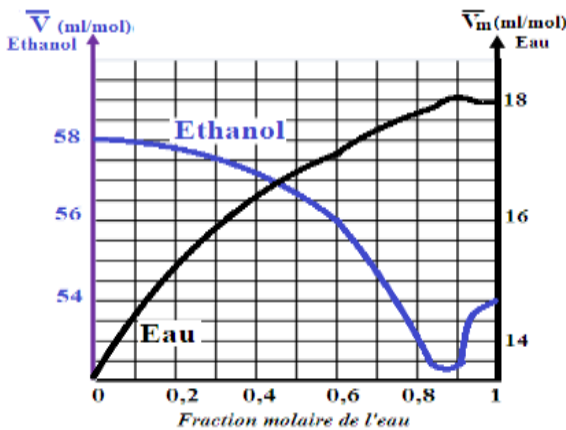


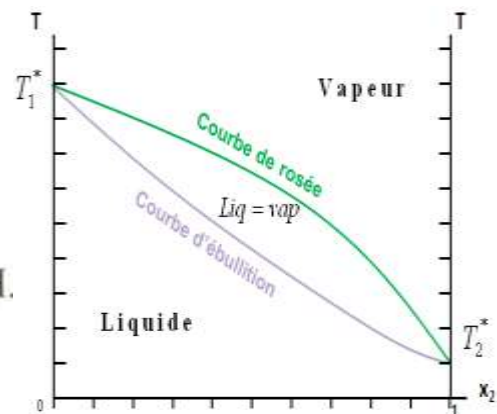
COURS

Module Thermodynamique Chimique

Filière SMC S4



$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)_p} \right] = \Delta H.$$



$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{mél}}{T} \right)_P = - \frac{\Delta H_{mél}}{T^2} = 0$$

Préparé par *Pr ABDALLAOUI A.*

Année Universitaire
2020 - 2021

Sommaire

Chapitre 0: Préliminaire mathématique 1

| | | |
|-----|---|---|
| 0.1 | Définition d'une fonction à deux variables :----- | 1 |
| 0.2 | Dérivées partielles :----- | 1 |
| 0.3 | Différentielle totale exacte :----- | 2 |
| 0.4 | Relation entre les dérivées partielles ----- | 2 |
| 0.5 | Application ----- | 4 |
| 0.6 | Intégration d'une forme différentielle ----- | 4 |

Chapitre I:

Entropie –Energie libre- Relations fondamentales- Machines

thermiques----- 6

| | | |
|---------|--|----|
| I.1 | A quoi sert la thermodynamique ? ----- | 6 |
| I.2 | Grandeurs intensives ou extensives ----- | 6 |
| I.3 | Notion de phase----- | 7 |
| I.4 | Entropie----- | 8 |
| I.4.1 | Introduction ----- | 8 |
| I.4.2 | Nécessité d'un deuxième principe ----- | 8 |
| I.4.3 | Enoncé du deuxième principe----- | 9 |
| I.4.3.1 | Entropie d'une transformation réversible ----- | 10 |
| I.4.3.2 | Entropie d'une transformation irréversible ----- | 10 |
| I.4.4 | Entropie et désordre moléculaire ----- | 11 |
| I.4.5 | Calculs d'entropie----- | 11 |
| I.4.5.1 | Entropie des corps purs ----- | 11 |
| I.4.5.2 | Entropies des réactions chimiques ----- | 11 |
| I.5 | Expression de la deuxième loi ----- | 12 |
| I.5.1 | T et P constantes ----- | 12 |
| I.5.2 | T et V constantes ----- | 13 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| I.6 | Changements d'entropie lors de processus réversibles ----- | 13 |
| I.6.1 | Changement de température réversible ----- | 13 |
| I.6.2 | Changement de phase à l'équilibre et à T et P constantes ----- | 14 |
| I.6.3 | Changement d'entropie lors de la vaporisation d'un liquide pur à l'équilibre. Règle de Trouton----- | 14 |
| I.7 | Évolution thermique spontanée à des températures différentes-- | 15 |
| I.8 | Changements d'entropie lors de processus irréversibles----- | 15 |
| I.9 | Troisième loi de la thermodynamique - Entropie des corps purs à 0K. ----- | 15 |
| I.10 | Cycles et machines thermiques----- | 16 |
| I.10.1 | Généralités et définitions :----- | 16 |
| I.10.2 | Cycle monotherme : ----- | 17 |
| I.10.3 | Les moteurs thermiques dithermes. ----- | 18 |
| I.10.4 | Le moteur idéal----- | 18 |
| I.10.5 | Définition du cycle de Carnot ----- | 18 |
| I.10.6 | Moteur ditherme réel ----- | 22 |
| I.11 | Relations fondamentales : Exemples d'applications ----- | 25 |
| I.11.1 | Energie Interne ----- | 25 |
| I.11.2 | Energie libre de Gibbs----- | 25 |
| I.11.3 | Energie libre de Helmholtz ----- | 25 |
| I.12 | Relation d'Helmholtz----- | 27 |

Chapitre II :

| | |
|---|-----------|
| Potentiel chimique – Diagrammes d'équilibre des phases des corps purs----- | 28 |
|---|-----------|

| | | |
|-------------|--|-----------|
| II.1 | Potentiel chimique ----- | 28 |
| II.1.1 | Fugacité ----- | 28 |
| II.1.2 | Potentiel chimique pour un gaz parfait.----- | 30 |
| II.1.3 | Potentiel chimique pour un gaz réel. ----- | 30 |
| II.1.4 | Potentiel chimique μ et énergie interne U ----- | 31 |
| II.1.5 | Potentiel chimique μ et enthalpie libre G----- | 31 |
| II.1.6 | Condition d'équilibre entre deux phases d'un corps pur ----- | 32 |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| II.1.7 | Potentiel chimique d'un corps pur condensé----- | 32 |
| II.1.8 | Potentiel chimique dans les mélanges ----- | 33 |
| II.1.9 | Potentiel chimique dans les mélanges gazeux ----- | 33 |
| II.1.10 | Potentiel chimique dans les mélanges liquides (solutions) ----- | 34 |
| II.2 | Variance d'un système en équilibre ----- | 35 |
| II.2.1 | Définition de la variance ----- | 35 |
| II.2.2 | La règle des phases (GIBBS)----- | 36 |
| II.3 | Equilibre des phases des corps purs----- | 37 |
| II.3.1 | Les différents états d'un corps pur ----- | 37 |
| II.3.2 | Variation de G avec T et P pour un corps pur ----- | 39 |
| II.3.3 | Diagramme de phase ----- | 40 |
| II.3.4 | Pression de vapeur ----- | 41 |
| II.3.5 | Équation de Clapeyron ----- | 41 |
| II.3.5.1 | Equilibre solide-liquide ----- | 43 |
| II.3.5.2 | Equilibre liquide-gaz----- | 44 |
| II.3.5.3 | Equilibre solide-gaz----- | 45 |
| II.3.5.4 | Point triple et point critique----- | 45 |
| II.3.5.5 | Propriétés inhabituelles de l'eau ----- | 48 |
| II.3.6 | Les diagrammes thermodynamiques ----- | 49 |

Chapitre III :

Thermodynamique des mélanges ----- 53

III.1 Objectifs ----- 53

III.2 Rappels de quelques propriétés ----- 54

| | | |
|---------|-----------------------|----|
| III.2.1 | Fraction molaire----- | 54 |
| III.2.2 | Molalité----- | 54 |
| III.2.3 | Molarité ----- | 54 |

III.3 Énergie libre et coefficients d'activité d'une solution----- 55

III.4 Volumes molaires partiels ----- 56

III.5 Grandeurs molaires partiels ----- 58

III.6 Conditions d'équilibre entre phases----- 62

| | |
|---|-----------|
| III.7 Solutions idéales ----- | 62 |
| III.8 Équilibre entre une solution et sa phase vapeur ----- | 64 |
| III.9 Loi de RAOULT et Mesure de l'activité ----- | 65 |
| III.10 Pressions de vapeur d'une solution idéale ----- | 66 |
| III.11 Pressions partielles réelles de vapeur d'un mélange binaire -- | 68 |
| III.12 Solubilité de liquides partiellement miscibles ----- | 71 |
| III.13 Détermination des extremums des binodales ----- | 73 |
| III.14 Règles d'utilisation des diagrammes ----- | 74 |
| III.15 Pression de vapeur et diagramme de distillation d'un mélange de deux liquides partiellement miscibles ----- | 76 |
| III.16 Équilibres chimiques en solution ----- | 77 |
| III.17 Cas des solides peu solubles : le produit de solubilité K_{sol} ou K_{PS} ----- | 77 |
| III.18 Solubilité et miscibilité réciproque ----- | 79 |
| III.19 Equilibres liquide-vapeur – Loi de Henry ----- | 80 |
| III.20 Application : distillation ----- | 83 |
| III.21 Propriétés colligatives ----- | 85 |
| III.22 Conclusions ----- | 88 |

Chapitre 0:

Préliminaire mathématique

0.1 Définition d'une fonction à deux variables :

Une fonction à deux variable est une application de $E \subset \mathbb{R}^2$ vers \mathbb{R} qui à tout couple (x, y)

de E on associe le réel z .

$$f: \begin{array}{l} E \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R} \\ (x, y) \rightarrow z \end{array}$$

La relation qui existe entre les variables réels x , y et z est une équation caractéristique qui lie les variables entre elles tel que :

$$z = z(x, y) \quad ; \quad y = y(x, z) \quad ; \quad x = x(y, z)$$

Exemple :

Pour un gaz parfait : $P = P(V, T) = \frac{nRT}{V}$

Pour un gaz de **Van Der Waals** : $P = P(V, T) = \frac{nRT}{V - nb} + \frac{n^2 a}{V^2}$

0.2 Dérivées partielles :

La dérivée partielle de la fonction z par rapport à x : $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ est la fonction dérivée normale

de z par rapport à x en supposant que y est constante

Exemple :

➤ Soit la fonction $P(V, T) = \frac{nRT}{V}$

La dérivée partielle de P par rapport à V à T constante est :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \quad ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}$$

➤ Pour $P(V, T) = \frac{nRT}{V - nb} + \frac{n^2 a}{V^2}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2n^2a}{V^3}$$

Remarque :

La dérivée partielle de la fonction $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ par rapport à x (ou à y) est la dérivée normale de cette fonction par rapport à x (à y) en supposant que y (ou x) est constante.

Exemple :

$$P(V,T) = \frac{nRT}{V}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right)_V = 0 \quad \frac{\partial}{\partial V} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right)_T = \frac{2nRT}{V^3}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right)_V = -\frac{nR}{V^2} \quad \frac{\partial}{\partial V} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right)_T = -\frac{nR}{V^2}$$

0.3 Différentielle totale exacte :

A une fonction $z(x,y)$ de deux variables indépendantes x et y, on associe l'application différentielle notée dz, appelée différentielle totale exacte :

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

Exemple :

$$P(V,T) = \frac{nRT}{V}$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad dP = \frac{nR}{V} dT - \frac{nRT}{V^2} dV$$

Si la différentielle totale exacte d'une fonction z de deux variables indépendantes x et y existe, alors la fonction $z(x,y)$ vérifie :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial x} \left(\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right)_y = \frac{\partial}{\partial y} \left(\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right)_x}$$

Critère de Cauchy

0.4 Relation entre les dérivées partielles

Soit la fonction z à deux variables x et y

$$z=z(x,y) \quad y=y(x,z) \quad x=x(y,z)$$

Leurs différentielles totales exactes sont :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad [1]$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \quad [2]$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad [3]$$

En injectant [1] dans [3], on trouve :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$dz - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$\left[1 - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] dy$$

dz et dy sont des applications indépendantes, alors pour que la relation précédente soit vraie il faut que :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0 \\ \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y}} \quad [4]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0 \\ \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x} \quad [5]$$

Comme précédemment, en injectant [2] dans [3], on trouve :

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x}} \quad [6]$$

En injectant [6] dans [5], on trouve :

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = - \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x}} \quad \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1} \quad [7]$$

0.5 Application

Les coefficients thermoélastiques d'un fluide homogène sont :

1) $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$: c'est le **coefficient de dilatation isobare** .il représente la variation relative du volume du fluide par degré de variation de sa température

L'unité de α_p : *kelvin*⁻¹

2) $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$: c'est le **coefficient de compressibilité isotherme**. Il représente au signe – près la variation relative du volume du fluide par unité de variation de sa pression.

L'unité de χ_T : *pascal*⁻¹

3) $\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$: c'est le **coefficient d'augmentation de pression isochore** .il représente la variation relative de la pression du fluide par degré de variation de sa température.

L'unité de β_V : *kelvin*⁻¹

Déterminons la relation entre les coefficients thermoélastiques :

D'après la relation [7] on écrit :

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

$$\beta_V P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad -\chi_T V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \frac{1}{\alpha_p V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

En remplaçant chaque dérivée partielle par son expression on trouve :

$$-\beta_V P \chi_T V \frac{1}{\alpha_p V} = -1$$

$\beta_V P \chi_T = \alpha_p$ la relation qui existe entre les coefficients thermoélastiques d'un fluide.

I) Intégration d'une forme différentielle

L'intégration d'une différentielle total exacte ne dépend pas du chemin suivi mais

uniquement par l'état initial et l'état final : $\int_{(x_i, y_i)}^{(x_f, y_f)} dz = z(x_f, y_f) - z(x_i, y_i)$

Exemple : pour un gaz parfait monoatomique

L'énergie interne U du gaz s'écrit sous la forme $U = \frac{3}{2} nRT \Rightarrow dU = \frac{3}{2} nRdT$

Le gaz parfait passe d'un état d'équilibre 1 de température T_1 à un autre état d'équilibre de température T_2

La variation de l'énergie interne durant cette évolution est :

$$\int_{T_1}^{T_2} dU = U_2 - U_1 = \Delta U = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$$

Chapitre I:

Entropie –Energie libre- Relations fondamentales- Machines thermiques

I.1 A quoi sert la thermodynamique ?

Les notions de chaleur et de température sont les plus fondamentales de la thermodynamique. On peut définir la thermodynamique comme la science de tous les phénomènes qui dépendent de la température et de ses changements.

Le mot thermodynamique vient du grec "**thermos**" et "**dynamis**" qui signifient "**chaleur**" et "**énergie**". Elle traite des problèmes de conservation et de conversion des différentes formes d'énergie. C'est un outil pour expliquer, contrôler et prédire le comportement de systèmes physiques. Par exemple, elle sert :

- à définir les échanges d'énergie et de matière,
- à prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différentes substances chimiques sont en équilibre,
- à prévoir les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément.

I.2 Grandeurs intensives ou extensives

Parmi les grandeurs physiques qui déterminent l'état thermodynamique d'un système, on distingue les grandeurs extensives et intensives.

Une grandeur extensive est une grandeur qui est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système. Exemples :

- le **volume**,
- la **masse**,
- le **nombre de particules** d'une espèce déterminée,
- l'**énergie** et l'**entropie** - dans de nombreux cas,
- la **charge électrique** (il faut alors entendre somme au sens de somme algébrique), ...

Autrement dit, une grandeur extensive est une grandeur qui est multipliée par k si l'on réunit k systèmes identiques en un seul système.

Une grandeur intensive est une grandeur qui est indépendante de la quantité de matière contenue dans le système. Exemples :

- ❑ la **pression**,
- ❑ la **température**,
- ❑ la **masse volumique, l'énergie par unité de volume, ...**

Si l'on réunit deux systèmes identiques, donc à la même température thermodynamique T, en un seul et si l'ensemble est isolé, la température thermodynamique du système formé sera aussi T.

Autrement dit, une grandeur intensive est une grandeur qui est inchangée si l'on réunit k systèmes identiques en un seul système.

| Grandeurs EXTENSIVES | Grandeurs INTENSIVES |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> * décrivent le système dans sa totalité. * fonctions homogènes de degré 1 des masses. * additives * on peut diviser le système en de nombreuses sous-unités. | <ul style="list-style-type: none"> * propriétés locales * fonctions homogènes de degré 0 des masses (ou des nombres de mole) * non additives * on peut mesurer leur valeur à chaque point du système. |

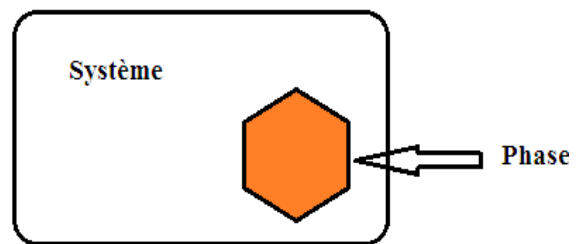
Le rapport de deux grandeurs extensives ou de deux grandeurs intensives est une grandeur intensive.

Par exemple, la masse volumique moyenne d'un système est $\rho = \frac{m}{V}$, rapport de deux grandeurs extensives; elle est bien intensive.

Pour un gaz parfait, $C = \frac{P}{RT} = \frac{n}{V}$ (R n'est pas une grandeur d'état mais une constante universelle). C est la concentration molaire volumique des molécules, c'est une grandeur intensive, elle est égale à un rapport de deux grandeurs extensives, V et n, ou de deux grandeurs intensives, P et T (au facteur constant R près).

I.3 Notion de phase

Une phase est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.



Les grandeurs d'état dépendent du point M(x,y,z). Toute région où une grandeur est indépendante de M forme une phase.

On se limitera aux phases uniformes c'est-à-dire à des régions de l'espace où tous les paramètres intensifs ont la même valeur en chacun des points de l'espace.

Un système homogène comprend une seule phase et un système hétérogène en comprend plusieurs.

Exemples :

- ✓ Un mélange de plusieurs gaz constitue une seule phase.

- ✓ Un morceau de cuivre et un morceau de zinc plongés dans une solution aqueuse constituent trois phases.
- ✓ Dans un tube à essai contenant de l'huile et de l'eau, on distingue **deux phases**.

I.4 Entropie

I.4.1 Introduction

Toute forme d'énergie peut être mise sous la forme d'un produit de deux facteurs : un facteur intensif et un facteur extensif.

Pour le travail, on écrit, pour une transformation réversible :

$$\delta W_{\text{rev}} = - P \cdot dV$$

The diagram shows the equation $\delta W_{\text{rev}} = - P \cdot dV$ in a grey box. Two lines extend downwards from the terms P and dV . The line from P points to an oval containing the text "Facteur intensif". The line from dV points to an oval containing the text "Facteur extensif".

Pour l'énergie calorifique, le facteur intensif est la température puisque c'est la différence de température qui impose le sens des échanges de chaleur. Mais, quel est la nature du facteur extensif de cette forme d'énergie, liée à la quantité de matière ?

Par analogie avec l'énergie mécanique, on écrit :

$$\delta Q_{\text{rev}} = T \cdot dS$$

où dS , par analogie, est la variation infinitésimale du facteur extensif S , fonction d'état, que l'on appelle entropie, lors d'une transformation réversible du système.

I.4.2 Nécessité d'un deuxième principe

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie présente des limites :

- Il permet de faire le bilan d'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles.
- Mais, ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes.

Exemples :

- ❖ sens des réactions chimiques ou des transformations naturelles,
- ❖ le transfert spontané de la chaleur du chaud vers le froid.

