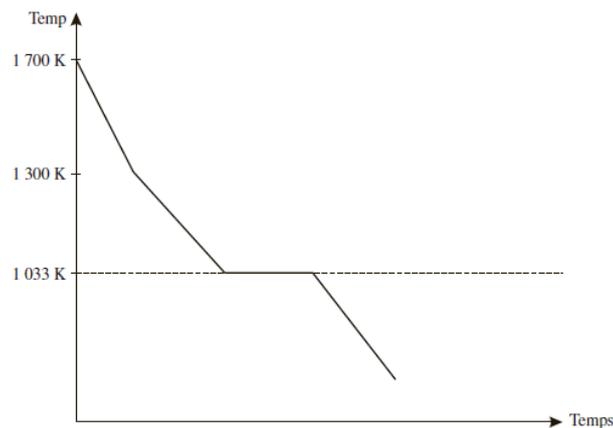
Cette variance réduite V' vaut donc $V' = C + 1 - \varphi$.

- Domaine 1 : $V' = 2 + 1 - 1 = 2$;
- Domaine 5 et 6 : $V' = 2 + 1 - 2 = 1$;
- Domaine 9 : $V' = 2 + 1 - 2 = 1$.

b. Le liquide se refroidit de 1700 K à environ 1300 K. À cette température, le solide Ni_2Mg cristallise ce qui entraîne un refroidissement plus lent, et donc un changement de pente. Deux phases coexistent alors, une phase liquide et le composé défini solide Ni_2Mg .

À partir de 1033 K, le composé défini NiMg_2 apparaît. En ce point coexistent alors trois phases : liquide, et les deux composés définis solides Ni_2Mg et NiMg_2 .

La variance réduite vaudra zéro, et on observera un palier pendant lequel le liquide disparaît au profit des deux composés définis solides. En deçà de 1033 K, les deux composés définis solides se refroidissent.

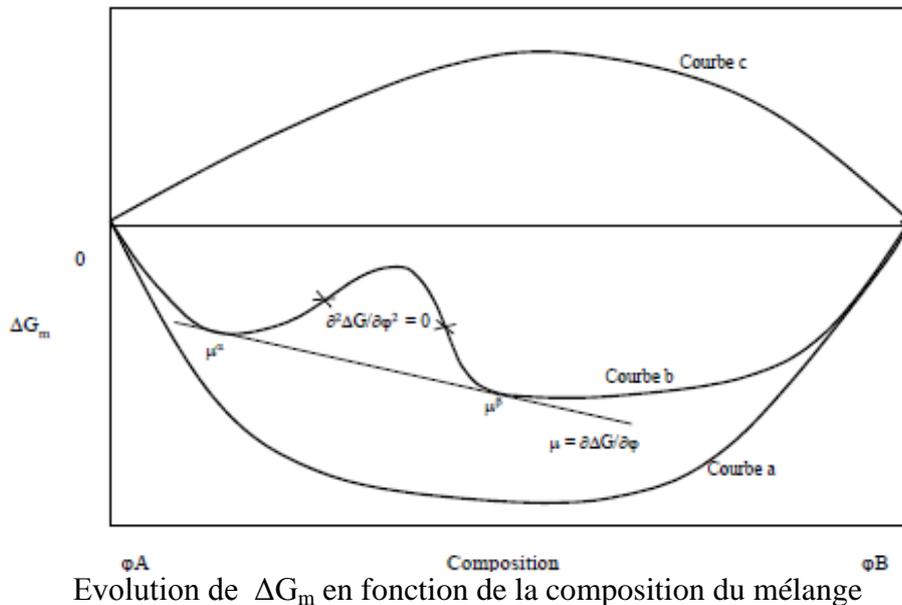


VI.3. Thermodynamiques des mélanges des polymères

La détermination des propriétés thermodynamiques tels que le diagramme de phase de Flory-Huggins et le paramètre d'interaction χ_{12} est difficile. Les difficultés proviennent de la viscosité élevée d'espèces macromoléculaires, de diffusion ainsi lente vers l'équilibre, de la production de chaleur lors du mélange et des dangers de dégradation. Le but de cette partie est de décrire la façon à mesurer, interpréter et de prévoir les propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères.

Pour la modélisation des diagrammes de phases, il est nécessaire de connaître l'évolution du ΔG_m . La relation qui régit les mélanges de polymères constitués d'éléments dissemblables 1 et 2 est: $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$
 ΔG_m est l'énergie libre de mélange, ΔH_m est l'enthalpie de mélange (chaleur de mélange) et ΔS_m est l'entropie de mélange.

De manière générale la miscibilité d'un mélange peut être analysée à partir de l'allure de la courbe ΔG_m en fonction de la composition du mélange à une température fixée.



Sur ce type de représentation trois cas se présentent:

- La miscibilité se produit pour $\Delta G < 0$ qui est une condition nécessaire (ligne a), mais pas suffisante, mathématiquement, il n'y a aucun point d'inflexion, pour cela, l'expression suivante doit être également satisfaite: $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_1^2}\right)_{T,P} > 0$.
- Les valeurs négatives (même si $\Delta G < 0$) peuvent donner une zone du diagramme de phase où le mélange se sépare en une phase riche en composant 1 et une phase riche en composant 2 (partiellement miscible, la courbe b). Présence d'une tangente commune en deux points et par deux points d'inflexion correspondent aux valeurs dont la dérivé seconde tend vers zéro: $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_1^2}\right)_{T,P} = 0$
- Pour les matériaux à faible poids moléculaire, l'augmentation de la température conduit généralement à accroître la miscibilité.
- Le cas inverse (immiscibilité totale) correspond à la trajectoire c dont toute les valeurs de ΔG_m sont positives.

Le terme $T\Delta S_m$ augmente, donnant ainsi une impulsion ΔG_m à des valeurs plus négatives. Pour les moléculaires de poids moléculaires plus élevées, le terme $T\Delta S_m$ est petit et d'autres facteurs peuvent dominer et conduire au comportement inverse, à savoir, la miscibilité diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, les mélanges liquide-liquide et polymère-solvant (qui sont à la limite de miscibilité) montrent habituellement une température critique haute.

L'entropie de mélange de deux polymères est d'autant plus faible que leur masse est grande (ΔS petit). De plus, pour les systèmes où les interactions de Van der Waals dominent, l'attraction entre deux entités identiques (AA) est plus grande qu'entre deux entités dissemblables A et B. L'énergie d'interaction est alors défavorable au mélange ($\Delta H > 0$). Ainsi, les mélanges de polymères de grande masse vont donner lieu à une macroséparation de phase. Ces systèmes présentent un comportement en température de type UCST (Upper Critical Solution Temperature) : la miscibilité du système augmente avec la température traduisant l'augmentation de la contribution entropique.