Le premier principe par son bilan n'exclut pas le transfert de la chaleur du froid vers le chaud (ce qui est impossible), il n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Nécessité d'introduire un deuxième principe dit aussi principe d'évolution, déduit des faits expérimentaux.

Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état entropie S qui décrit le comportement des systèmes.

- l'entropie S d'un système **croît** si le système tend vers son équilibre : $\Delta S > 0$
- l'entropie S est **maximum** si le système est à l'équilibre.

I.4.3 Enoncé du deuxième principe

Lors de tout processus spontané, le désordre de l'univers augmente.

L'univers désigne le système et son environnement (milieu extérieur). Puisque l'entropie est la mesure du désordre, la seconde loi de la thermodynamique s'écrit aussi:

$$S_{\text{univ}} \uparrow \implies dS_{\text{univ}} \geq 0 \implies (dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ext}}) \geq 0$$

A l'équilibre, l'entropie de l'univers est à sa valeur maximum, constante, et

$$dS_{\text{univ}} = 0 \implies (dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ext}}) = 0 \quad \text{à l'équilibre}$$

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter; elle augmente jusqu'à une valeur maximum qui correspond à un état d'équilibre stable du système (état dans lequel le système n'est plus susceptible d'évoluer sans l'intervention du milieu extérieur).

Le deuxième principe de la thermodynamique peut s'exprimer mathématiquement par :

$$\Delta S_{\text{sys}} \geq 0$$

$\Delta S_{\text{sys}} = 0$ pour un processus réversible ;

$\Delta S_{\text{sys}} > 0$ pour un processus irréversible.

Dans un système isolé, un phénomène spontané s'accompagne donc toujours d'une augmentation du désordre (de l'entropie) et se poursuit jusqu'à l'équilibre où le désordre est maximum.

On utilise généralement la seconde loi sous la forme: $dS \geq \frac{\partial Q}{T}$

pour qu'une transformation quelconque puisse se produire qui se décompose en:

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \quad \text{le processus est réversible (} \equiv \text{ à l'équilibre)}$$

$$dS > \frac{\partial Q}{T} \quad \text{le processus est irréversible (} \equiv \text{ spontané)}$$

$$dS < \frac{\partial Q}{T} \quad \text{le processus est impossible (} \equiv \text{ ne se fait pas)}$$

La variation d'entropie ne dépend que de l'état initial et de l'état final, l'entropie est une fonction d'état.

I.4.3.1 Entropie d'une transformation réversible

Pour une transformation réversible on peut écrire, pour une mole :

$$\partial Q_{rev} = C \cdot dT \quad \text{et} \quad dS_{sys} = \frac{\partial Q_{rev}}{T} = C \cdot \frac{dT}{T}$$

$$Q_{rev} = \int C \cdot dT \quad \text{et} \quad \Delta S_{sys} = \int C \cdot \frac{dT}{T}$$

Si C est indépendante de la température dans l'intervalle T_1 à T_2 on a :

$$\Delta S_{sys} = C \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Comme la transformation est réversible, l'état initial et l'état final sont identiques pour le système et le milieu extérieur, et on a :

$$dS_{ext} = -dS_{sys} \quad \text{et} \quad \Delta S_{ext} = -\Delta S_{sys}$$

d'où
$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{ext} + \Delta S_{sys} = 0$$

Dans ce cas, l'augmentation d'entropie du système est compensée par la diminution de même valeur de l'entropie de la source de chaleur.

- L'entropie se conserve donc au cours des échanges réversibles de chaleur se faisant par contact direct entre deux systèmes.
- Au cours de la transformation réversible du système, la variation totale d'entropie de l'univers est **nulle**.

I.4.3.2 Entropie d'une transformation irréversible

Pour la transformation irréversible, la variation d'entropie du système est la même, puisqu'il va du même état initial au même état final :

Pour le système :

$$Q_{irrev} = \int C \cdot dT = C(T_2 - T_1) \quad \text{et} \quad \Delta S_{sys} = C \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Par contre, la variation d'entropie de la source de chaleur (milieu extérieur) est différente puisque l'échange de chaleur s'opère à T_2 supposé constant :

Comme T_2 , la température de la source de chaleur, reste constante, et comme la quantité de chaleur reçue par le système est égale à l'opposé de la quantité donnée par la source de chaleur ($Q_{ext} = -Q_{irrev}$), on peut écrire :

$$\Delta S_{ext} = -\frac{Q_{irrev}}{T_2} = -C \frac{(T_2 - T_1)}{T_2}$$

La variation d'entropie totale de l'univers vaut :

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - C \frac{(T_2 - T_1)}{T_2} \neq 0$$

On peut montrer que $\Delta S_{sys} > -\Delta S_{ext}$, d'où l'on déduit qu'au cours de la transformation irréversible, le système a gagné plus d'entropie que la source n'en a perdue. Comme il n'y a pas d'autres échanges cela signifie qu'une certaine quantité d'entropie a été créée.

Cette conclusion est fondamentale : au cours des transformations réelles, ou lors des évolutions spontanées irréversibles des systèmes, de l'entropie est créée.

L'entropie, grandeur extensive de l'énergie calorifique, au contraire des autres grandeurs extensives des autres formes d'énergie, est susceptible d'être créée, jamais détruite : elle ne satisfait pas au principe de conservation. C'est cette propriété remarquable qui fait de l'énergie calorifique une forme d'énergie à part.

I.4.4 Entropie et désordre moléculaire

Supposons que l'on jette un cristal de chlorure de sodium dans de l'eau pure : on observe sa dissolution.

On passe donc spontanément d'un système où la matière est très ordonnée à un système où elle est très désordonnée.

lors de la dissolution d'un cristal parfait de chlorure de sodium dans de l'eau pure, processus naturel, spontané et irréversible au sens thermodynamique, l'entropie du système augmente en même temps que le désordre moléculaire :

⇒ L'entropie est donc une mesure du désordre moléculaire.

I.4.5 Calculs d'entropie

I.4.5.1 Entropie des corps purs

si le corps pur est un liquide dans les conditions standard, le calcul de son entropie fait intervenir : l'entropie du solide depuis 0°K jusqu'à la température de fusion T_f avec éventuellement une transformation allotropique, l'entropie de fusion à la température T_f , la variation d'entropie du liquide depuis T_f jusqu'à 298°K :

$$S^\circ_{298} = \int_0^{T_f} C_P \cdot \frac{dT}{T} + \frac{H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{298} C'_P \cdot \frac{dT}{T}$$

I.4.5.2 Entropies des réactions chimiques

Comme pour la fonction enthalpie, on utilise le fait que l'entropie est une fonction d'état, ce qui permet d'écrire :

Pour une réaction quelconque :



On a : $\Delta S^\circ_{T \text{ réaction}} = (c S^\circ_{T,C} + d S^\circ_{T,D}) - (a S^\circ_{T,A} + b S^\circ_{T,B})$

I.5 Expression de la deuxième loi

I.5.1 T et P constantes

$$(dS)_{P,T} \geq \frac{(\delta Q)_{P,T}}{T}$$

Mais $(\delta Q)_{P,T} = (dH)_{P,T}$

Donc $T(dS)_{P,T} \geq (dH)_{P,T}$

$$T(dS)_{P,T} - (dH)_{P,T} \geq 0$$

$$d(TS-H)_{P,T} \geq 0$$

$$d(H-TS)_{P,T} \leq 0$$

On définit une nouvelle fonction, notée G et appelée énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre, telle que:

$$\mathbf{G = H - TS}$$

C'est une fonction d'état, puisque H , T et S sont des fonctions d'état.

En terme d'énergie libre, la seconde loi s'exprime par:

$dG < 0$ pour tout processus spontané à T et P constantes.

$dG = 0$ pour tout processus réversible (à l'équilibre) à T et P constantes.

En d'autres termes, l'énergie libre diminue lors d'une transformation spontanée ($dG < 0$) jusqu'à une valeur minimum de G ($dG = 0$) où l'équilibre est atteint. Les expressions ci-dessus expliquent pourquoi on peut observer des processus spontanés ayant des changements d'énergie aussi bien positifs que négatifs.

À T et P constantes, ni U ni S ne gouvernent seuls le sens spontané d'un phénomène.

C'est la compensation énergie interne-entropie, exprimée dans la fonction énergie libre G , qui est le facteur essentiel. Un processus où $\Delta H > 0$ peut être spontané même si U contribue

à augmenter G , à condition que ce processus s'accompagne d'une augmentation suffisante du désordre (c'est-à-dire à condition que ΔS soit suffisamment positif).

I.5.2 T et V constantes

A V et T constants:
$$(dS)_{V,T} \geq \frac{(\partial Q)_{V,T}}{T}$$

Mais
$$(\delta Q)_{V,T} = (dU)_{V,T}$$

Donc
$$T(dS)_{V,T} \geq (dU)_{V,T}$$

$$T(dS)_{V,T} - (dU)_{V,T} \geq 0$$

d'où
$$d(U-TS)_{V,T} \leq 0$$

On définit une nouvelle fonction d'état, notée F (ou parfois A) et appelée énergie libre de Helmholtz telle que:

$$\boxed{F = U - TS}$$

Cette fonction fournit un critère d'équilibre et de spontanéité utile pour les processus isothermes et isochores.

I.6 Changements d'entropie lors de processus réversibles

Au cours d'une transformation réversible, la première et la deuxième loi de la thermodynamique conduisent à:

$$dS = \frac{\partial Q}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

ou encore : $dU = TdS - PdV$ (processus réversible)

I.6.1 Changement de température réversible

Lors d'une variation de température réversible à P constante, on a:

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_P}{T} dT \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int \frac{C_P}{T} dT}$$

De la même façon, lors d'une variation de température réversible à V constant:

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{C_V}{T} dT \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int \frac{C_V}{T} dT}$$

I.6.2 Changement de phase à l'équilibre et à T et P constantes

$$\Delta S_{transition} = \int_{phase1}^{phase2} dS = \int_{phase1}^{phase2} \frac{dH}{T} = \frac{\Delta H_{transition}}{T_{transition}}$$

Par exemple:
$$\Delta S_{fusion} = \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} \quad \text{à T et P constants}$$

I.6.3 Changement d'entropie lors de la vaporisation d'un liquide pur à l'équilibre. Règle de Trouton

On a mesuré pour différents liquides, les températures et chaleurs de vaporisation standard, c'est-à-dire sous une pression de 1 bar constante. On peut, à partir de ces données, calculer l'entropie de vaporisation:

| | T _{ébullition} (°C) | ΔH _{vap} (kJ/mol) | ΔS _{vap} (J/K.mol) |
|------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Argon | -186 | 7,87 | 90,0 |
| n-butane | -2 | 22,3 | 82,0 |
| CCl₄ | 77 | 30,0 | 86,2 |
| Benzène | 80 | 30,8 | 87,3 |
| Mercure | 357 | 59,3 | 94,1 |

On remarque que les valeurs de ΔS_{vap} sont remarquablement voisines. C'est la règle de Trouton :

ΔS_{vap} ≈ 88 J/K.mol à la température d'ébullition standard.

Cette règle empirique permet d'estimer ΔH_{vap} à partir de T_{ébullition}. Elle indique que la vaporisation d'une mole de liquide pur s'accompagne généralement d'un même accroissement du désordre dans le système.

Il existe des exceptions à la règle de Trouton:

- * les liquides qui forment des liaisons hydrogènes, tels l'ammoniac, les alcools ou l'eau, ont des ΔS_{vap} plus grandes, variant de 96 à 109 J/K.mol, car ce sont des liquides plus ordonnés que la normale ;
- * les acides carboxyliques existent à l'état de dimères, même en phase gazeuse. La vaporisation s'accompagne alors d'une moindre augmentation de désordre. ΔS_{vap} sont environ 63 J/K.mol.

I.7 Évolution thermique spontanée à des températures différentes

Que se passe-t-il lorsque l'on met en contact deux objets à deux températures différentes? L'expérience quotidienne nous enseigne que l'objet le plus chaud refroidit, tandis que l'objet initialement le plus froid se réchauffe.

Le système cesse cette évolution spontanée lorsque les deux objets sont à la même température. Pourquoi n'observe-t-on pas au contraire que la température de l'objet chaud augmente davantage au contact de l'objet froid, ce dernier se refroidissant alors davantage?

Un tel transfert serait en accord avec la 1^{ière} loi, étant donné que la chaleur perdue par un des objets soit gagnée par l'autre (conservation de l'énergie interne). Le calcul des changements d'entropie du système montrent cependant, que le transfert d'énergie thermique du froid vers le chaud serait contraire à la 2^{ième} loi.

I.8 Changements d'entropie lors de processus irréversibles

A l'exception des réactions à l'équilibre, les réactions chimiques sont en général des processus irréversibles. Comment calcule-t-on le changement d'entropie d'une réaction?

On ne peut pas utiliser comme en thermochimie les réactions de formations standards, car, contrairement à ΔH , on ne peut mesurer directement ΔS pour aucune réaction chimique (ΔS

est différent de $\frac{Q_P}{T}$).

On utilisera plutôt l'entropie absolue des corps purs à la température considérée, S_T :

$$\Delta S_{\text{réaction}} = S_{\text{produit}} - S_{\text{réactifs}}$$

On calcule S_T à l'aide des enthalpies associées aux transitions de phases et de la capacité calorifique en fonction de la température. Pour un gaz, par exemple:

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{\text{fusion}}} \frac{C_{P(\text{sol.})} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} + \int_{T_{\text{fusion}}}^{T_{\text{ébul}}} \frac{C_{P(\text{liq.})} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap.}}}{T_{\text{ébul}}}$$

où S_0 est l'entropie du corps à $T = 0\text{K}$.

On pourra donc déterminer l'entropie d'un composé à toute température si on peut estimer son entropie à 0K.

I.9 Troisième loi de la thermodynamique - Entropie des corps purs à 0K.

Il est possible, à l'aide des C_p des réactifs et des produits d'extrapoler à basse température, les entropies de nombreuses réactions chimiques ou transitions de phase. Dans la majorité des cas, l'extrapolation à 0 K donne des valeurs extrêmement petites, proches de zéro, Cela indique que, au zéro absolu, les entropies des réactifs et des produits sont égales.

En d'autres termes, la plupart des corps purs possèdent, à 0 K, la même entropie S_0 . L'entropie est une mesure du désordre moléculaire. Ces corps purs ne peuvent posséder à 0

K le même degré d'ordre tout en étant chimiquement différent que s'ils sont parfaitement ordonnés et donc possèdent tous une entropie nulle. Ce résultat constitue la troisième loi de la thermodynamique:

$$\mathbf{S_{\text{corps purs}} = 0 \text{ à } 0\text{K}}$$

Au *zéro absolu* (0°K) il n'existe qu'une seule façon de décrire un cristal parfait, car non seulement les ions occupent des positions fixes parfaitement définies dans l'espace, mais de plus ils ne vibrent plus; dans ces conditions, l'entropie est nulle.

C'est l'expression du troisième principe de la thermodynamique qui fonde l'échelle des températures thermodynamiques ou échelle Kelvin et qui définit des entropies absolues.

Cette dernière conséquence est importante : l'entropie peut se définir de manière absolue, contrairement aux autres fonctions d'état telles que l'énergie interne ou l'enthalpie dont on ne peut connaître que les variations.

De la même manière que pour S, on peut exprimer l'enthalpie absolue d'un corps pur, H_T , par:

$$H_T = H_0 + \int_0^{T_{\text{fusion}}} C_{P(\text{Sol.})} dT + \Delta H_{\text{fusion}} + \int_{T_{\text{fusion}}}^{T_{\text{ébul}}} C_{P(\text{liq.})} dT + \Delta H_{\text{vap.}}$$

Cependant H_0 n'est pas nul et dépend du corps considéré. Pour certaines applications, on aura besoin des valeurs de $(H_T - H_0 = \Delta H)$, que l'on trouve dans certaines tables.

I.10 Cycles et machines thermiques

I.10.1 Généralités et définitions :

- Une **transformation cyclique** est une suite de transformations partant d'un état initial pour finir à ce même état initial.
- Une **source de chaleur** (ou thermostat) à la température T_{ext} est un système capable de céder ou d'absorber de la chaleur sans que sa température T_{ext} varie.
- Une **machine thermique** est un dispositif dans lequel un fluide ou un gaz subit une transformation cyclique. C'est un système qui effectue des **cycles thermodynamiques** afin de :

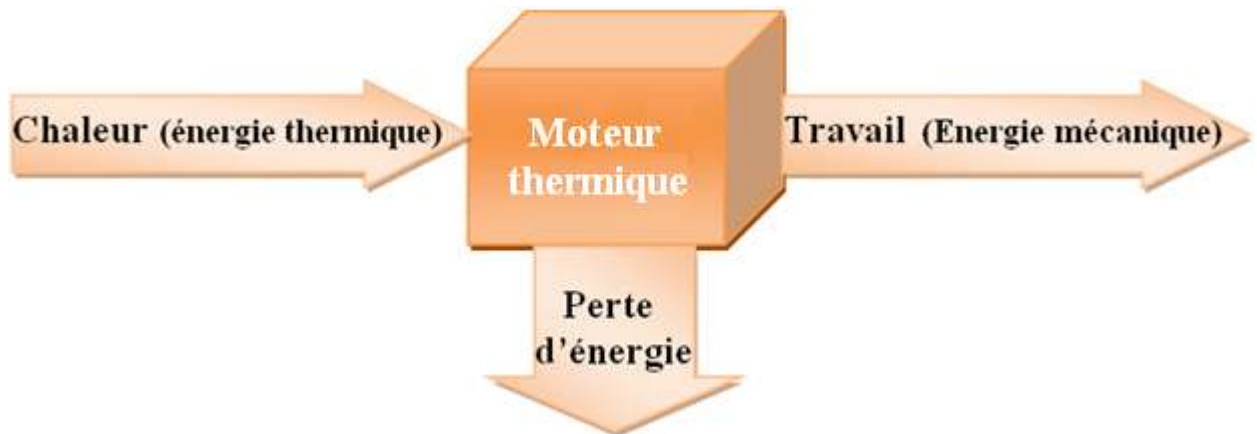
➤ **Produire du travail** à partir de **chaleur** : **conversion de l'énergie thermique** (chaleur) en **énergie mécanique** (travail). On parle de **moteur thermique**.

ou l'inverse

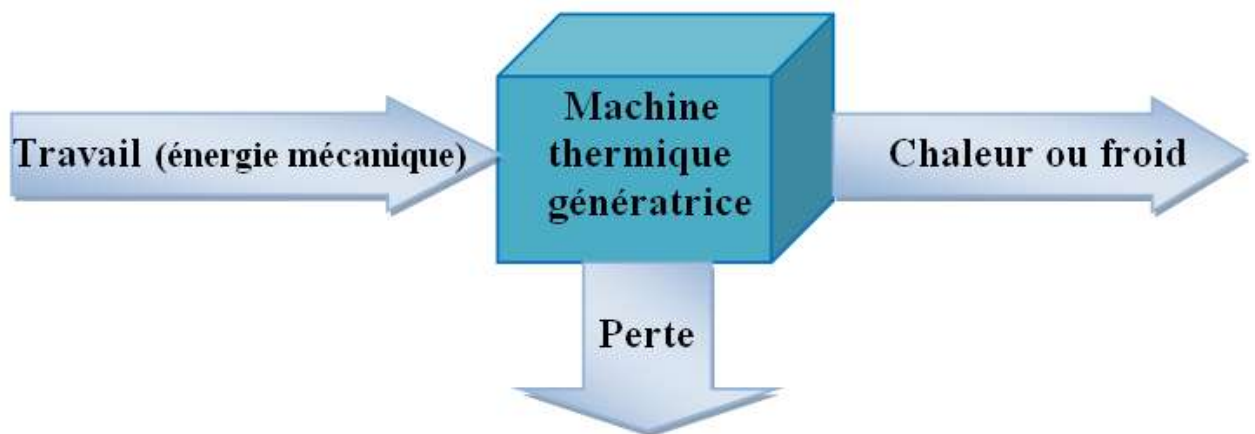
- **Produire** de la **chaleur** à partir du **travail** : **conversion** de l'**énergie mécanique** en **énergie thermique**. On parle de **machines génératrice** ou **cycle récepteur**.

Les machines sont donc des dispositifs qui permettent de convertir les différentes formes d'énergies (de pression, potentielle, cinétique, thermique, mécanique) entre elles.

D'une manière générale, le terme **moteur thermique** désigne toute **machine thermique** transformant de la **chaleur en travail**, quels que soient, leur mode de fonctionnement et la nature du fluide utilisé pour cette transformation.

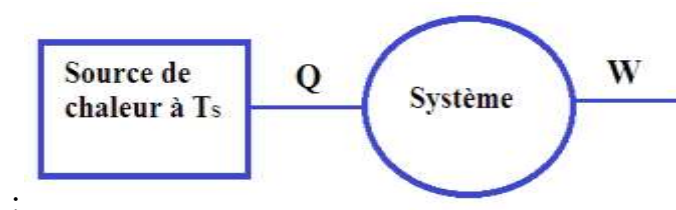


Parmi les machines génératrices, on trouve les installations de production de froid (appelées *machines frigorifiques*), ou de chaleur (*les pompes à chaleur*), ainsi que, dans une certaine mesure, les compresseurs.



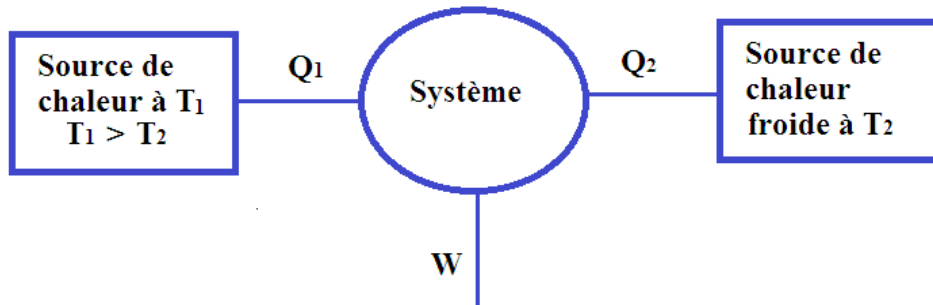
I.10.2 Cycle monotherme :

Un cycle est monotherme si le système n'échange de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur :



I.10.3 Les moteurs thermiques dithermes.

Un cycle est ditherme si le système échange de la chaleur avec deux sources de chaleur :



Il faut absolument 2 sources de chaleur au minimum pour avoir un moteur.

Un moteur monotherme étant impossible à réaliser.

Le moteur ditherme est donc le moteur "minimal" qui échange de la chaleur entre deux sources. Cet échange de chaleur (qui correspond globalement à une absorption de chaleur sur un cycle) permet une perte de travail, c'est-à-dire de l'énergie motrice fournie à l'extérieur.

Les moteurs dithermes prennent de la chaleur Q_2 d'un corps chaud pour la convertir en énergie motrice W . Ils perdent cependant une partie de cette chaleur Q_1 qu'ils rejettent à la source froide. Ils possèdent donc un rendement défini par :

$$r = \left| \frac{W}{Q} \right|$$

Avec W : travail total ; Q : chaleur reçue

I.10.4 Le moteur idéal

Le Cycle de Carnot le moteur idéal, car il possède le meilleur rendement faisable pour un travail donné.

Il est réversible, donc il est forcément composé de :

- Deux transformations **isothermes**
- et
- Deux transformations **adiabatiques** qui permettent de passer de l'isotherme chaude T_2 à l'isotherme froide T_1 .

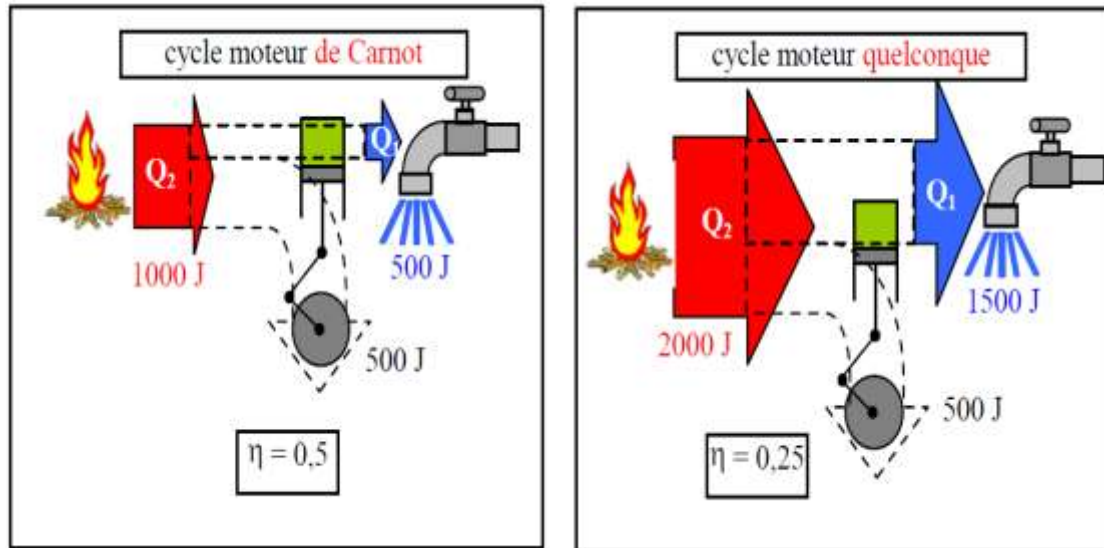
Q_1 et Q_2 sont forcément échangées sur les isothermes puisque les autres transformations n'échangent pas de chaleur. Les sources chaudes et froides sont des thermostats, donc leur température ne varie pas.

I.10.5 Définition du cycle de Carnot

Le cycle de Carnot constitue un exemple simple de machine, c'est-à-dire un instrument qui permet la conversion de chaleur en travail ou de travail en chaleur.

Il comprend quatre étapes réversibles que l'on fait subir à n moles d'un gaz parfait :

- A** : Une dilatation (détente) isotherme à la température $T_1=T_2=T_{chaude}$;
- B** : Une dilatation adiabatique de T_{chaude} à $T_3 = T_{froide}$;
- C** : Une compression isotherme à $T_3 = T_4 = T_{froide}$;
- D** : Une compression adiabatique de $T_4=T_{froide}$ à $T_1=T_{chaude}$.



Calcul de W, Q et ΔU pour chaque étape

* Étape A :

Lors de l'expansion (détente) isotherme, une quantité de travail W_A est fournie (perdue) par le système. Simultanément, de la chaleur Q_A est absorbée : $\Delta U_A = 0$

$$W_A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

(car $V_2 > V_1$)

$$\Delta U_A = W_A + Q_A \Rightarrow Q_A = -W_A = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

* Étape B :

L'expansion adiabatique du gaz conduit à son refroidissement de la température de la source chaude $T_1 = T_2$ à la température de la source froide $T_3 = T_4$. Du **travail est fourni** par le système (puisque c'est une expansion) mais aucun transfert de chaleur n'a lieu.

$$\Delta U_B = W_B = -n \bar{C}_V (T_{chaude} - T_{froide}) < 0 \text{ et } Q_B = 0$$

* Étape C :

$$\Delta U_C = 0$$

$$W_C = -\int_{V_3}^{V_4} P dV = -nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} > 0 \quad (\text{car } V_4 < V_3)$$

$$\Rightarrow Q_c = -W_C = nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$$

* **Étape D :**

$$\Delta U_D = W_D = n \bar{C}_V (T_{\text{chaude}} - T_{\text{froide}}) > 0 \quad \text{et} \quad Q_D = 0$$

L'équation d'état du gaz permet de simplifier les expressions. Ainsi, lors de l'expansion adiabatique (étape B), on a :

$$dU_B = n \bar{C}_V dT = \delta W_B = -PdV$$

soit :

$$\bar{C}_V dT = -\frac{RT}{V} dV \quad \text{et} \quad \bar{C}_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

$$\bar{C}_V \ln \frac{T_{\text{froide}}}{T_{\text{chaude}}} = -R \ln \frac{V_3}{V_2} = R \ln \frac{V_2}{V_3}$$

$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \quad \text{et} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

De la même manière, on a pour la compression adiabatique (étape D):

$$\bar{C}_V \ln \frac{T_{\text{chaude}}}{T_{\text{froide}}} = -R \ln \frac{V_1}{V_4}$$

On déduit de ces relations :

$$\frac{T_{\text{chaude}}}{T_{\text{froide}}} = \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\frac{-R}{\bar{C}_V}}$$

Bilan du cycle de Carnot

a) Chaleur

$$Q_{\text{cycle}} = \sum_{\text{cycle}} Q_i = Q_A + Q_C = nRT_{\text{chaude}} \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_{\text{froide}} \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$Q_{\text{cycle}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_{\text{chaude}} - T_{\text{froide}}) > 0$$

b) Travail

$$W_{\text{cycle}} = \sum_{\text{cycle}} W_i = W_A + W_C \quad \text{car} \quad W_B = -W_D$$

$$W_{cycle} = -Q_A - Q_C = -nRT_{chaude} \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_{froide} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{cycle} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_{froide} - T_{chaude}) < 0$$

c) Energie

$\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} = 0$, conformément à la première loi. On vérifie également que ni le travail ni la chaleur ne sont des fonctions d'état, puisque Q_{cycle} et W_{cycle} sont différents de zéro.

Globalement, le système a absorbé de la chaleur et a fourni du travail. Le cycle de Carnot est un exemple simple d'une machine, c'est-à-dire un système capable de convertir de la chaleur en travail.

Le résultat du cycle de Carnot suggère que l'on pourrait récupérer en travail 100 % de la chaleur fournie. Même s'il ne se produisait aucune perte de chaleur par conduction et d'énergie mécanique par frottement, cela ne pourrait pas être réalisé car la chaleur Q_C est restitué par le système à l'endroit froid de la machine et ne peut, en pratique, être réutilisé par l'opérateur de la machine. Le rendement r maximum d'une machine de Carnot est:

$$r = \frac{-W_{cycle}}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{T_{froide}}{T_{chaude}}$$

Conversion de travail en chaleur

Si l'on parcourt le cycle de Carnot en sens inverse, le système reçoit de l'énergie mécanique et fournit en échange de la chaleur. C'est le principe du réfrigérateur et de la pompe à chaleur.

Un gaz est comprimé à la température de la pièce. Ce faisant il dégage de la chaleur. Le gaz est transporté à la source froide (l'intérieur du réfrigérateur ou l'extérieur du bâtiment) où son expansion s'accompagne d'une absorption de chaleur.

Vérification de la deuxième loi : Egalité de Clausius

S étant une fonction d'état, on a $\Delta S_{cycle} = 0$. D'autre part, puisque chaque étape est réversible:

$$\Delta S_i = \frac{Q_i}{T} \quad \text{et on vérifie effectivement que :}$$

$$\Delta S_{cycle} = \sum_{cycle} \Delta S_i = \sum_{cycle} \frac{Q_i}{T} = \frac{Q_A}{T_{chaude}} + \frac{Q_C}{T_{froide}} = 0$$

$$\frac{Q_A}{T_{chaude}} + \frac{Q_C}{T_{froide}} = 0 : \text{Egalité de Clausius}$$

I.10.6 Moteur ditherme réel

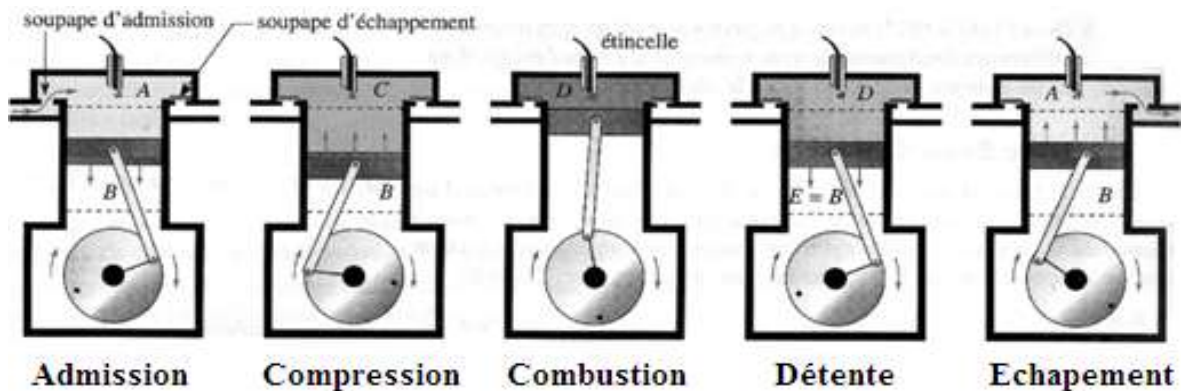
Un moteur de Carnot est très compliqué (donc très cher) à réaliser, pour des raisons techniques (et non théoriques). On fabrique donc des moteurs plus simples (moins cher) mais non réversibles (donc avec un rendement plus faible ou bien un travail perdu plus faible).

I.10.6.1 Cycle de Beau De Rochas (essence).

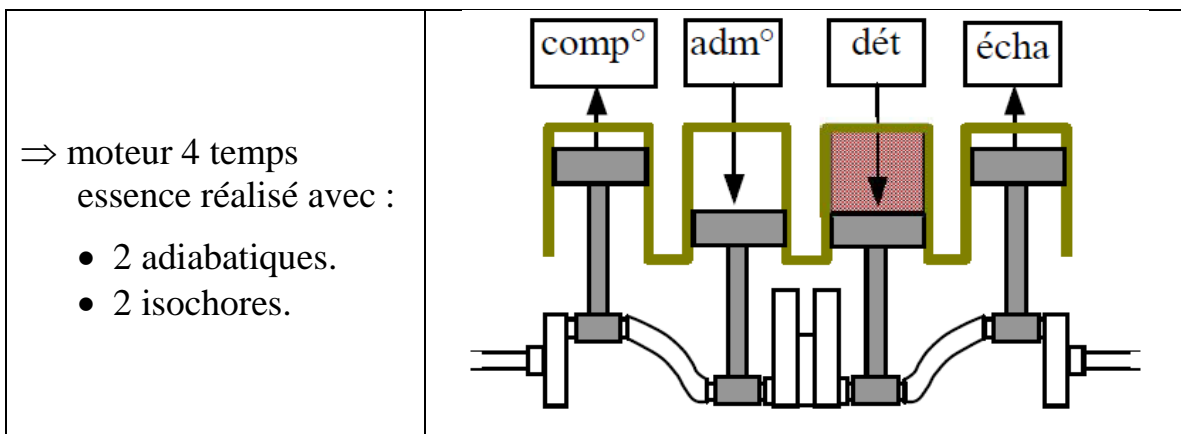
Moteur essence à 4 trajets verticaux (4 "temps") par cycle.

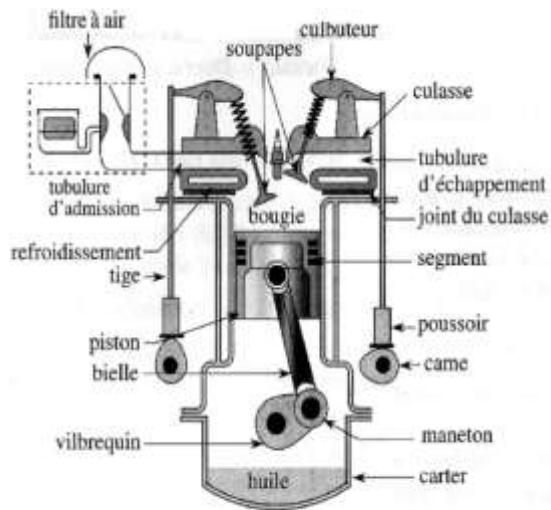
Le moteur de la voiture est un autre exemple de machine (la combustion de l'essence fournit de la chaleur qui est converti en travail de déplacement).

Dans ce type de moteur, le travail est fourni par la combustion rapide (explosion) d'un mélange essence-air. L'évolution thermodynamique est donnée par le cycle de Otto du moteur à essence (figure ci-dessous), ou encore de Beau Rochas comme il est nommé dans les livres français du nom de ce chercheur qui le premier proposa ce cycle moteur (1862). Mais c'est l'allemand Otto qui le premier présenta un prototype de ce moteur (1878), en 1893 un autre allemand, Diesel, réalisa un moteur sans allumage par bougie qui pouvait fonctionner avec un combustible moins raffiné que l'essence, c'est le cycle du moteur à combustion diesel.

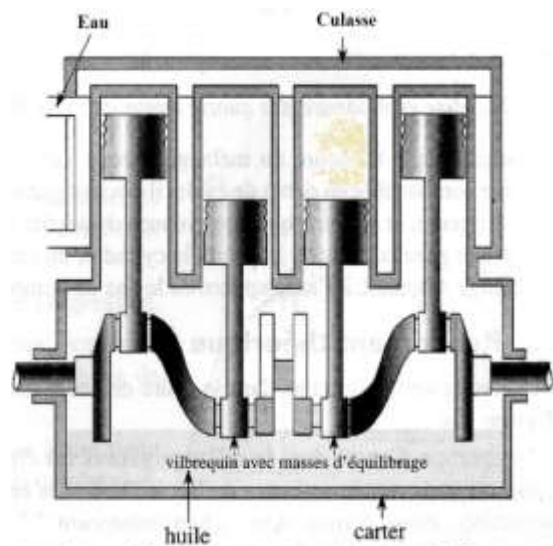


Départ du cycle : explosion lorsque le piston est au point mort haut : mélange explosif comprimé à la main (manivelle) ou à l'aide d'un moteur électrique série (lanceur).