En pratique, la UCST est rarement observée car elle intervient à très haute température, sauf pour les systèmes de bas poids moléculaire. Ce type de système est caractéristique de la majorité des mélanges de polymères.

Cependant, si des interactions spécifiques entre polymères existent, le terme enthalpique de mélange peut devenir favorable ($\Delta H < 0$) et des systèmes miscibles sont obtenus. Ces mélanges polymère / polymère sont miscibles dans certaines gammes de composition et de température même pour des hauts poids moléculaires. Pour ces systèmes, le comportement en température généralement observé est un comportement de type LCST (Lower Critical Solution Temperature). Dans ce cas, la miscibilité du mélange diminue lorsque la température augmente, traduisant la diminution d'efficacité des interactions spécifiques.

La décomposition spinodale est un processus par lequel un mélange de deux constituants ou plus peut se séparer en régions distinctes avec des concentrations des matériaux différentes. Ce processus diffère de la nucléation en ce que la séparation de phase due à la décomposition spinodale se produit à travers tout le matériau, et non uniquement au niveau de sites de nucléation.

La décomposition binodale est caractérisée par la courbe binodale qui est connue comme la courbe de coexistence indiquant l'état au cours de laquelle deux phases distinctes peuvent coexister.

En général, la binodale est définie par la condition à laquelle le potentiel chimique de tous les composants de la solution a la même valeur dans toutes les phases. L'extremum de la température dans la courbe binodale coïncide avec la courbe spinodale, c'est le point critique. La courbe spinodale est déterminée par la relation: $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2}\right)_{T,P} = 0$

La courbe binodale est liée à la limite d'équilibre des phases entre la phase unique et la région où les phases se sont séparées. Dans un système binaire, cela est lié à l'égalité dans les deux phases du potentiel chimique d'un composant individuel, ce qui est exprimé par les relations suivantes :

$$\Delta\mu_1^A = \Delta\mu_1^B$$

$$\Delta\mu_2^A = \Delta\mu_2^B$$

Où 1, 2 représente les deux polymères et A, B, les deux phases.

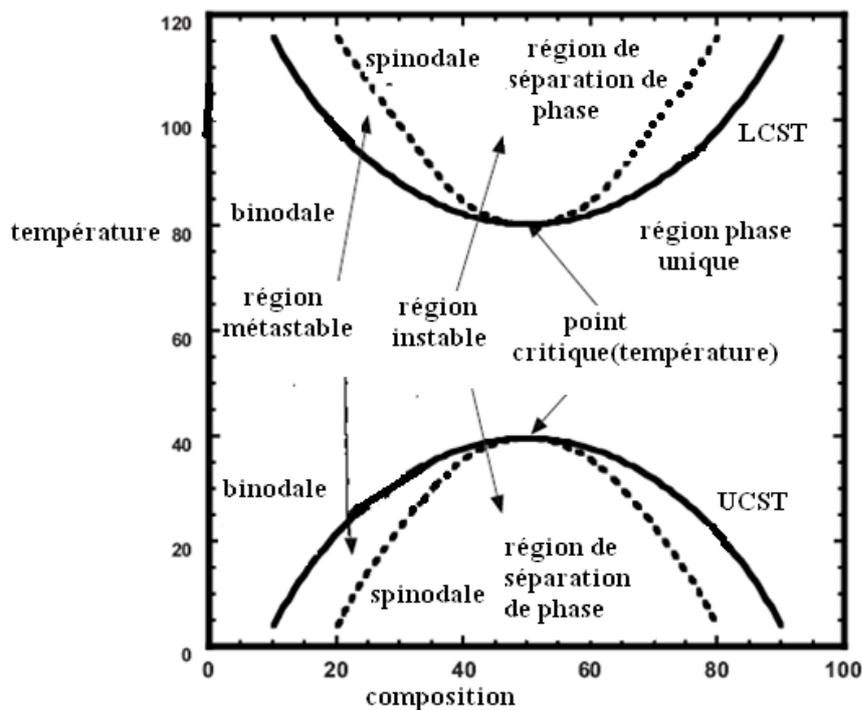


Diagramme de phase du comportement LCST et UCST pour les mélanges de deux polymères.

➤ **Exemple:**

L'exemple le plus célèbre de ce type de système est le Noryl, mélange commercial de polystyrène (PS) et de polyphénylèneoxyde (PPO). Les interactions spécifiques mises en jeu pour ces systèmes ne sont pas nécessairement des interactions fortes. Une seule phase optiquement clairs est obtenue après mélange.

La miscibilité thermodynamique entre les composants détermine la morphologie des matériaux et donc les propriétés des matériaux.

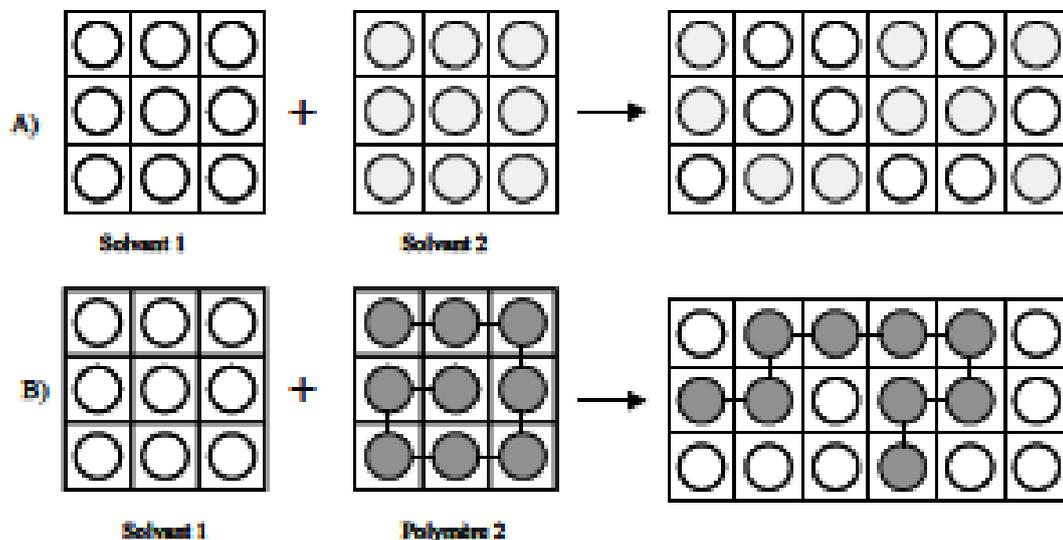
Toutes fois, attention, la diffusion des molécules est faible et donc l'équilibre thermodynamique est rarement obtenu lors de la mise en œuvre et les morphologies sont instables.