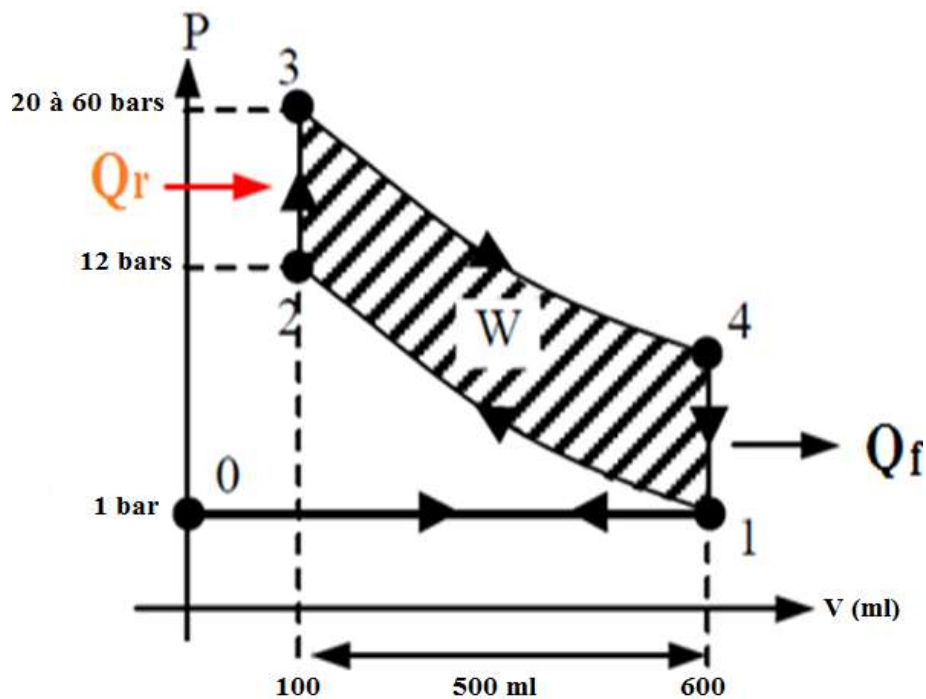




Cylindre d'un moteur à essence



Coupe d'un moteur à essence à quatre cylindres



Cycle de Beau De Rochas (Cycle Otto)

Moteur essence à 4 cylindres à 2 litres

0 → 1 : Admission du mélange air-essence sous 20°C. Admission du mélange imposée par l'inertie mécanique.

1 → 2 : Compression adiabatique (course des pistons très rapide : 6m/s à 3000 tr/min) à 330 °C – 12 bars. Compression imposée par l'inertie mécanique terminée par l'explosion.

2 → 3 : Explosion très rapide (⇒ compression isochore) de 800 °C à 4000 °C.

3 → 4 : Détente adiabatique avec production de travail. Détente des gaz brûlés provoquée par la chaleur de l'explosion (réaction chimique).

4 → 1 : baisse de pression lors de l'ouverture de la soupape d'échappement.

1 → 0 : Echappement des gaz brûlés imposé par l'inertie mécanique.

I.10.6.2 Évaluation thermodynamique

Sur les deux isentropiques $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$, aucune chaleur n'est échangée par définition (adiabatiques). Le mélange reçoit de la chaleur ($Q_r > 0$) au cours de l'explosion (portion $2 \rightarrow 3$), et fournit de la chaleur ($Q_f < 0$) lors de la détente isochore (portion $4 \rightarrow 1$).

Le bilan thermique sur un cycle montre que :

$$W_{total} = W_{12} + W_{34} = -Q_r - Q_f$$

Avec : $Q_r = nC_v(T_3 - T_2)$ et $Q_f = nC_v(T_1 - T_4)$

Le rendement énergétique du cycle de Beau De Rochas du moteur à combustion est donné sous la forme :

$$r = \frac{|W|}{Q_r} = 1 + \frac{Q_f}{Q_r}$$

$$r = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

Le rendement théorique du moteur à combustion, avec un gaz parfait, est inférieur au rendement théorique du cycle de Carnot qui serait dans ce cas $r = 1 - \frac{T_1}{T_3}$, les valeurs extrêmes des températures.

En supposant que le fluide moteur est un gaz idéal, les conditions d'évolution des volumes de V_1 à V_2 et réciproquement obéissent aux conditions des transformations adiabatiques, le rendement r peut s'écrire sous la forme : $r = 1 - \alpha^{(1-\gamma)}$

Avec $\alpha = \frac{V_1}{V_2}$. Ce rapport est appelé taux de compression volumétrique.

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$: rapport des capacités calorifiques à pression constante et volume constant. Il est supposé constant.

Le rendement r augmente avec le taux de compression. La puissance des moteurs est limitée par la résistance au stress de l'explosion. La nature des fuels actuels permet d'atteindre des valeurs de l'ordre de $\alpha = 8$, il y aurait auto-combustion pour des taux supérieurs. La puissance mécanique des moteurs à essence peut aller jusqu'à 3 MW.

I.11 Relations fondamentales : Exemples d'applications

I.11.1 Energie Interne

Les lois de la thermodynamique donnent pour un système fermé :

$$dU = \delta Q + \delta w \quad (\text{première loi})$$

$$\delta w = -PdV \quad (\text{en se limitant au travail mécanique})$$

$$\delta Q = TdS \quad \text{pour un processus réversible (2^{ième} loi)}$$

Donc :

$$\boxed{dU = TdS - PdV} \quad \text{pour un processus réversible}$$

I.11.2 Energie libre de Gibbs

D'autre part : $H = U + PV$ par définition

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$= TdS - PdV + PdV + VdP$$

Donc :

$$\boxed{dH = TdS + VdP} \quad \text{pour un processus réversible}$$

Egalement : $G = H - TS$ par définition

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

$$= TdS + VdP - TdS - SdT$$

Donc : $\boxed{dG = VdP - SdT}$ pour un processus réversible

Remarque :

- $dG = 0$ si le processus réversible est conduit à T et P constantes,
- G est une mesure de la stabilité chimique relative pour une phase,
- G peut être déterminé pour chaque phase en mesurant H et S pour la réaction de cette phase à partir des éléments,
- G peut être déterminé pour chaque T et P mathématiquement.

I.11.3 Energie libre de Helmholtz

Il est parfois utile de définir la fonction d'état F , énergie libre de Helmholtz :

$$F = U - TS$$

$$\begin{aligned}dF &= dU - d(TS) = dU - TdS - SdT \\ &= TdS - PdV - TdS - SdT\end{aligned}$$

Donc :

$$\boxed{dF = -PdV - SdT} \text{ pour un processus réversible}$$

En résumé, pour toute transformation réversible :

| | |
|---|--|
| $dU = TdS - PdV$ <p>où $U = f(S, V)$</p> | $dH = TdS + VdP$ <p>où $H = g(S, P)$</p> |
| $dG = VdP - SdT$ <p>où $G = i(P, T)$</p> | $dF = -PdV - SdT$ <p>où $F = h(T, V)$</p> |

A partir de chacune de ces équations on peut exprimer quelques dérivées partielles de U, H, F et G:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P, & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T, & \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P &= T, & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -P, & \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S, & \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= V, & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S\end{aligned}$$

et on peut démontrer (voir TD), les relations suivantes, que l'on appelle: relations de Maxwell:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\end{aligned}$$

Les relations fondamentales montrent que G est la fonction centrale de la thermodynamique. En effet, si l'on connaît complètement G en fonction de T et P, on peut en déduire toutes les autres fonctions d'état du système :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad U = G - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Remarque sur la validité des relations fondamentales :

Ces relations sont valides pour tout processus réversible. De plus, si les fonctions d'état du système ne dépendent que de deux variables indépendantes, les relations sont valides pour tout processus, même irréversible.

I.12 Relation d'Helmholtz

De la définition de l'enthalpie libre $G=H-TS$ en remplaçant S par $-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \text{ en divisant par } T^2 \text{ et en réarrangeant}$$

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P \quad \boxed{\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}}$$

C'est la relation d'Helmholtz qui montre que si l'enthalpie d'un système est connue on peut aussi déterminer l'expression de G en fonction de T.

Cette relation est surtout utile pour exprimer l'effet de T sur ΔG d'un processus (une réaction chimique par exemple) en fonction de ΔH :

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

Chapitre II :

Potentiel chimique – Diagrammes d'équilibre des phases des corps purs

II.1 Potentiel chimique

Nous venons de voir que :

- l'évolution des systèmes isolés est contrôlée par l'entropie,
- l'évolution des systèmes fermés est contrôlée par l'enthalpie libre,
- qu'en est-il des systèmes ouverts ?

Prenons des exemples :

- deux ballons remplis d'azote
- deux ballons remplis d'azote et d'oxygène, respectivement
- une casserole d'eau

Si P impose les variations de volume, et T impose les variations d'entropie, qu'est ce qui impose les variations de nombre de mole de matière ?

n étant un facteur extensif, quel est le facteur intensif qui lui est associé?

II.1.1 Fugacité

L'utilisation pratique des équations d'état implique des calculs difficiles et prend beaucoup de temps. Par exemple, lors de la **transformation isothermique** la variation d'énergie de

Gibbs est égale à : $\int_1^2 V dP$

Mais pour trouver cette intégrale, il est indispensable de substituer dans l'expression V en fonction de P (ou bien P en fonction de V).

* Pour un **gaz parfait** ce problème a une solution très simple en conformité avec l'équation de **Mendéléev-Clapeyron** :

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

* Cependant, avec le **gaz réel**, pour lequel il est impossible de prendre l'intégrale

$\int_1^2 V dP$ dans le cas général, c'est-à-dire avec P et T quelconques.

Lewis a proposé en 1901 un autre moyen pour simplifier le calcul : il a introduit une certaine fonction f de P, dite **fugacité** (de l'anglais *fugacity*, volatilité), dont la substitution à la pression dans l'équation de ΔG_T donne la possibilité d'utiliser cette dernière pour le **gaz réel**.

Ainsi la nouvelle fonction est définie par l'équation :

$$\Delta G_T = RT \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) \quad \text{ou} \quad dG_T = RT d \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right)$$

$$G = RT \ln(f) + \varphi(T) \quad \text{ou} \quad f_T = \varphi(T) \exp\left(\frac{G}{RT}\right)$$

C'est pourquoi en conformité avec $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT}$$

d'où
$$RT \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) = \int_1^2 V dP$$

La **fugacité** peut être définie comme la pression que doit produire le système réel considéré pour exercer la même action que le **système idéal**. On peut donc l'appeler **pression corrigée** (efficace). Elle caractérise l'écart relativement à l'**état idéal** et, tout comme la pression pour le gaz parfait, elle peut être considérée comme la mesure de dispersité du corps, c'est-à-dire la tendance de ce dernier à occuper un plus grand volume.

Lorsque le gaz réel s'approche de l'état idéal, f se rapproche en grandeur de P, de sorte que pour le gaz parfait, à toutes les pressions, les deux valeurs deviennent égales, c'est-à-dire

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P}\right) = 1$$

Il est à souligner que le remplacement de P par f dans les équations du gaz parfait lors du passage au gaz réel n'est valable que pour la **transformation isothermique**, car la fugacité est une fonction isothermique spécifique.

Pour la caractéristique du degré d'écart du gaz par rapport à l'état idéal, on introduit également la grandeur:

$$\gamma = \frac{f}{P} \quad \text{qu'on appelle coefficient d'activité ou bien coefficient de fugacité.}$$

II.1.2 Potentiel chimique pour un gaz parfait.

Pour toute transformation isotherme d'un gaz parfait nous avons :

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT \text{Log} \frac{P_2}{P_1}$$

et

$$G_2 = G_1 + nRT \text{Log} \frac{P_2}{P_1}$$

Si on considère l'état 1 comme état de référence à $P_1 = 1 \text{ atm}$ (c'est à dire $G_1 = G^\circ$)

On peut écrire : $G(P) = G^\circ + nRT \text{Log} P$ avec P en atm.

Cette relation est utilisée pour la définition du potentiel chimique.

C'est l'enthalpie libre molaire : $\left(\frac{G(P)}{n} \right)$ que l'on note μ .

D'où

$$\mu = \frac{G(P)}{n} = \frac{G^\circ}{n} + RT \text{Ln} P$$

Si $P_0 = 1$ atmosphère, le terme $\frac{G^\circ}{n}$, qui dépend que de T , est le *potentiel chimique standard* μ° .

Donc :

$$\mu = \mu^\circ + RT \text{Ln} P$$

Dans un mélange de gaz parfaits chaque constituant est caractérisé par une expression analogue où P_i est la pression partielle du gaz dans le mélange :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Ln} P_i$$

Où $P_i = X_i \cdot P$, soit :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Ln} P + RT \text{Ln} X_i$$

Soit encore :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ*} + RT \text{Ln} X_i$$

II.1.3 Potentiel chimique pour un gaz réel.

Les relations établies pour un gaz parfait en fonction de la pression sont valables pour un gaz réel, à condition de remplacer la pression par la **fugacité f** du gaz réel.

D'où le **potentiel chimique** d'un gaz réel :

$$\mu = \mu^\circ + RT \text{Log} f$$

μ° ne dépend que de la température (car $P_0 = 1 \text{ atm}$).

II.1.4 Potentiel chimique μ et énergie interne U

L'énergie interne (tout comme le volume et l'entropie) est proportionnelle au nombre de moles.

L'énergie interne est donc une grandeur extensive.

Par contre, la variable $\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{V,S}$ (à volume et entropie constante) est une *grandeur intensive* correspondant au nombre de moles : c'est la grandeur qui impose le sens des échanges de molécules : on l'appelle *potentiel chimique* :

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

dU peut alors s'écrire : $dU = T.dS - P.dV + \mu.dn$

Dans l'expression ci-dessus le terme $\mu.dn$ représente une nouvelle forme d'énergie : c'est l'*énergie chimique*.

Contrairement aux deux autres formes d'énergie, c'est cette fois la grandeur intensive qui ne se manifeste pas directement à nous. Le potentiel chimique règle les échanges de matière tout comme la pression règle les échanges de volume et la température les échanges d'entropie.

Quand μ est grand, le corps tend à s'échapper de la phase considérée et s'il en existe une autre dans laquelle ce potentiel chimique est plus petit, un échange de matière aura lieu entre les deux phases.

Le potentiel chimique ainsi défini : $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{V,S}$ est une mesure de la variation de l'énergie interne d'une phase lorsqu'on lui ajoute une mole du corps sans rien changer par ailleurs.

Cela signifie que cette définition ne s'applique qu'à volume et entropie constants, ce qui n'est pas très commode pour étudier les réactions chimiques habituelles.

II.1.5 Potentiel chimique μ et enthalpie libre G

A partir de l'enthalpie libre on peut écrire : $G = G(T, P, n) = U - T.S + P.V$

$$dG = dU - T.dS - S.dT + P.dV + V.dP$$

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

de sorte que : $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S$ $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V$ $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \mu$

Jusqu'à présent nous avons étudié globalement les réactions chimiques en exprimant l'enthalpie libre à pression et température constantes ($\Delta G_{T,P}$) pour le mélange.

Il est important cependant de considérer parallèlement les propriétés de chacune des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel, en particulier l'apport de l'espèce chimique à l'enthalpie libre du système.

Cette contribution énergétique, associée à une mole de constituant du mélange, s'appelle l'*enthalpie libre molaire* (g) d'une espèce.

Cette enthalpie libre molaire est égale au *potentiel chimique* pour une mole de corps pur.

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

II.1.6 Condition d'équilibre entre deux phases d'un corps pur

Si On suppose *a priori* que chaque phase est en équilibre interne et que les deux phases sont à la même température et sous la même pression.

Si G est l'enthalpie libre du système, la condition d'équilibre est :

$$dG = 0.$$

Si G_1 et G_2 sont les enthalpies libres des deux phases du système à la même température T et sous la même pression P , on a:

$$G = G_1 + G_2$$

et la condition d'équilibre s'écrit :

$$dG = dG_1 + dG_2 = 0, \text{ avec } n = n_1 + n_2$$

or

$$dG_1 = \mu_1 \cdot dn_1 ; \quad dG_2 = \mu_2 \cdot dn_2 ; \quad dG = \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2 = 0 \quad (P \text{ et } T \text{ C}^{tes})$$

d'où, avec $dn = 0$ si le système est fermé : $dn_1 + dn_2 = 0$ et $dn_1 = -dn_2$

$$dG = \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2 = 0 = (\mu_1 - \mu_2) \cdot dn_1$$

la condition d'équilibre s'écrit donc :

$$\mu_1 - \mu_2 = 0$$

d'où : $\mu_1 = \mu_2$

On en déduit que le passage de matière de la phase 1 à la phase 2, qui correspond à $dn_1 < 0$, n'est possible (puisque $dG < 0$ est la condition d'évolution du système) que si :

$$\mu_1 > \mu_2$$

Exemple : équilibre eau-vapeur

II.1.7 Potentiel chimique d'un corps pur condensé

Pour les corps purs condensés, liquides ou solides, le potentiel chimique dépend très peu de la pression en général par rapport à ce qui se passe en phase gazeuse; une légère approximation consiste à écrire, si la pression n'est pas trop grande :

$$\mu_i = \mu_i^\circ$$

Les variations de μ avec T et P permettent de définir les coefficients de dilatation cubique et de compressibilité. Ces coefficients sont petits, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} pour les liquides, encore plus petits pour les solides.

II.1.8 Potentiel chimique dans les mélanges

Lorsqu'on mélange deux corps purs, deux situations peuvent se présenter :

- les molécules des deux corps interagissent très peu les unes avec les autres et les grandeurs caractéristiques du mélange sont pratiquement égales à la somme des grandeurs caractéristiques des corps purs,
- il y a une forte interaction entre les molécules et les grandeurs caractéristiques du mélange sont différentes.

Dans le premier cas, l'enthalpie de mélange est nulle et on dit qu'on a affaire à une *solution idéale* (Voir chapitre III), quel que soit l'état physique du mélange, liquide, solide ou gazeux.

Dans le second cas on dit qu'il s'agit d'une *solution réelle* (Voir chapitre III).

II.1.9 Potentiel chimique dans les mélanges gazeux

Nous avons vu plus haut que pour un gaz parfait :

$$\mu = \mu^{\circ*} + RT \ln(x)$$

où x représente la fraction molaire du gaz dans le mélange.

On peut en déduire que dans un mélange gazeux le potentiel chimique d'un gaz parfait, à T et P constantes, est égal à la somme de son enthalpie libre molaire (standard si la pression est la pression atmosphérique) lorsqu'il se trouve à l'état *pur* à la température T et sous la pression P, et d'un terme correctif dépendant de sa fraction molaire.

Si l'on mélange une mole de gaz parfait A, à la température T et sous la pression $P=1\text{atm}$, à une mole de gaz parfait B dans les mêmes conditions de température et de pression, on peut écrire pour chaque gaz avant mélange :

$$\mu_A = \mu_A^\circ ; \mu_B = \mu_B^\circ$$

et après mélange il faut écrire :

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^\circ + RT \ln(P_A) & ; & & \mu_B &= \mu_B^\circ + RT \ln(P_B) \\ \mu_A &= \mu_A^{\circ*} + RT \ln(x_A) & ; & & \mu_B &= \mu_B^{\circ*} + RT \ln(x_B) \end{aligned}$$

et l'enthalpie libre du mélange vaut :

$$G = \mu_A + \mu_B = G^\circ + RT \ln(x_A \cdot x_B)$$

où le terme $R \cdot T \cdot \ln(x_A \cdot x_B)$ représente l'*enthalpie libre de mélange*.

II.1.10 Potentiel chimique dans les mélanges liquides (solutions)

Pour un certain nombre de solutions l'expression du potentiel chimique est analogue à celle des gaz parfaits :

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln(x_A)$$

où x_A représente une fraction molaire.