De plus la plupart des polymères sont immiscibles, rarement on se sert des diagrammes de phase.

Afin d'expliquer les comportements observés pour les mélanges, différents modèles ont été développés. Nous présenterons succinctement le modèle développé par Flory et Huggins qui permet de rendre compte de cette incompatibilité.

□ **La théorie du Flory Huggins**

Les mélanges polymères / solvant présentent de comportements thermodynamiques différents de ceux à base de composants de faible masse molaire. La pression de vapeur du solvant (du mélange polymères / solvant) est généralement très inférieures à celle produite par le ΔG_m . Ceci peut s'expliquer par la distribution des composants dans le réseau du mélange.



Possibles distributions d'une: A) solution solvant /solvant et B) solution solvant /polymères

La théorie la plus pertinente pour la modélisation de l'énergie libre des mélanges binaires de polymères est la théorie de Flory-Huggins. Cette théorie est obtenue indépendamment par Flory et Huggins et se présente sous la forme :

$$\Delta G_m = RTV \left[\frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{V_1} + \frac{\varphi_2 \ln \varphi_2}{V_2} \right] + \varphi_1 \varphi_2 \chi_{12} RTV/V_r$$

Où V est volume total, R: la constante des gaz, T: la température, φ_i : la fraction volumique du composant i, v_i : le volume molaire du la ième chaîne polymère, v_r : le volume molaire moléculaire d'un segment spécifique, et χ_{12} , le paramètre d'interaction du Flory-Huggins.

Les parties entropique et enthalpique satisfaisant à : $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

$$\text{Sont : } -T\Delta S_m = RTV \left[\frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{V_1} + \frac{\varphi_2 \ln \varphi_2}{V_2} \right]$$

$$\Delta H_m = \frac{\varphi_1 \varphi_2 \chi_{12} RTV}{V_r} = \varphi_1 \varphi_2 B_{12} V$$

$$\text{Avec : } B_{12} = \frac{\chi_{12} RT}{V_r}$$

Comme $V_i = M_i/\rho_i$, l'expression suivante est aussi couramment utilisée:

$$\Delta G_m = RTV \left[\frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{M_1} + \frac{\varphi_2 \ln \varphi_2}{M_2} \right] + \varphi_1 \varphi_2 B_{12} V$$

Où M_i et ρ_i sont le poids moléculaire et la densité du composant i . En divisant par le volume et en assumant $\rho_1 = \rho_2 = \rho$, l'équation précédente donne l'expression suivante :

$$\Delta G_m/V = \rho RT \left[\frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{M_1} + \frac{\varphi_2 \ln \varphi_2}{M_2} \right] + \varphi_1 \varphi_2 B_{12}$$

Pour que la condition spinodale soit satisfaite, la seconde dérivée devient:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T,P} = RTV \left[\frac{\rho_1}{\varphi_1 M_1} + \frac{\rho_2}{\varphi_2 M_2} \right] - 2B_{12} V = 0 .$$

Les valeurs du paramètre d'interaction χ_{12} présentent des valeurs croissantes (négatif à positif) avec l'augmentation de la température. La dépendance de la température de χ_{12} est souvent exprimée par:

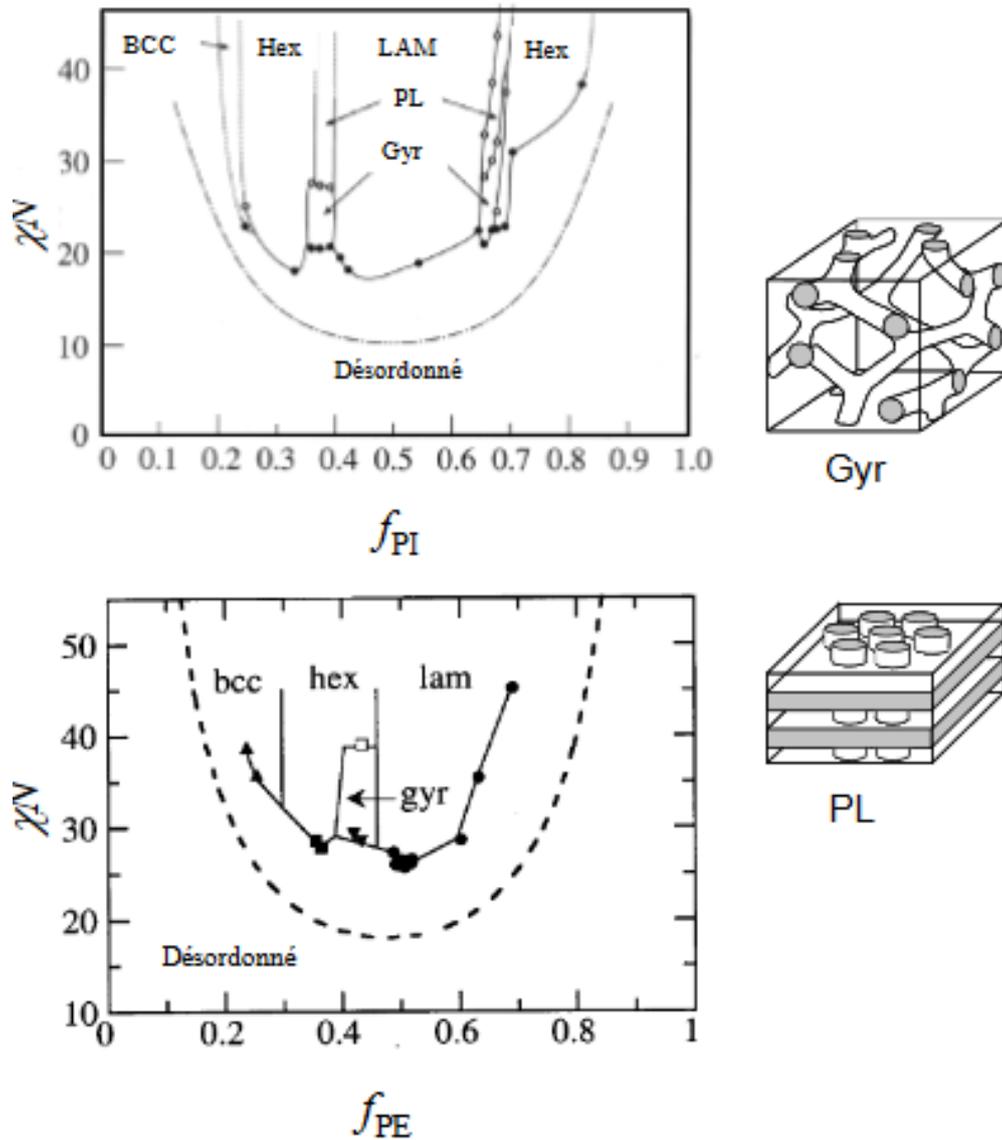
$$\chi_{12} = A + \frac{B}{T}$$

Avec A et B , des constantes dépendant de la nature des composants.