Si la relation ci-dessus est vraie quel que soit x , la courbe $\mu = f(\ln x)$ est une droite pour l'intervalle [0-1] (domaine de variation de x).

En fait, deux cas peuvent se produire :

- on obtient une droite dans tout le domaine de concentration, donc pour toute valeur de x la solution est une **solution idéale** ;
- on obtient une droite uniquement dans le domaine des solutions diluées, après quoi on observe un écart à l'idéalité, la solution est une **solution réelle**.

Pratiquement on observe assez peu de solutions idéales et le plus souvent le terme μ_A° est obtenu par interpolation aux grandes dilutions.

Dans un mélange binaire (A-B) si l'un des constituants se comporte de façon idéale, l'autre doit le faire aussi; si le solvant B (le composant majoritaire) obéit à l'équation :

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln(x_B)$$

le soluté A (le composant minoritaire) obéit à l'équation :

$$\mu_A = \mu_A^{\circ*} + RT \ln(x_A)$$

où $\mu_A^{\circ*}$ est une valeur interpolée alors que μ_B° est une valeur vraie.

Pour deux liquides complètement miscibles (capables de se mélanger en toute proportion) A et B, toutes les concentrations sont possibles et on peut considérer que dans un domaine l'un des corps est infiniment dilué dans l'autre. On peut alors obtenir trois cas différents :

- ✓ dans le cas 1, A est le soluté infiniment dilué dans B et l'on a :

$$\mu_A = \mu_A^{\circ*} + RT \ln(x_A)$$

- ✓ dans le cas 2 c'est B qui est soluté, infiniment dilué dans A et l'on a :

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln(x_A)$$

- ✓ dans le cas 3, la solution n'est pas idéale.

Il faut alors utiliser un terme correctif tel que :

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln(x_A \cdot \gamma_A)$$

où le terme $(x \cdot \gamma)$ s'appelle *activité* (se note a) du composé A dans la solution. Le terme γ s'appelle *coefficient d'activité* du composé.

On a donc :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(a)$$

Les coefficients d'activité dépendent des concentrations :

| C(mol/l) | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | $5,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $5,0 \cdot 10^{-2}$ |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| H ⁺ | 0,982 | 0,976 | 0,967 | 0,934 | 0,914 | 0,855 |
| Na ⁺ | 0,962 | 0,975 | 0,965 | 0,928 | 0,903 | 0,820 |
| Ag ⁺ | 0,982 | 0,975 | 0,965 | 0,925 | 0,897 | 0,800 |
| PO ₄ ³⁻ | 0,849 | 0,795 | 0,726 | 0,506 | 0,395 | 0,160 |

Dans la pratique, pour les réactions en solution, pour éviter que le terme γ ne varie pas trop, on ajoute un *électrolyte*, indifférent pour la réaction, en excès. Ainsi les potentiels chimiques des espèces réactives ne varient pratiquement pas au cours de la réaction du fait du changement de dilution.

II.2 Variance d'un système en équilibre

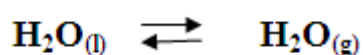
II.2.1 Définition de la variance

D'une manière générale un équilibre chimique dépend de trois facteurs : la température, la pression totale, les concentrations ou pressions partielles des constituants. Ces grandeurs constituent les facteurs d'équilibre du système.

La variance d'un système en équilibre est le nombre de facteurs d'équilibre *indépendants*. C'est aussi le nombre de facteurs que l'on peut modifier tout en conservant le système en état d'équilibre thermodynamique.

La variance donne aussi une indication de l'évolution de la température d'un corps ou d'un mélange en fonction du temps.

Exemple : Prenons l'exemple de l'équilibre d'ébullition de l'eau pure à la température T et sous la pression totale P :



où les facteurs d'équilibre sont: T, P et P(H₂O_(g)). Le nombre total de facteurs d'équilibre est 3.

Mais il existe une relation entre la pression partielle de vapeur d'eau et la pression totale P.

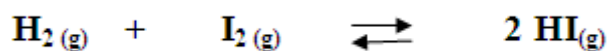
En plus, la pression partielle de vapeur d'eau (tension de vapeur saturante) est fonction de la température puisque la constante d'équilibre K n'est fonction que de T et qu'elle est égale à cette pression partielle.

On en déduit que la variance du système vaut 1 et l'on dit que cet équilibre est monovariant.

Cela signifie que le système eau liquide / eau vapeur reste en équilibre lorsqu'on modifie seulement l'un des facteurs d'équilibre à la fois, la température ou la pression totale par exemple .

Remarque : Quand on travaille à pression totale constante (P atmosphérique par exemple), on impose une contrainte supplémentaire et le système devient invariant (variance égale à 0).

Exemple : Prenons un autre exemple, plus compliqué :



où les facteurs d'équilibre sont : T, P et les pressions partielles d'hydrogène, d'iode et d'iodure d'hydrogène.

Il existe des relations évidentes entre ces facteurs d'équilibres :

$$P = P_{\text{H}_2} + P_{\text{I}_2} + P_{\text{HI}} ;$$

(Remarque)
$$K_P(T) = \left[\frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}} \right]$$

Mais est-on sûr de ne pas oublier des relations ? Comment alors trouver la valeur de la variance ?

II.2.2 La règle des phases (GIBBS)

Une autre manière de calculer la variance d'un système en équilibre consiste à lui appliquer la règle des phases, encore appelée règle de GIBBS.

Si le système est constitué de m espèces chimiques en équilibre entre les différentes phases du système (solide, liquide, gaz), le nombre de constituants indépendants c est donné par la relation :

$$c = m - r,$$

où r représente le nombre de relations entre les différents constituants.

Dans l'exemple ci-dessus, il y a trois constituants et une relation entre ces constituants : l'équation chimique qui traduit l'équilibre, donc deux constituants indépendants seulement.

La variance dans la règle des phases s'exprime par :

$$v = c + n - \phi$$

où c est le nombre de constituants indépendants,

ϕ le nombre de phases en équilibre dans le système,

n le nombre de facteurs d'équilibre qui sont T et P susceptibles d'influencer l'équilibre; n est égal à 1 lorsque toutes les phases sont condensées (liquides et solides), ou 2 s'il y a au moins une phase gazeuse.

Si l'on reprend l'exemple de l'ébullition de l'eau pure, on trouve deux constituants (l'eau liquide et eau vapeur), une relation qui les lie (loi d'action de masse) deux phases (liquide et vapeur), et n = 2 puisqu'il y a une phase gazeuse; on trouve bien v = 1.

Prenons maintenant l'exemple de la *fusion d'un corps pur* :

$c = 1$ de la même façon,

$\phi = 2$ (solide et liquide)

et $n = 1$ puisqu'il n'y a que des phases condensées ;

On trouve dans ce cas $v = 0$: l'équilibre est *invariant*, ce qui signifie qu'on ne peut modifier *aucun* facteur d'équilibre sans rompre l'équilibre;

La conséquence très importante est que *la fusion des corps purs a lieu à température fixe*. Le point de fusion d'un corps pur, à la pression atmosphérique, est une constante physique caractéristique du corps.

Prenons ensuite l'exemple de la *solidification* d'un alliage binaire A_xB_y à partir de la phase liquide.

Dans ce cas, $c = 2$ puisqu'il y a deux constituants indépendants A et B, la formule chimique n'étant pas une relation,

et il y a 2 phases;

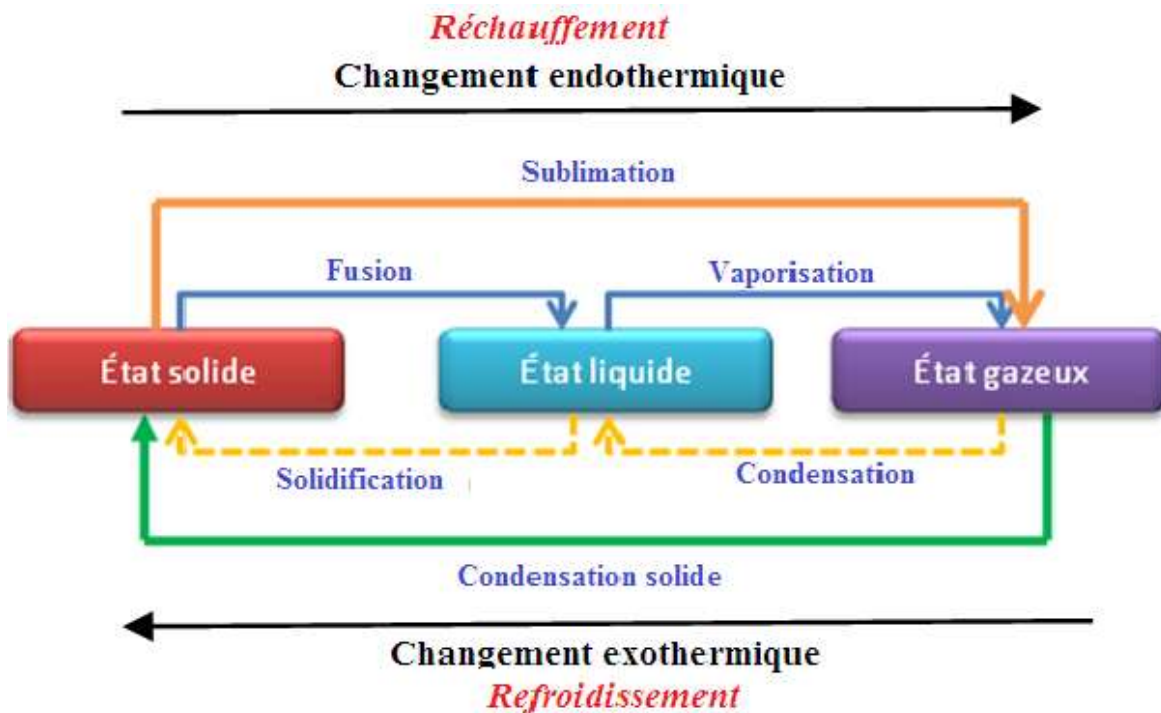
on en déduit que l'équilibre de solidification est monovariant. La conséquence importante est que, contrairement à un corps pur, un alliage ne se solidifie pas à température constante, mais sur une plage de températures pour une composition donnée.

II.3 Equilibre des phases des corps purs

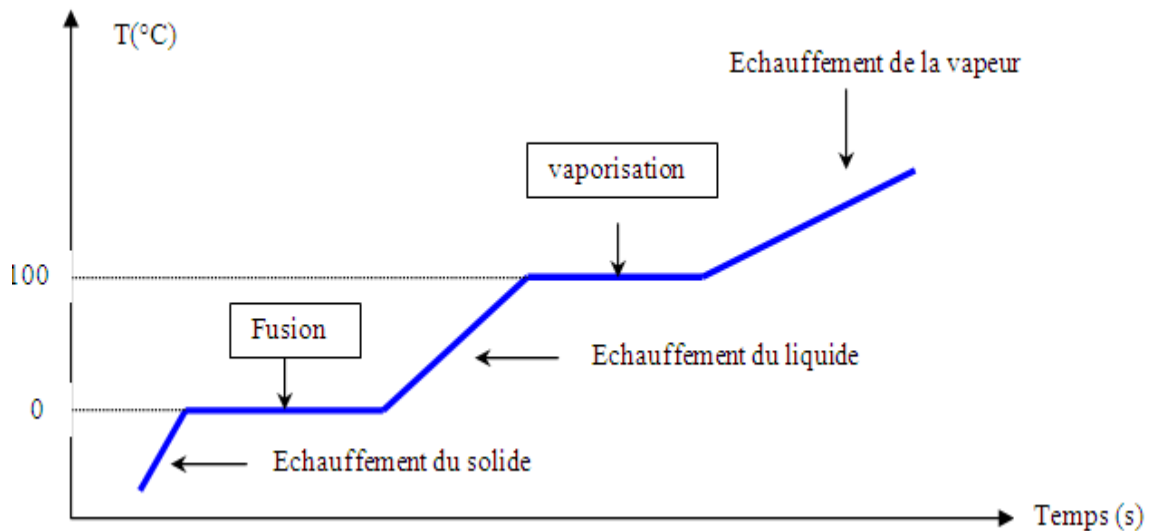
II.3.1 Les différents états d'un corps pur

Un corps pur (système constitué d'une seule espèce chimique) peut exister sous les trois états (que l'on appelle également *phases*) *solide*, *liquide* ou *gazeux* suivant les conditions de température et de pression. Le passage d'un état à l'autre est appelé «*transition ou changement de phase*».

La figure ci-dessous résume les différentes transitions de phases possibles pour un corps pur, hormis le cas particulier des transformations allotropiques (changements de structure cristalline de certains composés solides).



L'exemple de l'eau pure permet d'illustrer (à une pression correspondant à la pression atmosphérique) deux changements de phase d'un corps pur : la fusion (de la glace) et la vaporisation de l'eau liquide.



Durant les transitions les deux phases coexistent en équilibre :

- mélange d'eau et de glace durant la phase de **fusion** et,
- mélange d'eau et de vapeur d'eau pendant la **vaporisation**.

Les transitions de phase présentent un intérêt théorique et pratique. Elles sont par exemple très largement utilisées dans les machines thermiques en raison des grandes énergies mises en jeu.

Remarque : Une *vapeur* est un gaz, mais le terme est utilisé en général pour décrire l'état gazeux d'une substance habituellement liquide ou solide.

II.3.2 Variation de G avec T et P pour un corps pur

Par définition de G et H: $G = H - TS = U + PV - TS$

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

D'après les première et deuxième lois de la thermodynamique, appliquées à un processus réversible:

$$dU = TdS - PdV$$

Par conséquent, pour tout processus réversible (à l'équilibre):

$$dG = VdP - SdT$$

Si on considère dG comme la différentielle totale exacte de G(P,T), on a:

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

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

G, V et S sont des fonctions extensives, c'est-à-dire que leur valeur dépend de la quantité de matière considérée (au contraire de P et T qui ne dépendent pas de la taille du système). Par exemple, pour une mole, on a:

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

L'entropie S et le volume V sont toujours positifs. De plus, le volume d'une quantité donnée de gaz est toujours beaucoup plus grand que le volume de liquide correspondant. D'autre part, l'entropie du gaz est plus grande que celle du liquide.

Les équations : $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}$

permettent aussi d'exprimer l'effet de la pression et de la température sur le changement d'énergie libre ΔG qui accompagne une transformation quelconque. Ainsi:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_2$$

où 1 et 2 désigne deux états du système (deux phases par exemple).

Le changement d'énergie libre lors de la transition 1 \rightarrow 2 varie selon:

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial(\bar{G}_2 - \bar{G}_1)}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial(\bar{G}_1)}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 = \Delta \bar{V}$$

Si la transition s'accompagne d'une augmentation de volume, ΔG augmente avec P . La transition sera donc favorisée par une diminution de la pression.

De la même façon:
$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T}\right)_P = -\Delta \bar{S}$$

La variation de G avec la température et la pression permet de prédire le diagramme de phases des corps purs. En effet, l'entropie d'un corps pur, qui reflète son degré d'organisation, diminue selon:

$$S_{\text{gaz}} > S_{\text{liquide}} > S_{\text{solide}}$$

La pente des courbes $G(T)$ ($=-S$) est donc plus négative pour le gaz que pour le liquide, et plus négative pour le liquide que pour le solide. C'est pourquoi le chauffage d'un solide pur à une certaine pression constante P_1 provoque la fusion puis la vaporisation du corps. À une température donnée, l'effet de la pression sur la valeur de G est proportionnel au volume du corps pur dans la phase considérée. G diminue si P diminue.

II.3.3 Diagramme de phase

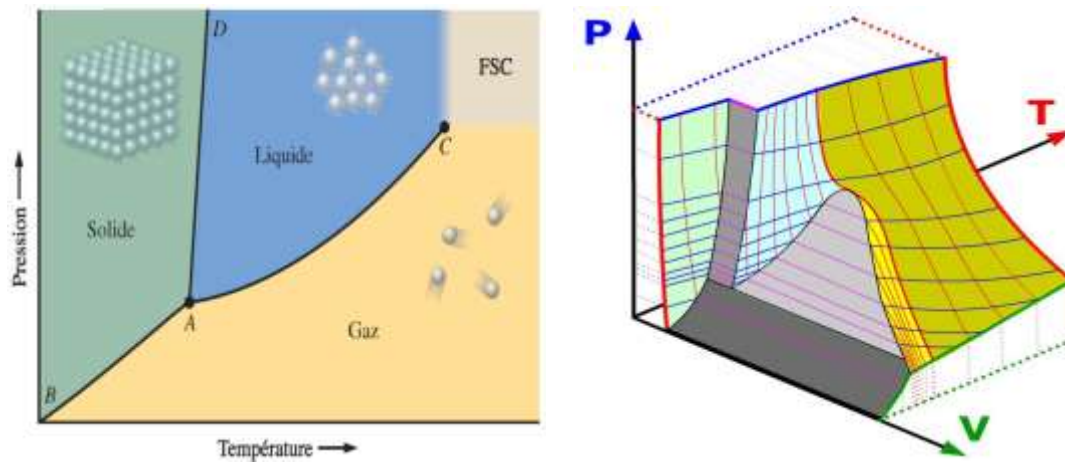
Un diagramme de phase est une représentation graphique de l'état physique d'un système, (corps pur ou mélange composé de différents corps purs).

C'est une représentation graphique utilisée généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système, en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés.

- ✓ Pour les **corps purs**, on représente généralement la **pression en fonction de la température**.
- ✓ Pour les **mélanges binaires**, on représente la **température en fonction de la fraction molaire**.

Pour chaque système, le diagramme de phase sera différent, car il dépend des propriétés thermodynamiques des différents composants.

Exemple de diagramme de phases représentant les températures, les pressions et les états physiques d'un corps purs :



II.3.4 Pression de vapeur

Soit un corps pur en phase condensée, c'est-à-dire liquide ou solide. La pression de vapeur est la pression sous laquelle le corps placé seul à une température donnée constante, est en équilibre avec sa vapeur. Autrement dit, c'est la pression sous laquelle le liquide bout (ou encore le solide se sublime), à la température considérée.

Si le liquide pur est initialement placé sous vide, la pression de vapeur est la pression d'équilibre au-dessus du liquide. Ainsi, à la température d'ébullition normale, la pression de vapeur du liquide est 1 bar.

Dans le diagramme de phase $P(T)$, la pression de vapeur du liquide est représentée en fonction de la température par la ligne d'équilibre liquide-gaz. De la même façon, la pression de vapeur du solide est représentée en fonction de la température par la ligne d'équilibre solide-gaz.