- **Exemple:** Les diagrammes de phase obtenus expérimentalement pour des poly(styrène-*b*-isoprène) (PS-PI) et poly(éthylène-*b*-butadiène) (PE-PB).

Les principales tendances prédites théoriquement sont bien observées expérimentalement. Nous notons l'existence de deux phases, la phase gyroïde et la phase lamellaire perforée. La phase gyroïde est une phase bicontinue de symétrie cubique (groupe d'espace Ia3d) constituée de canaux arrangés en tripodes.

Elle occupe une région restreinte du diagramme de phase entre les domaines de la phase lamellaire et de la phase hexagonale. La phase lamellaire perforée peut se représenter comme une phase lamellaire percée de cylindres disposés en symétrie hexagonale. L'existence de la phase lamellaire perforée a suscité de nombreuses discussions, la conclusion actuelle étant de considérer qu'il s'agit d'une phase métastable.



Diagrammes de phase expérimentaux de copolymères. En haut, diagramme de phase de copolymères poly(styrène-b-isoprène). En bas, diagramme de phase de copolymères poly(éthylène-b-butadiène). La phase gyroïde et la phase lamellaire perforée sont représentées à droite.

Chapitre VII

Les diagrammes de phases ternaires

Chapitre VII: Les diagrammes de phases ternaires

VII.1. Diagrammes de phases ternaires

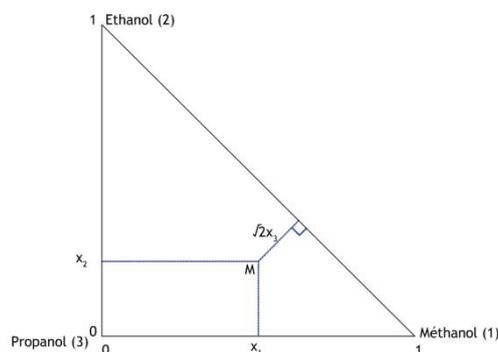
Les équilibres liquide-vapeur de ce mélange sont décrits par la température T , la pression P , la composition de la phase liquide (x_1, x_2, x_3) et la composition de la phase vapeur (y_1, y_2, y_3) . Notons tout de suite que la composition de la phase liquide n'est en réalité décrite que par deux variables indépendantes, par exemple x_1, x_2 puisque $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Il en va de même pour la phase vapeur.

Une coupe à pression constante, telle qu'ainsi décrite, du diagramme de phase isotherme d'un mélange aura la forme d'un triangle rectangle : diagramme à deux axes orthonormés en x_1 et x_2 , variant de 0 à 1, et limité par la droite (hypothénuse) $x_1 + x_2 = 1$: au delà de cette droite, la fraction molaire x_3 serait négative.

Chacun des points de ce domaine correspond à une composition, et chaque sommet à un corps pur. Les fractions molaires x_1 et x_2 se lisent directement par projection sur les axes. On a une lecture de la fraction molaire x_3 en abaissant, depuis le point représentatif du mélange, la hauteur MH sur l'hypothénuse : on montre facilement que $MH = \sqrt{2}x_3$.

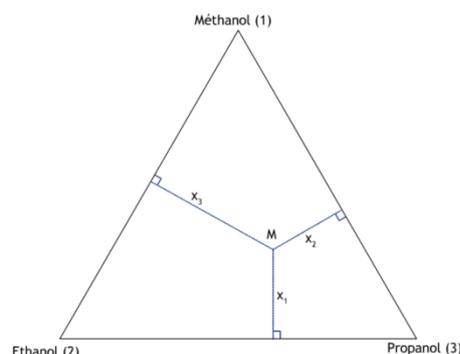
➤ **Exemple d'un mélange idéal**

Considérons, pour commencer le mélange méthanol (1) - éthanol (2) - propanol (3) : ce mélange, formé de trois alcools, se comporte à peu près comme un mélange idéal.



Représentation des compositions d'un mélange ternaire dans un triangle rectangle

On préfère souvent utiliser un triangle équilatéral, c'est à dire partir d'axes faisant un angle de $\pi/3$ entre eux. On norme à l'unité la hauteur de ce triangle. Un mélange est représenté par un point à l'intérieur du triangle, et la fraction molaire d'un constituant est donnée par la hauteur abaissée depuis ce point sur le côté du triangle opposé au sommet correspondant au constituant concerné.



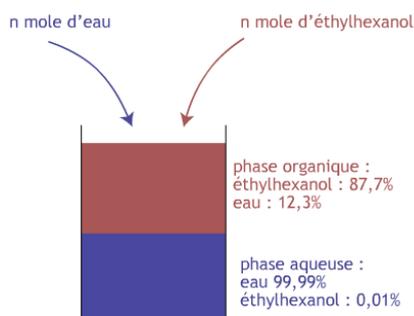
Représentation des compositions d'un mélange ternaire dans un triangle équilatéral

VII.2. Un exemple de diagramme de phases

Le phénomène d'immiscibilité partielle apparaît en particulier entre l'eau et les alcools à chaîne plus longue que le butanol. C'est ainsi que l'eau et le 2-éthylhexanol présentent une faible solubilité mutuelle : si nous réalisons à une température de 25°C un mélange équimolaire de ces deux corps, il va se séparer en deux phases:

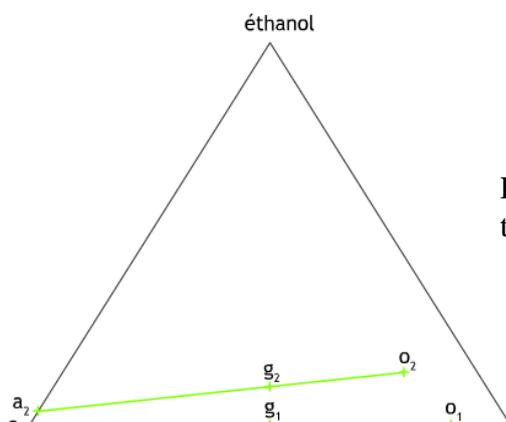
- ❑ l'une, riche en eau (phase aqueuse), et qui ne contient que des traces éthylhexanol (de l'ordre de 10^{-4} en fraction molaire).
- ❑ l'autre, riche en éthylhexanol (phase organique) où la fraction molaire d'éthylhexanol est de 0,877 et celle d'eau 0,123.

L'eau ayant une masse volumique plus importante que l'éthylhexanol, on retrouvera la phase aqueuse au fond du récipient (phase lourde), alors que la phase organique surnagera (phase légère).



Équilibre liquide-liquide du binaire eau-éthylhexanol à 25°C : compositions en fractions molaires.

Nous pouvons rajouter à un mélange d'eau et d'éthylhexanol de l'éthanol, qui a la propriété d'être miscible avec chacun des deux autres constituants isolés. Nous obtenons alors un mélange ternaire, et la représentation du diagramme de phases doit se faire sur un diagramme triangulaire.



Représentation d'équilibres liquide-liquide ternaires : éthanol-eau-éthylhexanol

Sur le diagramme ternaire, le mélange initial (eau et éthylhexanol) est représenté par le point g_1 , les deux phases à l'équilibre par les points a_1 (phase aqueuse) et o_1 (phase organique). Comme il n'y a pas d'éthanol, ces trois points se trouvent sur le côté eau-éthylhexanol du triangle.

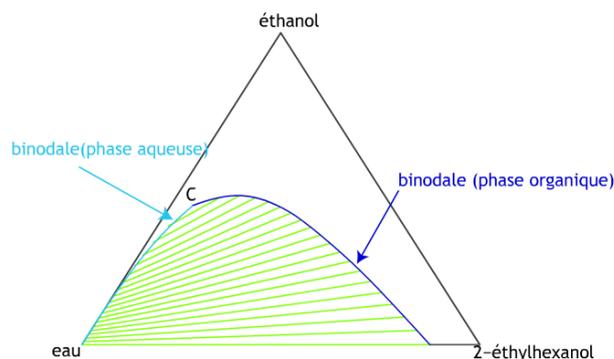
Rajoutons à ce mélange une petite quantité d'éthanol : l'éthanol, qui est soluble avec chacun des deux constituants, ne va pas créer une phase supplémentaire, mais va se répartir entre les phases existantes. Le mélange global sera représenté par un point g_2 , qui se trouve sur la droite reliant le point g_1 au sommet éthanol, et les phases aqueuse et organique à l'équilibre par deux points a_2 et o_2 , tels que a_2 , g_2 et o_2 sont alignés.

- ❑ **Application:** On part d'un mélange équimolaire d'eau et d'éthylhexanol (point g_1) auquel on rajoute un peu d'éthanol (point g_2)? Pour quelle phase l'éthanol a-t-il le plus d'affinité ?

Il suffit de déterminer dans quelle phase la concentration d'éthanol sera la plus grande. Comme le montre l'inclinaison de la droite $a_2 - o_2$, c'est la phase organique qui est la plus riche en éthanol. On peut dire que l'éthanol a plus d'affinité pour la phase organique (ou pour son constituant majoritaire, l'éthylhexanol) que pour la phase aqueuse (ou son constituant majoritaire, l'eau)

Le diagramme de phases complet s'obtient en essayant des compositions globales de mélange parcourant l'ensemble du triangle des compositions ; pour chaque mélange réalisé, on détermine par analyse la composition des phases à l'équilibre, et on la reporte sur le diagramme.

Diagramme de phase du ternaire éthanol-eau-éthylhexanol à 25°C.



Le diagramme ainsi obtenu fait apparaître un domaine diphasique, limité par les lieux des phases à l'équilibre (courbes binodales) ; à l'intérieur de ce domaine diphasique, on trace des segments de droite reliant les compositions à l'équilibre, qui sont aussi appelées conodales.

En présentant la construction du diagramme, nous avons aussi placé les points représentatifs de la composition globale de chaque mélange (g_1, g_2). Dans la pratique, on ne les place pas : en effet, tous les points de composition globale placés sur une même conodale font apparaître les mêmes compositions de phases à l'équilibre (mais les deux phases seront dans des proportions différentes). L'information thermodynamique pertinente est donc uniquement celle sur la composition des phases à l'équilibre.

✓ **Analyse de variance**

Un calcul de variance sur les situations où coexistent deux phases donne :

$$v = c + 2 - \varphi = 3 + 2 - 2 = 3$$

mais la température et la pression étant déjà imposées, il ne reste qu'un degré de liberté pour choisir les compositions des phases à l'équilibre. Cela signifie que la connaissance d'une fraction molaire (sur trois) dans l'une des phases fixe de façon univoque l'état d'équilibre du système.

Il découle de cela que le lieu des points représentatifs de chaque phase à l'équilibre est une courbe : il s'agit des deux binodales (pour la phase aqueuse et la phase organique).

De plus, si la composition globale d'un système est connue, il ne peut avoir qu'un état d'équilibre unique à température et pression fixées. Cela signifie que deux conodales ne peuvent pas se croiser (sinon leur intersection correspondrait à deux équilibres possibles pour le même système).

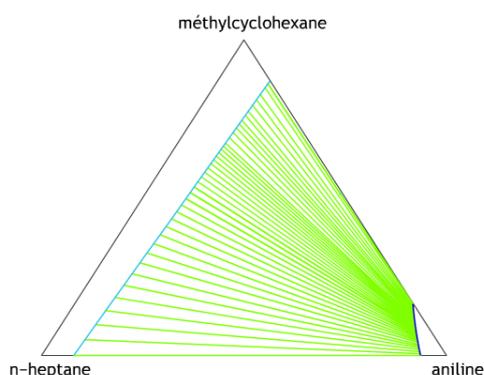
VII.3. Diagramme à point critique

Le système éthanol-eau-éthylhexanol présente un domaine diphasique "fermé" : en effet, seul le binaire eau-éthylhexanol présente une immiscibilité liquide-liquide, donc le domaine diphasique n'atteint pas les côtés eau-éthanol ou éthanol-éthylhexanol du triangle.

Dans les situations où il y a un équilibre liquide-liquide, l'une des phases est riche en eau, l'autre riche en éthylhexanol. On voit que lorsque la teneur en éthanol augmente, les conodales deviennent de plus en plus courtes : la phase riche en eau et la phase riche en butanol se rapprochent, jusqu'à aboutir à une conodale réduite à un point, qui est un point critique (au même titre que les points critiques apparaissant dans les équilibres liquide-vapeur). Ce point est marqué C dans le diagramme. On parle souvent pour ce point de point de plissement (ou "plait point"). Le point critique est aussi le point de jonction des deux binodales.