Dans un système qui contient plusieurs constituants, par exemple un corps pur A liquide placé dans l'air sous une certaine pression totale, la pression de vapeur de A est la pression partielle de A à l'équilibre avec le liquide à la température considérée. On peut démontrer que P_{vapeur} de ce liquide varie avec P_{totale} selon l'expression:

$$\left(\frac{\partial P_{\text{vapeur}}}{\partial P_{\text{totale}}} \right)_T = \frac{\bar{V}_{\text{liquide}}}{\bar{V}_{\text{gaz}}}$$

De la même manière, P_{vapeur} d'un solide varie avec P_{totale} selon: $\left(\frac{\partial P_{\text{vapeur}}}{\partial P_{\text{totale}}} \right)_T = \frac{\bar{V}_{\text{solide}}}{\bar{V}_{\text{gaz}}}$

Puisque le volume molaire du gaz est considérablement plus grand que celui du liquide ou du solide, la pression de vapeur change très peu avec la pression totale. En pratique, on considère que les corps purs possèdent la même pression de vapeur qu'ils soient seuls ou en présence d'un gaz inerte.

II.3.5 Équation de Clapeyron

Afin de prédire quantitativement l'effet simultané d'un changement de P sur la température de transition ou de T sur la pression d'équilibre, il faut établir les équations des courbes d'équilibre entre phases.

Soit un corps pur dans deux phases I et II en équilibre. Le corps se trouve donc dans un état (P,T) défini par un point sur une des courbes P(T) du diagramme de phase. On a à ce point (P,T):

$$G_I = G_{II}$$

où G_I et G_{II} représente l'énergie libre d'une quantité donnée de corps pur dans la phase I ou la phase II. À une température $T+dT$, les deux phases sont à l'équilibre sous une pression $P+dP$. Les énergies libres de chaque phase ont changé mais sont encore égales:

$$G_I + dG_I = G_{II} + dG_{II}$$

Par conséquent: $dG_I = dG_{II}$

$$\text{Soit : } V_I dP - S_I dT = V_{II} dP - S_{II} dT \quad \text{ou encore: } \frac{dP}{dT} = \frac{S_{II} - S_I}{V_{II} - V_I} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

dP représente la variation de la pression d'équilibre de la transition qui accompagne une variation de la température d'équilibre dT . dP/dT est donc la pente des courbes d'équilibre P(T) du diagramme de phase. ΔS et ΔV sont les changements d'entropie et de volume qui se produisent lorsqu'une quantité donnée du corps pur subit la transition de phase. À l'équilibre, à température constante, $\Delta H = T\Delta S$; on peut donc écrire aussi:

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

Remarque :

Une simplification de l'équation de Clapeyron est la loi de Trouton, qui fixe empiriquement : $\frac{\Delta H_T}{T} = 88 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, constante de Trouton

$$\text{d'où la loi de Trouton : } \frac{dP}{dT} = \frac{88}{\Delta V}$$

Des simplifications supplémentaires de l'équation de Clapeyron peuvent être effectuées dans le cas des équilibres entre un gaz et une phase condensée (c'est-à-dire un liquide ou un solide):

$$V_{\text{gaz}} - V_{\text{phase condensée}} \approx V_{\text{gaz}} \quad \text{car} \quad V_{\text{gaz}} > V_{\text{phase condensée}}$$

$$\text{Si on suppose que la phase vapeur est un gaz parfait: } V_{\text{gaz}} = \frac{nRT}{P}$$

$$\text{et l'équation de Clapeyron devient: } \frac{dP}{dT} = \Delta S_{\text{condensée-gaz}} \frac{P}{nRT}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H_{\text{condensée-gaz}}}{nRT^2} = \frac{P \Delta \bar{H}_{\text{condensée-gaz}}}{RT^2}$$

Cette équation peut être intégrée facilement entre deux températures T_1 et T_2 si on suppose que l'enthalpie de la transition (phase~condensée → gaz) est indépendante de T entre ces bornes. On obtient alors, pour l'équilibre de vaporisation par exemple:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta \bar{H}_V}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \text{soit} \quad \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta \bar{H}_V}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta \bar{H}_V}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Une équation similaire peut être démontrée pour l'équilibre solide → gaz:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{sublimation}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

L'équation de Clapeyron pour les équilibres solide → gaz et liquide → gaz est de la forme:

$$\ln P_{\text{vapeur}} = A - \frac{B}{T}$$

Dans la littérature, on compile souvent les données expérimentales sur les pressions de vapeur à l'aide d'une équation empirique, l'équation d'Antoine:

$$\ln P_{\text{vapeur}} = A - \frac{B}{T + C}$$

II.3.5.1 Equilibre solide-liquide

L'équation de Clapeyron :
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T(V_l - V_s)}$$

Or ΔH_{fusion} est en général > 0 et $\Delta V_f = V_l - V_s = \varepsilon > 0$

Donc $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sol-liq.}}$ est une valeur grande et > 0

D'où
$$\int_{P_0}^P dp = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_f}{\Delta V_f} \frac{dT}{T}$$

Puisque en générale les liquides et les solides sont peu sensible aux effets de T et de P : $\Delta H_f \approx C^{te}$ et $\Delta V_f \approx C^{te}$, nous pouvons écrire :

$$P = P_0 + \frac{\Delta H_f}{\Delta V_f} \ln \frac{T}{T_0}$$

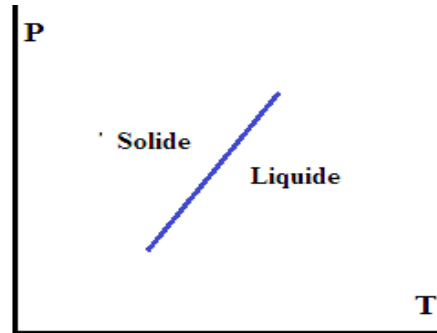
avec (T_0, P_0) est un point particulier

Cas particulier : T voisine de T_0

$$\frac{T}{T_0} = 1 + \frac{T - T_0}{T_0} = 1 + \varepsilon \quad \text{et}$$

$$\ln \frac{T}{T_0} = \ln \left(1 + \frac{T - T_0}{T_0} \right) = \frac{T - T_0}{T_0}$$

Donc
$$P = P_0 + \frac{\Delta H_f}{T_0 \Delta V_f} (T - T_0) \quad \text{et}$$



$$P = \left(P_0 - \frac{\Delta H_f}{\Delta V_f} \right) + \frac{\Delta H_f}{T_0 \Delta V_f} T$$

une fonction linéaire en T.

II.3.5.2 Equilibre liquide-gaz

L'équation de Clapeyron :
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap} \Delta V_{vap}} \quad \text{et} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} P$$

Or $\Delta H_{vap} > 0$ et $\Delta V_{vap} \approx V_g$

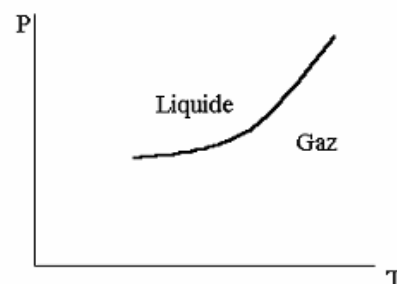
$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{liq-gaz} > 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{dP}{dT} \right)_{sol-liq} > \left(\frac{dP}{dT} \right)_{liq-gaz} \quad \text{Ce qui implique que :}$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dp}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \quad \text{et} \quad \ln \frac{P}{P_0} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

qui devient :

$$P = P_0 \exp \left[\frac{-\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

Courbe d'équilibre liquide - vapeur. Avec P_0 :



pression de vapeur à une température T_0 particulière.

II.3.5.3 Equilibre solide-gaz

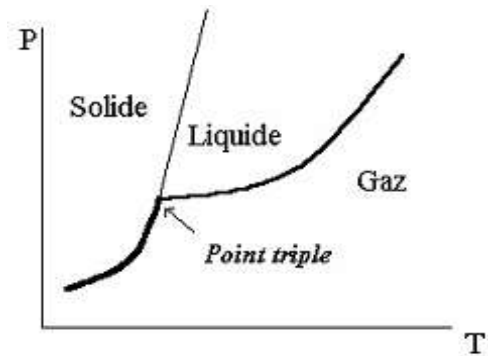
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{T \Delta V_{sub}} \quad \text{donne} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{RT^2} P$$

En général : $\Delta H_{sub} > 0$ et $\Delta H_{sub} > \Delta H_{vap}$. Ce qui implique que :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sol-gaz} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{liq-gaz} \quad \text{Par ailleurs si } \Delta H_{sub} \approx \text{cte, On a :}$$

$$P = P_0 \exp\left[\frac{-\Delta H_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

Courbe d'équilibre solide-gaz, avec P_0 : pression de vapeur saturante à la température T_0 .



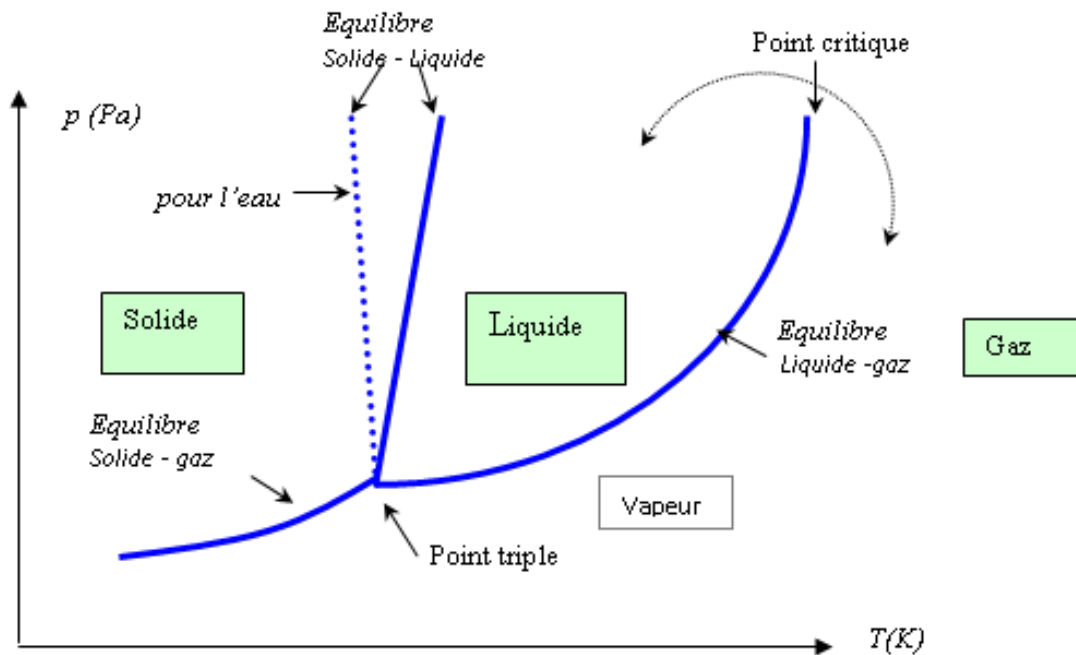
II.3.5.4 Point triple et point critique

Grâce à l'équation de Clapeyron, on peut représenter les domaines d'existence des différentes phases d'un corps pur dans un diagramme $P = f(T)$.

Le *point triple* dans un diagramme (P_0, T_0) - point particulier - est le point d'équilibre entre les trois phases du corps pur : solide, liquide et gaz; d'après ce qui précède, la courbe d'équilibre de fusion est quasiment verticale, avec en général une pente *positive*, les courbes de sublimation et de vaporisation sont plus ou moins pentues selon les cas.

Le point critique est caractérisé par une température et une pression « critiques » au-delà desquelles liquide et vapeur deviennent indiscernables.

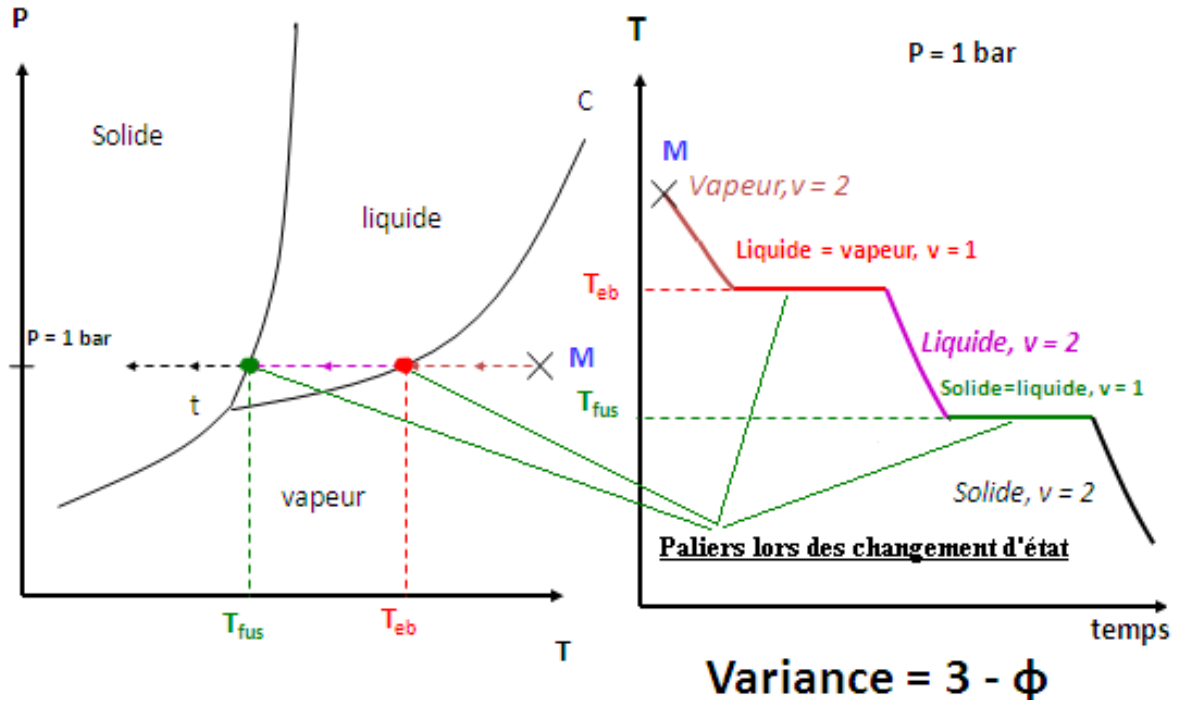
Les *courbes d'équilibre* (appelées également *courbes de saturation*) entre les trois phases peuvent être représentées sur un diagramme (P, T) de la manière générale indiquée ci-dessous.



Ce type de diagramme comporte toujours les trois courbes d'équilibres suivantes : solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz.

- ✓ Les trois courbes se coupent au **point triple**, point où les trois phases coexistent. Pour l'eau, par exemple, le point triple O a pour coordonnées $P = 6.10^{-3} \text{ atm}$; $T = 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$ ou $273,16 \text{ } ^\circ\text{K}$, en équilibre. Ce point indique également la plus basse température à laquelle le liquide peut exister.
- ✓ La courbe de l'équilibre liquide/gaz se termine au **point critique**, point au-delà duquel la transition de phase entre l'état liquide et l'état gazeux est impossible. L'augmenter de la température au-delà du point critique, permet l'obtention d'un fluide qui s'appelle **fluide supercritique**.
- ✓ L'existence du point critique a pour conséquence que la séparation en deux phases (liquide et gazeuse) n'est possible que pour des températures inférieures à la température critique. Par exemple pour l'eau, le point critique a pour coordonnées : $P_C = 194,6 \text{ atm}$ et $T_C = 364,3^\circ\text{C}$.
- ✓ Le passage de l'état liquide à l'état gaz (ou l'inverse) peut se faire de manière continue (par contournement du point critique) ou de manière discontinue (par transition de phase).
- ✓ Le passage de l'état liquide à l'état solide (ou l'inverse) ne peut se faire que de façon brutale par une transition de phase. La **courbe de fusion a une pente négative** : l'eau est un cas particulier car le volume molaire du solide est supérieur à celui du liquide ; c'est la raison pour laquelle la glace flotte sur l'eau.
- ✓ La fusion et la vaporisation sont des transitions du **premier type**, c'est-à-dire qu'au point de transition, les deux phases, en présence l'une de l'autre, sont en **équilibre**.

Courbe d'analyse thermique d'un corps pur à pression constante



Dans le cas de l'équilibre liquide-gaz, la dépendance entre la pression d'équilibre \$P\$ et la température d'équilibre \$T\$ se teste expérimentalement en utilisant l'équation approchée ci-dessous (plus connue sous le nom de *formule de Dupré*) :

$$\ln P = A - \frac{B}{T} - C \ln T \quad \text{avec } A, B \text{ et } C \text{ étant des constantes.}$$

Pour l'eau les formules approchées de Dupré-Bertrand ou de Duperray sont utilisées.

➤ Formule de **Dupré-Bertrand** :

$$\log \frac{P}{P_0} = 17,443 - \frac{2795}{T} - 3,868 \log T \quad \text{si } 273 \text{ K} \leq T \leq 473 \text{ K}$$

➤ Formule de **Duperray** :

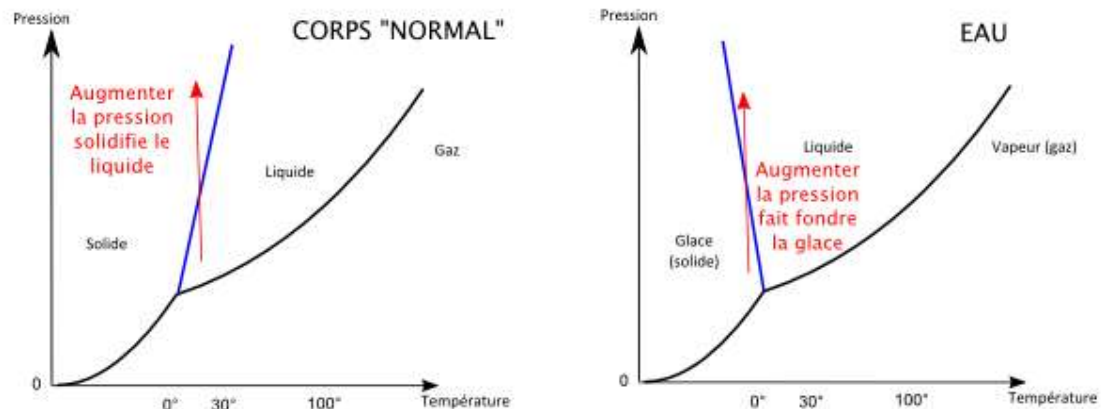
La température d'ébullition de l'eau pure, entre \$100 \text{ }^\circ\text{C}\$ et \$250 \text{ }^\circ\text{C}\$ varie en fonction de la pression selon la relation :

$$P = \left(\frac{t}{100} \right)^4 \quad P : \text{pression en atm et } t : \text{Température en } ^\circ\text{C}$$

Remarque : Pour l'équilibre liquide – gaz \$P\$ est également appelé « *pression de vapeur saturante ou tension de vapeur* ». Pour une température donnée, plus cette pression de vapeur saturante est élevée plus le liquide est dit *volatil*.

II.3.5 Propriétés inhabituelles de l'eau

Si on compare les diagrammes de phase de l'eau et d'un autre corps, on obtient ceci.



En comparant les deux courbes, on constate que les pentes des courbes de fusion sont différentes pour l'eau et l'autre corps. Nous constatons que la pente de la courbe de fusion est négative pour l'eau et pas pour l'autre corps. La pente de la courbe peut être décrite par l'équation de Clapeyron, qui permet de déduire que le liquide occupe un volume moins grand que le solide ou encore, chose tout à fait « inhabituelle » que la densité de l'eau liquide est plus élevée que la densité de l'eau solide. Ainsi, l'eau liquide atteint sa densité la plus élevée à 4°C (999,972 kg/m³). Quand elle se transforme en glace, sa densité devient 916.8 kg/m³.