VII.4. Diagrammes ouverts

Considérons maintenant un système ternaire dont deux binaires présentent une immiscibilité. Dans ce cas, le domaine diphasique va généralement s'étendre entre les deux côtés de triangle présentant une immiscibilité, et on aura une zone diphasique "ouverte" (sans point critique). C'est par exemple le cas du ternaire méthylcyclohexane - n-heptane - aniline, où l'aniline est partiellement immiscible avec le méthylcyclohexane et le n-heptane, qui sont par contre totalement miscibles entre eux.



Équilibres liquide-liquide du ternaire méthylcyclohexane - n-heptane - aniline.

VII.5. Équilibres à trois phases

Un mélange ternaire peut donner lieu à un équilibre de trois phases liquides. Dans ce cas, la variance, à température (et pression) fixées est nulle : cela signifie que les compositions des trois phases à l'équilibre sont strictement déterminées à chaque température. Sur nos diagrammes isothermes, l'équilibre à trois phases est représenté par un triangle, dont les sommets correspondent aux phases à l'équilibre. Toute composition globale dont le point représentatif se situe à l'intérieur du triangle conduira à une démixtion en trois phases liquides.

Nous présentons ci-dessous deux diagrammes : 2-butyloxyéthanol - eau - n-décane à 25°C et nitrométhane - éthylèneglycol - 1-dodécanol.

Dans le premier diagramme, seul un binaire (eau- n-décane) présente une immiscibilité liquide-liquide, et deux zones diphasiques fermées (avec un point critique) se développent sur deux faces du triangle à trois phases. Dans le second, les trois binaires présentent des immiscibilités, et les domaines diphasiques relient donc les côtés du diagramme aux faces du triangle triphasique.

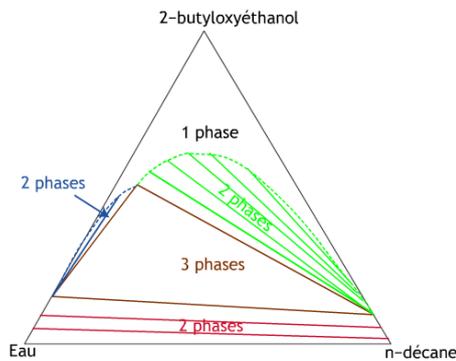


Diagramme 2-butyloxyéthanol - eau - n-décane à 25°C. Concentrations en fractions massiques.

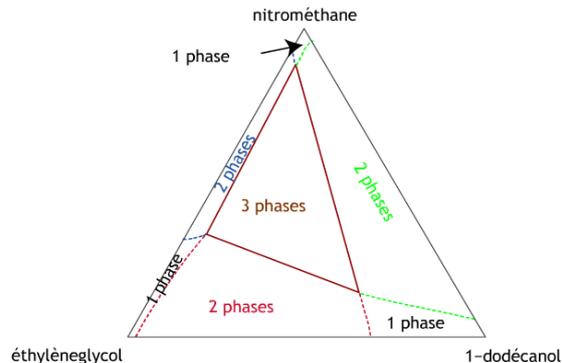


Diagramme nitrométhane - éthylèneglycol - 1-dodécanol à 22°C. Concentrations en fractions molaires.

VII.6. Extraction à un seul étage

Les équilibres liquide-liquide peuvent être mis à profit pour concevoir des opérations de séparation. Considérons un mélange de deux constituants A et B, qui forme une seule phase liquide ; on choisit un troisième corps, appelé solvant S qui a la propriété d'être totalement soluble avec A, mais fortement insoluble avec B.

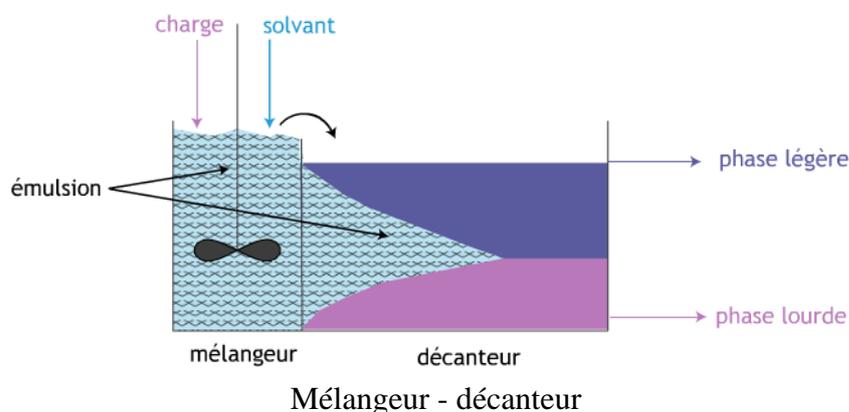
Si on rajoute à un mélange A-B du solvant en quantité suffisante, nous pouvons faire apparaître deux phases :

- ✓ une phase formée principalement par le solvant et le constituant A : on peut dire que le solvant a extrait le constituant A du mélange initial, et on appelle cette phase l'**extrait**.
- ✓ une phase qui contient essentiellement du constituant B, qu'on appelle le **raffinat**.

La mise en œuvre pratique d'une extraction liquide-liquide est sensiblement plus complexe que celle de son homologue en matière d'équilibres liquide-vapeur, le flash liquide vapeur, à cause de la faible différence de densité des phases qui rend leur séparation difficile.

1. On peut procéder de façon discontinue : dans ce cas, le mélange charge + solvant est d'abord agité de façon à former une émulsion qui présente suffisamment d'aire interfaciale pour permettre un bon échange de matière entre les phases et approcher l'équilibre thermodynamique. Il faut ensuite laisser décanter l'émulsion en deux phases distinctes qui peuvent être récupérées séparément. La décantation demande généralement beaucoup plus de temps que la mise à l'équilibre.
2. Pour un fonctionnement continu, la charge et le solvant sont alimentées dans un mélangeur agité qui forme l'émulsion. Cette émulsion se déverse dans un décanteur de grand volume, non agité, et dans lequel elle passe un temps de séjour suffisant pour

permettre une séparation des phases. D'une façon générale, le volume nécessaire pour le décanteur est largement supérieur au volume du mélangeur.

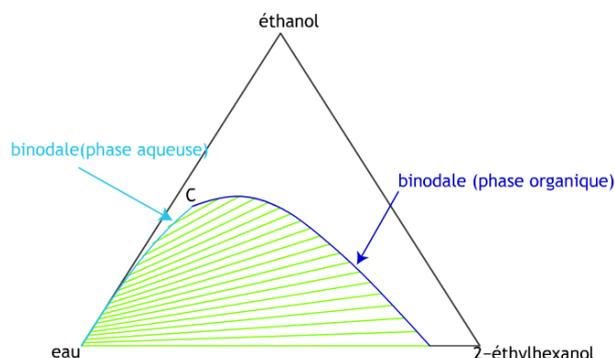


Il est préférable de ne pas produire une émulsion trop fine lors de l'étape de mélange, ce qui rendrait sa décantation extrêmement lente, et donc coûteuse (en temps pour un processus discontinu, en volume d'équipement et donc en investissement pour un processus continu).

VII.7. Étage d'extraction

À un mélange d'éthanol et d'eau titrant 40% d'éthanol en fraction molaire, on rajoute de l'éthylhexanol à raison d'une mole par mole de mélange initial (on dit que le taux de solvant est égal à 1).

Diagramme de phase du ternaire éthanol-eau-éthylhexanol à 25°C.



□ Exemple d'application

Pour qu'on puisse effectuer une séparation, il faut que la quantité de solvant rajoutée conduise le mélange global dans le domaine diphasique. Déterminez la composition des phases à l'équilibre, ainsi que la sélectivité de l'étage de séparation et le taux de récupération de l'éthanol dans l'extrait.

Estimez le taux minimum et le taux maximum de solvant pour pouvoir faire une séparation.

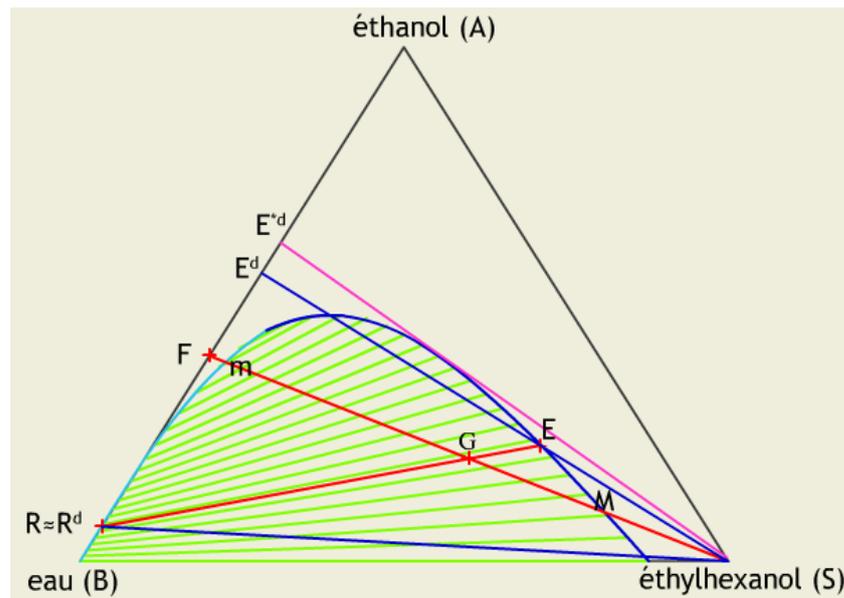
Solution

Il faut bien sûr utiliser le diagramme d'équilibre. Il faut commencer par placer le point représentatif du mélange global (mélange à séparer + solvant), déterminé comme le barycentre des points représentatifs de la charge et du solvant, affectés des nombres de moles correspondants.

Une fois placée la composition globale, on "interpole" une conodale pour déterminer les points représentatifs des phases à l'équilibre. On peut ensuite chercher la composition de ces phases une fois débarrassées du solvant. On rappelle que la sélectivité d'une séparation de deux constituants 1 et 2 entre deux phases (I) et (II) est :

$$\alpha_{12}^{(I)-(II)} = \frac{x_1^{(I)}/x_2^{(I)}}{x_1^{(II)}/x_2^{(II)}}$$

Pour déterminer un taux de récupération, il faut réaliser un bilan matière.



Détermination graphique d'un étage d'extraction liquide-liquide

□ Composition des phases à l'équilibre

Le point représentatif de la charge (F) se place sans difficulté sur le côté éthanol (A)-eau(B) du triangle ; il est tel que $BF=0,4 BA$.

Le point représentatif du mélange charge-solvant est le barycentre des points F et S affectés des quantités respectives de charge et de solvant. Ici, on travaille avec un taux de solvant égal à 1 (on introduit une mole de solvant par mole de charge), et le point G est donc simplement le milieu du segment SF.

Le point G se trouve bien dans le domaine diphasique, et le mélange charge-solvant se sépare en deux phases. Pour les déterminer, on "interpole" la conodale passant par G. Cela conduit au tracé des points E et R correspondant respectivement à l'extrait (phase riche en solvant, ici phase organique) et raffinat (ici, phase aqueuse).

On peut lire sur le diagramme les compositions de ces deux phases ; on trouve :

- ✓ pour l'extrait : $x_A^{(E)} = 0,226$, $x_B^{(E)} = 0,177$, $x_S^{(E)} = 0,597$
- ✓ pour le raffinat : $x_A^{(R)} = 0,068$, $x_B^{(R)} = 0,932$, $x_S^{(R)} = 4 \cdot 10^{-4}$

□ Calcul de la sélectivité

La détermination de ces compositions nous permet de calculer la sélectivité. Cependant, on "visualise" bien mieux la séparation entre l'eau et l'éthanol en considérant l'extrait et le raffinat débarrassés du solvant (nous parlerons de phases "désolvantées"). L'extrait étant un mélange de

l'extrait désolvanté" et de solvant, il est clair que le point représentatif de l'extrait désolvanté (E^d) se trouve à l'intersection de la droite SE (reliant le solvant et l'extrait) et du côté éthanol-eau (AB) du triangle.

On peut tracer de même le raffinat désolvanté (R^d) qui est dans la pratique indiscernable du raffinat R, celui-ci contenant très peu de solvant. Les positions des deux points E^d et R^d par rapport à la charge F permettent de visualiser l'étendue de la séparation au moyen d'un seul étage.

On lit assez aisément, sur le segment AB : $x_A^{(E^d)} = 0,561$ et $x_A^{(R^d)} = 0,068$

La sélectivité de la séparation s'exprime par :

$$\begin{aligned} \alpha_{A-B}^{(E-R)} &= \frac{x_A^{(E^d)} / x_A^{(R^d)}}{x_B^{(E^d)} / x_B^{(R^d)}} \\ &= \frac{0,561 / 0,068}{(1 - 0,561) / (1 - 0,068)} \\ &= 17,6 \end{aligned}$$

On obtient pour un seul étage une sélectivité assez élevée. Cela est dû au fait que le raffinat est fortement appauvri en éthanol ; par contre, l'extrait n'est pas fortement enrichi en éthanol par rapport à la charge (en d'autres termes, il contient encore beaucoup d'eau). L'extrait désolvanté le plus riche en éthanol que l'on puisse obtenir est obtenu en tirant, à partir du sommet solvant, une droite tangente à la binodale côté extrait : l'intersection avec le côté AB permet de construire le point E^{*d} , qui correspond à une fraction molaire maximale en éthanol dans l'extrait désolvanté : $x_A^{(E^{*d})} = 0,618$

On voit que les facteurs influant sur la sélectivité sont l'orientation des conodales (la sélectivité est 1 si le sommet solvant est dans le prolongement d'une conodale) et l'étendue de pénétration de la zone diphasique dans le diagramme.