Ce résultat va à l'encontre de ce que nous savons de façon générale sur les solides et liquides. Nous pensons que les matières se dilatent lors de la fusion et que la plupart des matières se comportent de cette façon. L'eau est inhabituelle à cet égard et se contracte lors de la fusion : la conséquence visible de ce fait est que la glace flotte sur l'eau liquide. Nous y sommes tellement habitués que nous ne remarquons même pas que c'est inhabituel. Pourtant, si l'on travaille dans un laboratoire avec d'autres systèmes solides/liquides on se rend compte que très souvent les solides coulent lors de la fusion.

Pour illustrer ce point, il est facile de fabriquer des glaçons d'eau et des glaçons d'huile et de les plonger dans l'huile ou dans l'eau. Nous constatons alors qu'un glaçon d'huile coule dans l'huile (parce que la densité de l'huile solide est plus grande que celle de l'huile liquide), qu'un glaçon d'eau flotte dans l'eau (parce que la densité de la glace est plus petite que la densité de l'eau liquide).

Un exemple connu de cette propriété de l'eau: les icebergs flottent. On peut dire que cette propriété participe à la capacité de soutenir la vie de notre terre : si la pente était positive alors la glace coulerait dans l'eau liquide ; pour les climats froids en hiver, la glace coulerait au fond et plus il ferait froid, plus la glace s'accumulerait au fond. Finalement, tous les fleuves et les lacs et peut-être une grande portion des océans seraient congelés du fond à la surface. Il n'y aurait probablement aucun être vivant dans les lacs et fleuves.

II.3.6 Les diagrammes thermodynamiques

II.3.5.1 Généralités

Le but primordial de ces diagrammes thermodynamiques est de permettre le calcul des quantités de chaleur et des travaux échangés par le système avec le milieu extérieur durant les évolutions considérées.

Les deux diagrammes *usuels* les plus utilisés sont le *diagramme entropique* T en fonction de S et le *diagramme enthalpique* P (ou lnP) en fonction de H. On peut, sur ces diagrammes, faire les remarques suivantes :

- ✓ H et S sont généralement rapportées à l'unité de masse de fluide ;
- ✓ Le point de référence correspondant à une valeur nulle de S ou H est choisi arbitrairement.

On se réfère souvent malgré tout à un état physique concret du système comme le liquide saturé en équilibre avec sa vapeur à une température donnée.

II.3.5.2 Diagramme entropique

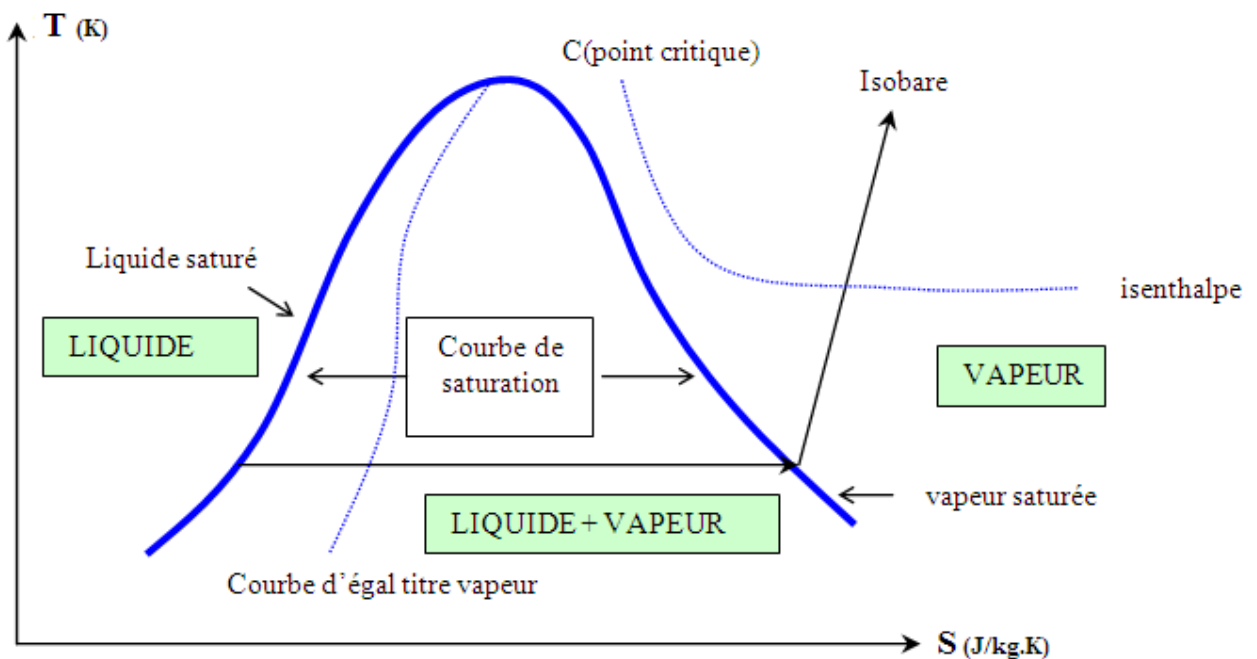
Les éléments principaux que l'on trouve sur ce type de diagramme sont représentés sur la figure ci-dessous.

Le domaine diphasique de coexistence entre les deux phases se situe sous la courbe en cloche.

A faible pression (à droite sur le diagramme), on constate que les isenthalpes sont des isothermes (elles deviennent horizontales) : le comportement de la vapeur se rapproche du comportement d'un gaz parfait.

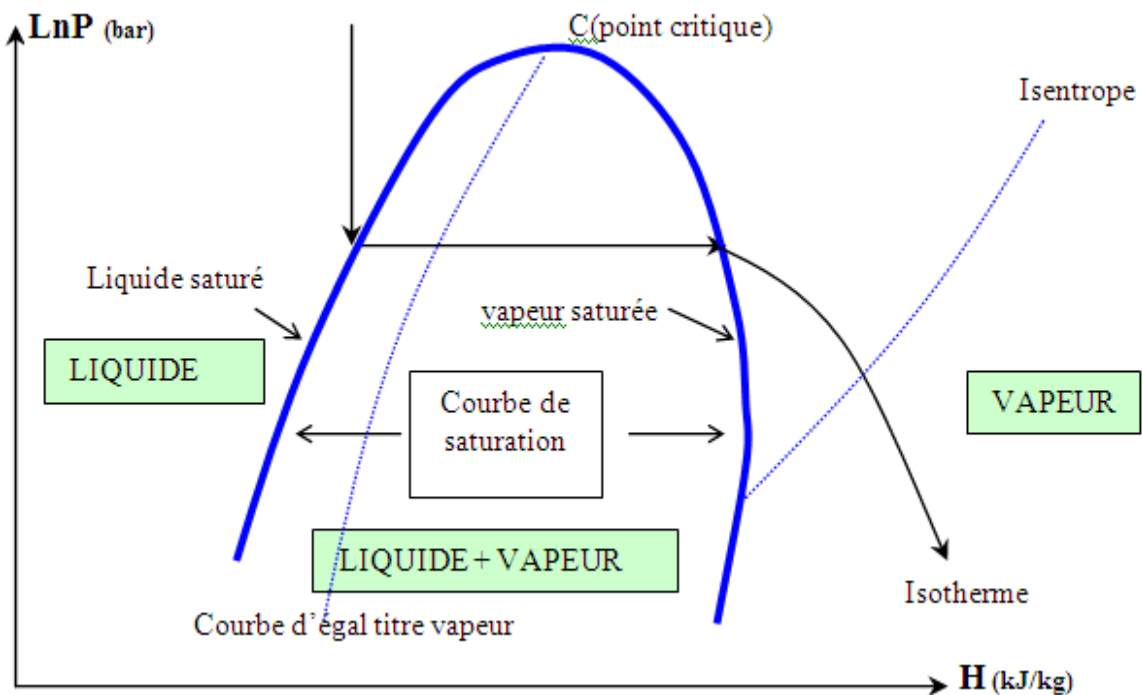
On trouve à l'intérieur de la courbe de saturation ce que l'on appelle les « courbes d'égal titre vapeur ».

Ce type de diagramme permet de calculer directement la chaleur échangée (entre le système et l'extérieur) dans le cas d'une transformation cyclique, réversible et fermé. La chaleur correspond à l'aire comprise à l'intérieur du cycle de fonctionnement.



II.3.5.3 Diagramme enthalpique

Il comporte quasiment les mêmes éléments que le diagramme entropique à la particularité près que les isenthalpes sont remplacées par les isentropes.



Dans ce diagramme (appelé aussi « *diagramme des frigoristes* ») les variations d'enthalpies sont obtenues par simple lecture sur l'axe des abscisses. Les isobares sont des droites horizontales alors que les isenthalpes sont des droites verticales.

Une propriété remarquable de ce diagramme tient au fait que la différence des ordonnées est proportionnelle au rapport de compression (γ). En effet, la relation :

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \ln(\gamma)$$

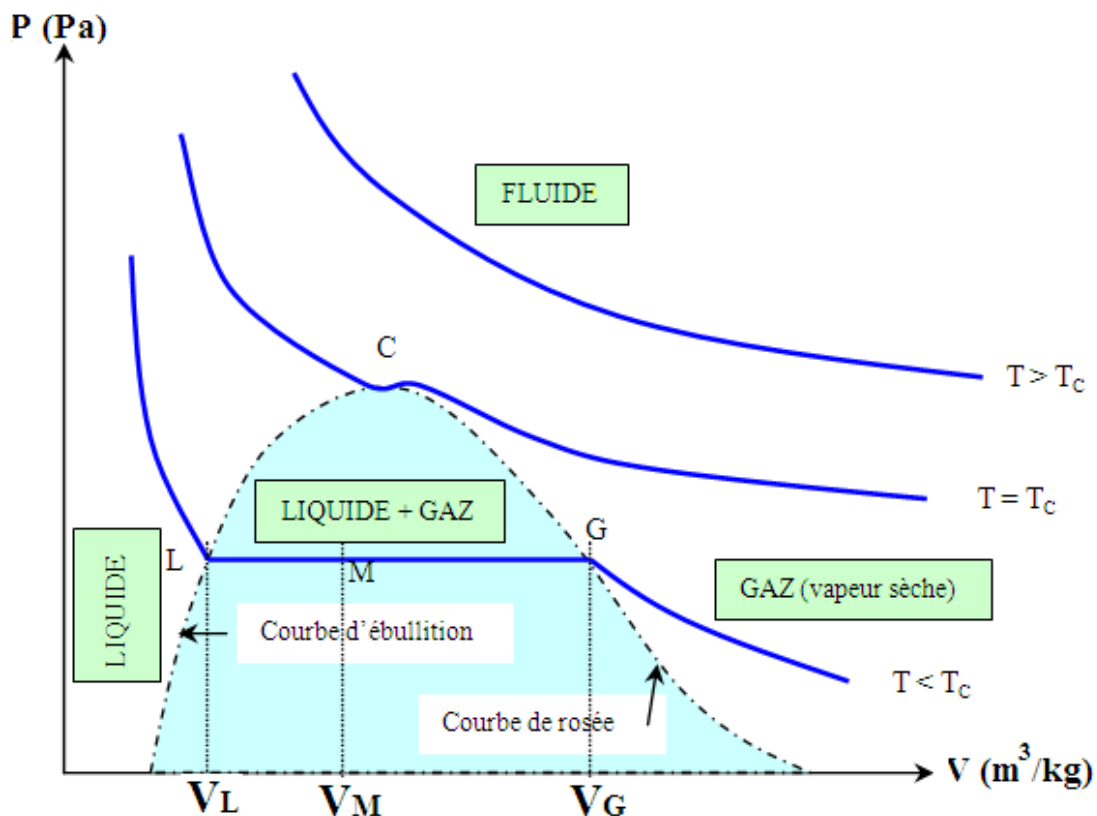
montre que dans une compression (ou une détente) la différence des ordonnées ne dépend que du rapport des pressions et non de la pression à laquelle s'effectue cette compression (détente).

II.3.5.4 Application à l'équilibre liquide-gaz d'un gaz réel

L'étude de l'équilibre liquide - gaz est capitale en raison, d'une part de son importance dans la vie quotidienne (météo, etc.), et d'autre part de ses multiples applications, notamment dans les machines thermiques.

Le réseau d'Andrews est à la base de l'étude de cet équilibre. Ce réseau est l'ensemble des courbes isothermes d'un fluide dans le système de coordonnées de Clapeyron (P,V) : pour une température donnée T, on exerce une pression P sur le corps pur et on étudie l'évolution de son volume massique (ou molaire) V.

Dans ce cas précis, la courbe de saturation est constituée de la courbe de rosée et de la courbe d'ébullition.



Le diagramme ci-dessous présente un réseau d'isothermes d'Andrews en fonction des valeurs de T par rapport à la température critique T_c . On y distingue quatre domaines :

- ✓ Au-dessous de l'isotherme critique ($T = T_c$) la partie du plan située à droite de la courbe de rosée définit le domaine du gaz ou de la vapeur sèche.

- ✓ La partie du plan contenue à l'intérieur de la courbe de saturation définit le domaine d'équilibre liquide - gaz du fluide.
- ✓ On trouve le domaine du liquide dans la partie du plan située à gauche de la courbe d'ébullition, au-dessous de l'isotherme critique.
- ✓ Enfin, toute la partie du plan située au-dessus de l'isotherme critique représente le domaine fluide.

Sur le tableau ci-dessous on a rassemblé les coordonnées du point critique de quelques corps purs :

| | He | H ₂ | NH ₃ | O ₂ | CO ₂ | H ₂ O |
|----------------------|-----|----------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|
| T _C (K) | 5,2 | 33,2 | 405,4 | 155,0 | 304,2 | 647,0 |
| P _C (bar) | 2,3 | 13 | 113 | 51 | 74 | 221 |

Remarque : Au point de fonctionnement M le fluide est un mélange constitué de liquide et de vapeur. On définit la fraction massique (ou molaire) de vapeur ou *titre vapeur massique* (ou molaire) du mélange {liquide + vapeur} par :

$$x = \frac{(V_M - V_L)}{(V_G - V_L)}$$

Le titre d'une vapeur caractérise la teneur en vapeur saturée du mélange liquide – vapeur dans le domaine situé sous la courbe de saturation.

D'un point de vue expérimental, le passage de l'état liquide à l'état gazeux s'effectue principalement de deux façons :

- ✓ Par compression ou détente isotherme d'un fluide.
- ✓ Par vaporisation dans le vide ou dans une atmosphère gazeuse.

L'analyse des courbes de saturation (ou plus particulièrement des isothermes d'Andrews) met en lumière les lois de fonctionnement suivantes :

- ✓ Pour liquéfier un gaz par compression isotherme, il suffit que sa température soit inférieure à sa température critique T_C. C'est le cas de tous les gaz utilisés dans les machines frigorifiques et les pompes à chaleur.
- ✓ Sous une pression de saturation donnée, la vaporisation et la condensation d'un corps pur commencent toujours à une température de saturation déterminée.
- ✓ Pendant toute la durée de changement d'état physique, c'est à dire aussi longtemps qu'il y a coexistence de liquide et de vapeur, la température du mélange reste constante.

Chapitre III :

Thermodynamique des mélanges

III.1 Objectifs

Après avoir défini en général les fonctions thermodynamiques et quelques unes de leurs propriétés, il est intéressant d'en faire l'application aux mélanges et aux solutions. Les objectifs principaux de ce chapitre est de répondre aux questions suivantes :

- ✓ **Comment se comporte une solution idéale ?**
- ✓ **Qu'en est-il d'une solution réelle ?**
- ✓ **Quelles sont les propriétés d'une solution en équilibre avec sa vapeur ?**

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

Le mélange pourra être solide, liquide ou gazeux. Une partie importante de la thermodynamique des mélanges est l'étude des diagrammes binaires (ou diagrammes de phases). Par exemple, les diagrammes binaires liquide-vapeur sont très utiles pour la distillation.

Dans la thermodynamique des solutions, on étudie les mélanges où un soluté est en très faible concentration dans un solvant.

Exemples de solutions

| Soluté | Solvant | Solution | Exemples [soluté(s) avant le solvant] |
|---------|---------|----------|---|
| Gaz | Gaz | Gaz | Air (O_2 , Ar, CO_2 ... dans N_2) Gaz naturel (C_2H_6 , C_3H_8 ... dans CH_4) |
| Gaz | Liquide | Liquide | Boisson gazeuse (soda) (CO_2 dans H_2O) Substitut du sang (O_2 dans la perfluorodécane) |
| Liquide | Liquide | Liquide | Vinaigre (CH_3COOH dans H_2O) |
| Solide | Liquide | Liquide | Solution saline ($NaCl$ dans H_2O) Carburant de course (naphtalène dans l'essence) |
| Gaz | Solide | Solide | Hydrogène (H_2) dans du palladium (Pd) |
| Solide | Solide | Solide | Or 14 carats (Ag dans Au) Laiton (Zn dans Cu) |

III.2 Rappels de quelques propriétés

III.2.1 Fraction molaire

La plus rationnelle est la fraction molaire. Si n_1 moles de solvant contiennent n_2 moles de soluté les fractions molaires du solvant x_1 et du soluté x_2 sont respectivement :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

ou, d'une façon plus générale dans un mélange de N constituants : $x_j = \frac{n_j}{\sum_{i=1}^N n_i}$

L'intérêt de cette expression de la composition tient au fait qu'elle est sans dimension : elle n'a pas d'unité. Elle représente, au facteur 100 près, le pourcentage du nombre de molécules.

III.2.2 Molalité

La molalité m est commode en solution diluée : c'est le nombre de moles d'un corps dissout dans 1000 g de solvant.

Ainsi la molalité de l'eau pure est voisine de 55,5.

La masse de solvant ne varie pas lorsqu'on ajoute le soluté.

Si on dissout n_2 moles d'un soluté de masse molaire M_2 (g) dans un nombre n_1 de moles de solvant de masse molaire M_1 , on aura la molalité m_2 du soluté :

$$m_2 = \frac{n_2 \times 1000}{n_1 M_1}$$

III.2.3 Molarité

La molarité C est le nombre de moles d'un corps dissout par litre de solution.

De la même manière la molarité de l'eau pure est voisine de 55,5 mol/l.

La concentration C a l'inconvénient de varier avec la température puisque le volume varie avec la température. Par contre, la masse de solvant ne varie pas lorsqu'on ajoute le soluté.

Si l'on dissout n_2 moles d'un soluté de masse molaire M_2 (g) dans un volume V (litre) de solution, en supposant une solution diluée et en ignorant la variation de volume du soluté, la molarité C_2 du soluté :

$$C_2 = \frac{n_2}{V}$$

On peut montrer que la fraction molaire x_2 et la molarité C_2 sont liées par la relation suivante :

$$x_2 = \frac{c_2 M_1}{(M_1 - M_2)c_2 + 1000\rho} \quad \text{Avec } \rho \text{ densité de la solution.}$$

III.3 Énergie libre et coefficients d'activité d'une solution

L'énergie libre totale d'une solution G est telle que :

$$G = n_1 \bar{\mu}_1 + n_2 \bar{\mu}_2 + \dots \quad \text{(III-1)}$$

n_1 et n_2 sont les nombres de moles des composés 1, 2, ... et

$\bar{\mu}_1$ et $\bar{\mu}_2$ les énergies libres partielles molaires de chacun de ces composés.