□ Taux de récupération

Réalisons un bilan matière entre la charge d'une part, l'extrait et le raffinat désolvantés d'autre part. Si on appelle β_d le nombre de moles d'extrait désolvanté obtenu à partir d'une mole de charge, on a par bilan sur l'éthanol :

$$x_A^{(F)} = \beta_d x_A^{(E^d)} + (1 - \beta_d) x_A^{(R^d)}$$

ce qui permet de déterminer

$$\beta_d = \frac{x_A^{(F)} - x_A^{(R^d)}}{x_A^{(E^d)} - x_A^{(R^d)}} = 0,674$$

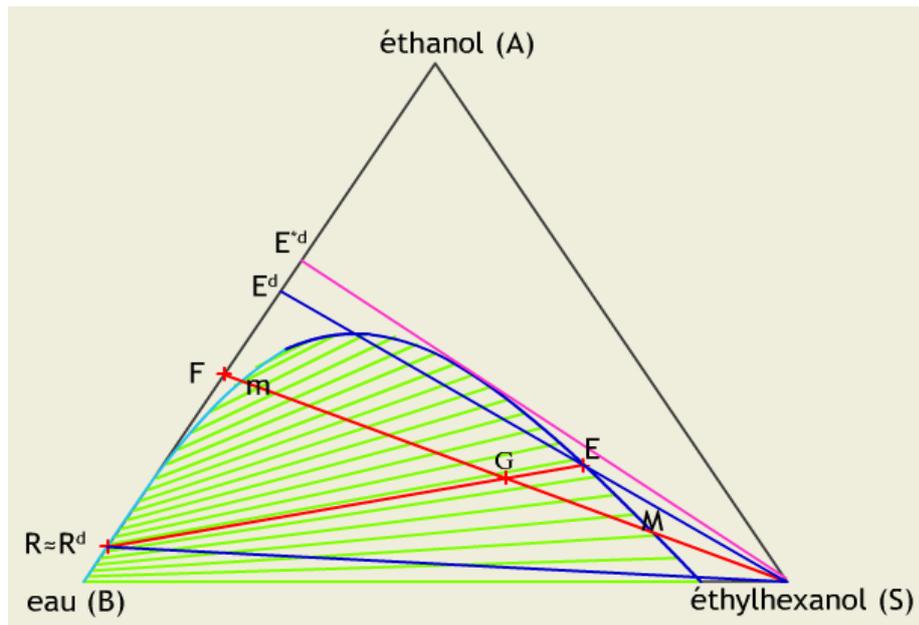
On en déduit enfin le taux de récupération de l'éthanol dans l'extrait désolvanté :

$$\tau_A^{(E^d)} = \frac{\beta_d x_A^{(E^d)}}{x_A^{(F)}} = 0,945$$

Le taux de récupération de l'éthanol dans l'extrait est le même que celui dans l'extrait désolvanté (puisque en enlevant le solvant de l'extrait, on conserve la quantité d'éthanol qu'il contient).

Pour qu'on puisse effectuer une séparation, il faut que la quantité de solvant rajoutée conduise le mélange global dans le domaine diphasique.

□ Taux de solvant minimal et maximal



Détermination graphique d'un étage d'extraction liquide-liquide.

Pour qu'on puisse réaliser un équilibre entre phases, il faut que le point représentatif du mélange charge + solvant se trouve dans le domaine diphasique. Comme ce point est par construction sur le segment FS, les intersections de ce segment avec la binodale permettent de déterminer le taux de solvant minimum et le taux de solvant maximum.

Le taux de solvant minimum est donné par le point m, barycentre de F affecté d'un poids 1, et de S, affecté d'un poids égal au taux de solvant τ_{min} . Par définition du barycentre :

$$\tau_{min}mS + 1 \cdot mF = 0 \Rightarrow \tau_{min} = Fm/mS = 0,0316$$

On détermine de même le taux de solvant maximum : $\tau_{max} = FM/MS = 3,17$.

Références

Références

- [1] Paul-Louis Fabre, Thermodynamique et cinétique chimique, Ed. Marketing S.A., Paris, 1998.
- [2] A. Mhanni, Thermodynamique chimique "Cours et exercices corrigés", Ed. Office des Publications Universitaires, 02-2015.
- [3] Pierre Perrot, Thermodynamique chimique, Ed. Dunod, Paris, 1998.
- [4] N. Boulekras, Thermodynamique, Ed. Office des Publications Universitaires, 09-2013.
- [5] Simon Beaumont, Tous les exercices de chimie PC, Ed. Dunod, Paris, 2008.
- [6] C. LHUILLIER, J. ROUS, Introduction à la thermodynamique, Ed. Dunod, Paris 1998.
- [7] C. CHAUSSIN, G. HILLY, J. BARRALIS, Chaleur et thermodynamique, Ed. Dunod, 92 Paris 326-1999.
- [8] J. Schwartzentruher, Professeur à l'école des mines d'Albi, Les base de la thermodynamique: les principes fondamentaux et leurs applications directes, 2.3.7. , avril 2015.
- Site: http://nte.mines-albi.fr/ThermoBase/co/ThermoBase_web.html.
- [9] F. Rimbart et Kevin Huynen, Base de la thermodynamique, Ecole nationale d'ingénieurs de Metz, 1.9, décembre 2015.
- Site:
http://agora.enim.fr/hk/2A_Thermodynamique/2A_Thermodynamique_web.publi/web/co/2A_Thermodynamique_web.html.
- [10] Christophe COQUELET, Dominique RICHON, Propriétés thermodynamiques-Détermination pour les mélanges, Editions T.I. BE 8 031, 10 - 2007.
- [11] E. Darmois. La thermodynamique des solutions. J. Phys. Radium, 4 (7).129-142, 1943.
- [12] Bruno Fosset , Jean-Bernard Baudin, Chimie TOUT-EN-UN • PSI-PSI*"Cours et exercices corrigés", ed. Dunod, Paris, 2008
- [13] Jean-Noël Foussard, Edmond Julien, Stéphane Mathé, Hubert Debellefontaine, Cours et exercices corrigés: Les bases de la thermodynamique, 3e édition, Dunod, Paris,2005, 2010, 2015.
- [14] Pascal RICHET, Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Ed. Belin 2503-01, France, 2000.