De même,

$$S = n_1 \bar{S}_1 + n_2 \bar{S}_2 + \dots \quad \text{(III-2)}$$

$$H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 + \dots \quad \text{(III-3)}$$

Comme $G = H - TS$, il s'ensuit que

$$\bar{\mu}_1 = \bar{H}_1 - T\bar{S}_1 \quad \text{et} \quad \bar{\mu}_2 = \bar{H}_2 - T\bar{S}_2 \quad \text{(III-4)}$$

De même, selon les équations fondamentales $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ (Partie I.8 chapitre I).

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial T}\right)_{n,P} = -\bar{S}_A \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial P}\right)_{n,T} = \bar{V}_A \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \left(\frac{\bar{G}_A}{T}\right)}{\partial T}\right)_{n,P} = -\frac{\bar{H}_A}{T^2}$$

Et

$$\bar{\mu}_A = \bar{G}_A^O + RT \ln a_A \quad \text{(III-5)}$$

En posant $a_A = x_A \gamma'_A$ où :

- γ'_A est le **coefficient d'activité** ; et
- x_A est la **fraction molaire** du composé A.

$$\bar{\mu}_A = \bar{G}_A^O + RT \ln(x_A \gamma'_A) = \bar{G}_A^O + RT \ln(a_A) \quad \text{(III-6)}$$

Nota : Dans le cas d'un composé pur A, $x_A = 1$, $\ln a_A = 0$ car $a_A = 1$ et

$$\overline{\mu}_A = \overline{G}_A^o$$

$$a_A = 1 = x_A \gamma'_A;$$

$$\frac{a_A}{x_A} = \gamma'_A = 1 \quad \text{quand } x_A \rightarrow 1$$

Par conséquent, quand $x_A = 1$, alors $\gamma'_A = 1$ et $a_A = 1$

Dans le cas d'un soluté B, la référence retenue est celle correspondant à une concentration en soluté tendant vers zéro (solution infinie ou très diluée) :

$$\begin{aligned} \frac{a_B}{x_B} = \gamma'_B = 1 & \quad \text{quand } x_B \text{ et } a_B \rightarrow 0 \\ \gamma'_B \rightarrow 1 & \quad \text{lorsque } x_B \rightarrow 0 \end{aligned} \quad \text{(III-7)}$$

Si l'on veut exprimer les concentrations en moles par litre : $a_B = c_B \cdot f_B$;

f_B est le coefficient d'activité du soluté pour des concentrations exprimées en moles par litre.

$$f_B = \frac{a_B}{c_B} = 1 \quad \text{quand } c_B \text{ et } a_B \rightarrow 0$$

Si l'on veut utiliser la molalité : $a_B = m_B \cdot \gamma_B$;

γ_B est le coefficient d'activité du soluté pour des concentrations exprimées en molalité.

$$\gamma_B = \frac{a_B}{m_B} = 1 \quad \text{quand } m_B \text{ et } a_B \rightarrow 0$$

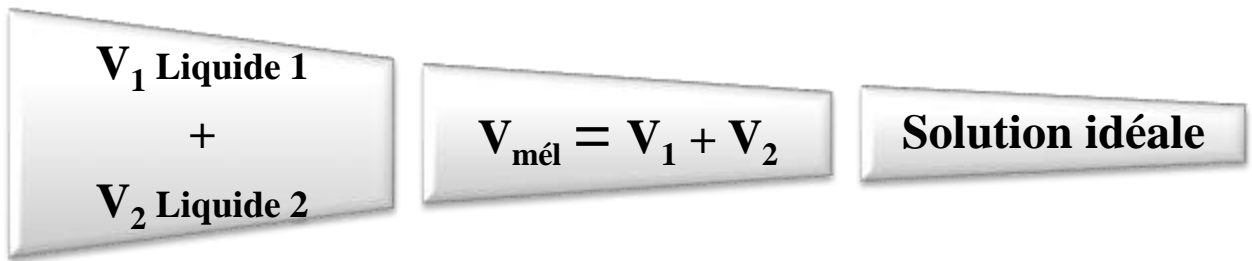
Dans les solutions infiniment diluées :

$$\gamma_B = f_B = \gamma' \quad \text{(III-8)}$$

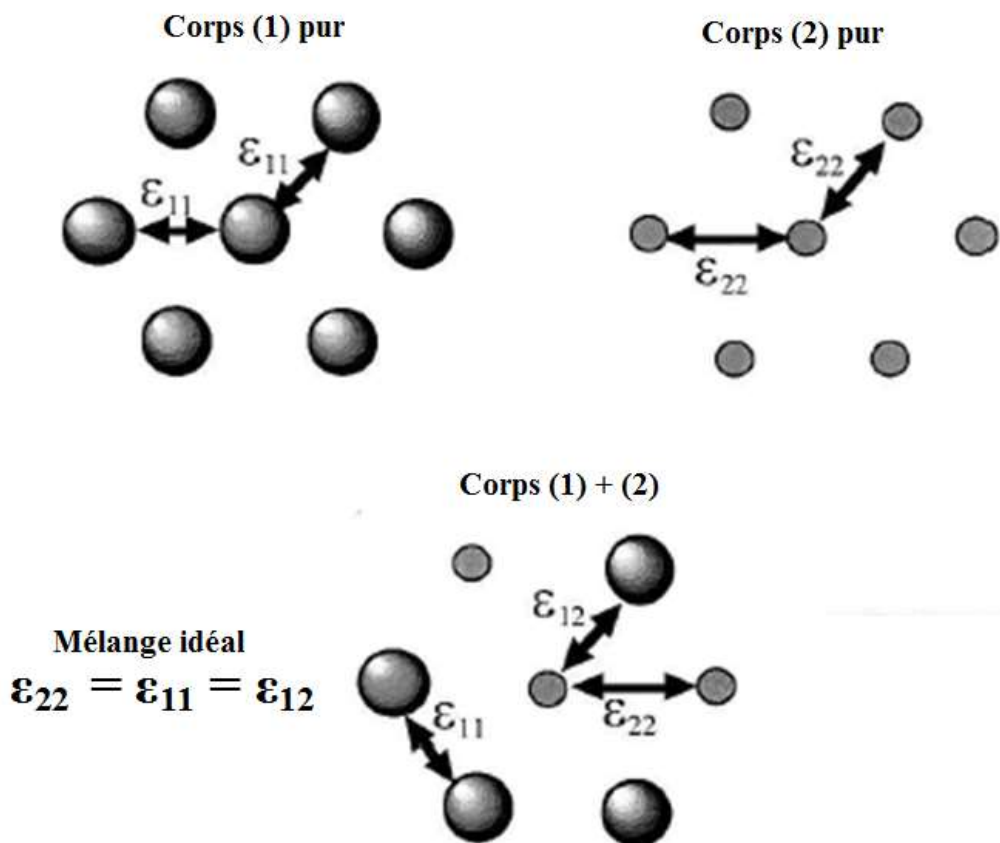
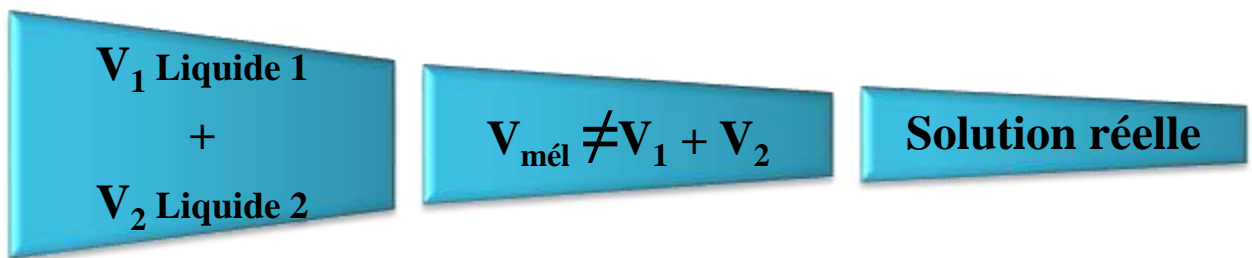
III.4 Volumes molaires partiels

Dans une solution idéale, les propriétés des corps purs sont conservées.

Ainsi, si on mélange deux liquides purs miscibles, le volume total de la solution est la somme des volumes des deux liquides mélangés. Ce mélange est considéré comme une solution idéale.



Cependant, la formation d'une solution quelconque n'obéit pas nécessairement à cette règle : la solution s'écarte d'autant plus de l'idéalité que le volume résultant s'écarte de la somme des deux liquides constituant le mélange. Ainsi, le mélange eau – éthanol se classe parmi ces derniers et on parle de solution réelle.



Exemple : Le volume du mélange d'une mole d'eau (18 cm³ à l'état pur) avec une mole d'éthanol (58 cm³ à l'état pur) produit un mélange dont le volume n'est que de 74,4 cm³, au lieu de 18+58= 76 cm³. Un déficit de près de 1,6 cm³.

Dans les cas de grande dilution, l'addition d'une mole d'eau à une très grande quantité d'éthanol n'augmente le volume de la solution que de 14 cm³ (au lieu de 18 cm³).

Et l'addition d'une mole d'éthanol à une très grande quantité d'eau n'ajoute qu'un peu plus de 53 cm^3 (au lieu de 58 cm^3).

Cette variation du volume molaire avec l'état de dilution est évidemment une propriété caractéristique de chaque mélange et de chaque composition quantitative (Fig. III.1).

La phase eau pure, évidemment constituée de molécules d'eau, contient des régions intermoléculaires vides au sein desquelles les molécules d'éthanol s'insèrent partiellement sous l'effet des forces intermoléculaires (forces de VAN DER WAALS). L'empilement des molécules est donc perturbé : on obtient un meilleur coefficient de remplissage de l'espace.

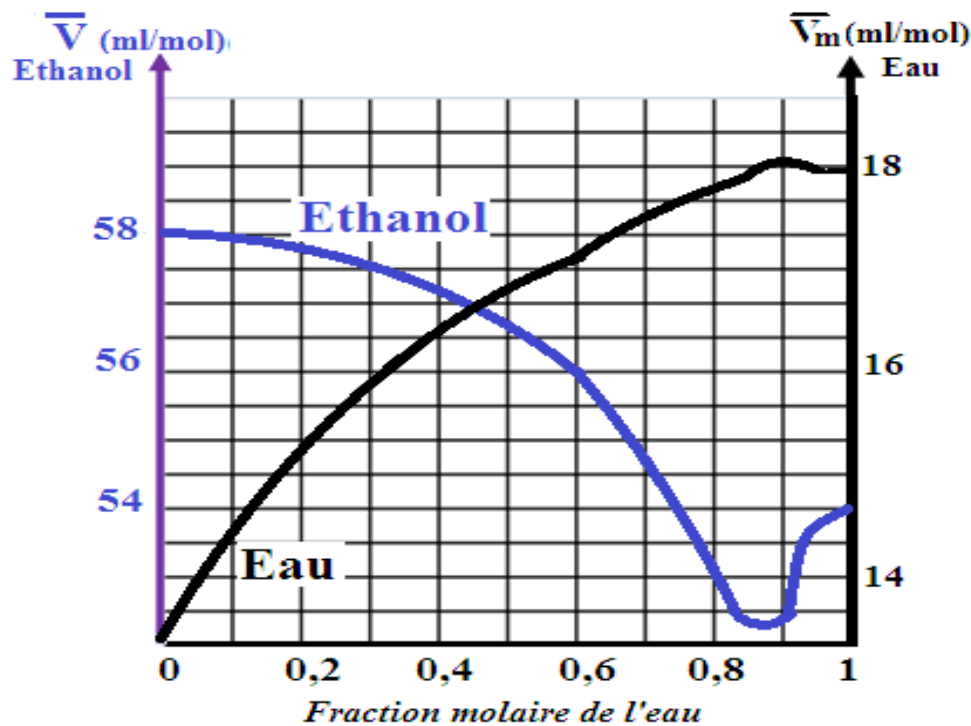


Figure III.1. Variation du volume molaire partiel de l'eau et de l'éthanol dans leur solution.

III.5 Grandeurs molaires partiels

En réalisant une solution quelconque, on observe une altération du volume molaire des constituants purs. Il en est de même des grandeurs thermodynamiques. On appelle ces grandeurs modifiées les grandeurs partielles molaires. Ainsi le volume partiel molaire de l'eau dans une solution éthanolique n'est plus 18 cm^3 ; le volume partiel molaire de l'éthanol dans cette solution n'est plus 58 cm^3 .

Cette grandeur (Y) partielle molaire d'un composé i est la contribution d'une mole de ce composé à la propriété globale du mélange. Elle se définit comme étant la dérivée de cette grandeur par rapport au nombre de moles de i à T, P et quantité n_j (nombre de moles) de l'autre (des autres) constituants constantes :

$$Y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Y_i est la pente à la courbe représentant la grandeur totale en fonction de la quantité de i ajoutée, les autres variables T, P et n_j demeurant constantes.

On définit ainsi l'enthalpie partielle molaire, l'énergie libre partielle molaire aussi appelée l'énergie partielle molaire de Gibbs ou mieux le potentiel chimique.

Ces définitions étant faites, regardons ce qui se passe lors de la préparation d'une solution.

Avant le mélange de n_A moles de A avec n_B moles de B l'énergie libre totale de ces n_A moles de A et n_B moles de B est de

$$G_{\text{totale}} = n_A \bar{G}_A^O + n_B \bar{G}_B^O \quad \text{(III-9)}$$

Après le mélange, l'énergie libre du mélange, G_m , est :

$$G_m = n_A \bar{\mu}_A + n_B \bar{\mu}_B \quad \text{(III-10)}$$

Où $\bar{\mu}_A$ et $\bar{\mu}_B$ représentent les énergies libres partielles molaires des constituants A et B.

La variation de l'énergie libre de mélange, $\Delta G_{\text{mél}}$ est la différence entre l'énergie libre du mélange et l'énergie libre mesurée avant la réalisation du mélange.

$$\Delta G_{\text{mél}} = G_m - G_{\text{totale}} = n_A (\bar{\mu}_A - \bar{G}_A^O) + n_B (\bar{\mu}_B - \bar{G}_B^O) \quad \text{(III-11)}$$

$$\Delta G_{\text{mél}} = G_m - G_{\text{totale}} = n_A \bar{\Delta G}_A + n_B \bar{\Delta G}_B \quad \text{(III-12)}$$

où $\bar{\Delta G}_A$ et $\bar{\Delta G}_B$ sont les **variations de l'énergie libre partielle molaire**.

Cette démonstration est valable pour n'importe laquelle des propriétés dites "extensives", propriétés qui dépendent de la quantité de produits.

$$\Delta H_{\text{mél}} = n_A (\bar{H}_A - \bar{H}_A^O) + n_B (\bar{H}_B - \bar{H}_B^O) \quad \text{(III-13)}$$

$$\Delta S_{\text{mél}} = n_A (\bar{S}_A - \bar{S}_A^O) + n_B (\bar{S}_B - \bar{S}_B^O) \quad \text{(III-14)}$$

$$\Delta V_{\text{mél}} = n_A (\bar{V}_A - \bar{V}_A^O) + n_B (\bar{V}_B - \bar{V}_B^O) \quad \text{(III-15)}$$

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T \Delta S_{\text{mél}} \quad \text{(III-16)}$$

En introduisant l'équation (III.6) dans (III.12) :

$$\Delta G_{\text{mél}} = n_A (\bar{G}_A^O + RT \ln a_A - \bar{G}_A^O) + n_B (\bar{G}_B^O + RT \ln a_B - \bar{G}_B^O) \quad \text{(III-17)}$$

$$\Delta G_{\text{mél}} = n_A RT \ln a_A + n_B RT \ln a_B \quad \text{(III-18)}$$

En combinant les équations (III.12) et (III.19), on obtient :

$$\left(\bar{\mu}_A - \bar{G}_A^O\right) = RT \ln a_A \quad \text{et} \quad \left(\bar{\mu}_B - \bar{G}_B^O\right) = RT \ln a_B \quad \text{(III-19)}$$

La figure III.2 montre le comportement comparé des grandeurs ΔG , $\Delta H_{mél}$ et $T\Delta S$ d'un système idéal et d'un système réel tétrachlorure de carbone – méthanol.

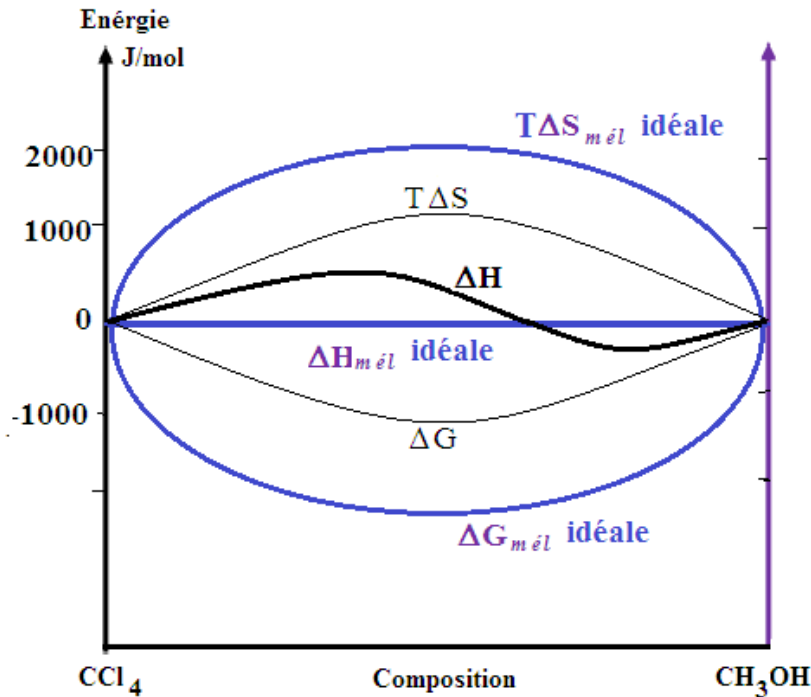


Figure III.2. Diagramme d'un mélange idéal et réel CCl₄-CH₃OH en trait gras.

Il faut se rappeler que le processus de mélange de deux constituants purs en est un qui augmente le désordre. Par conséquent, sauf exception, la variation d'entropie au cours du mélange de deux constituants liquides purs est positive, $\Delta S_{mél} > 0$.

Si par ailleurs le processus de mélange est exothermique, l'enthalpie de mélange est négative : $\Delta H_{mél} < 0$.

Il en résulte que la valeur de l'énergie libre de mélange est négative (voir l'équation (III.17)). C'est bien là la caractéristique normale d'un processus spontané (Fig. III.3).

Dans les cas où l'enthalpie de mélange est positive (réaction endothermique : $\Delta H_{mél} > 0$) les situations à envisager sont un peu plus complexes. Nous présentons la situation suivante (figure III.4) :

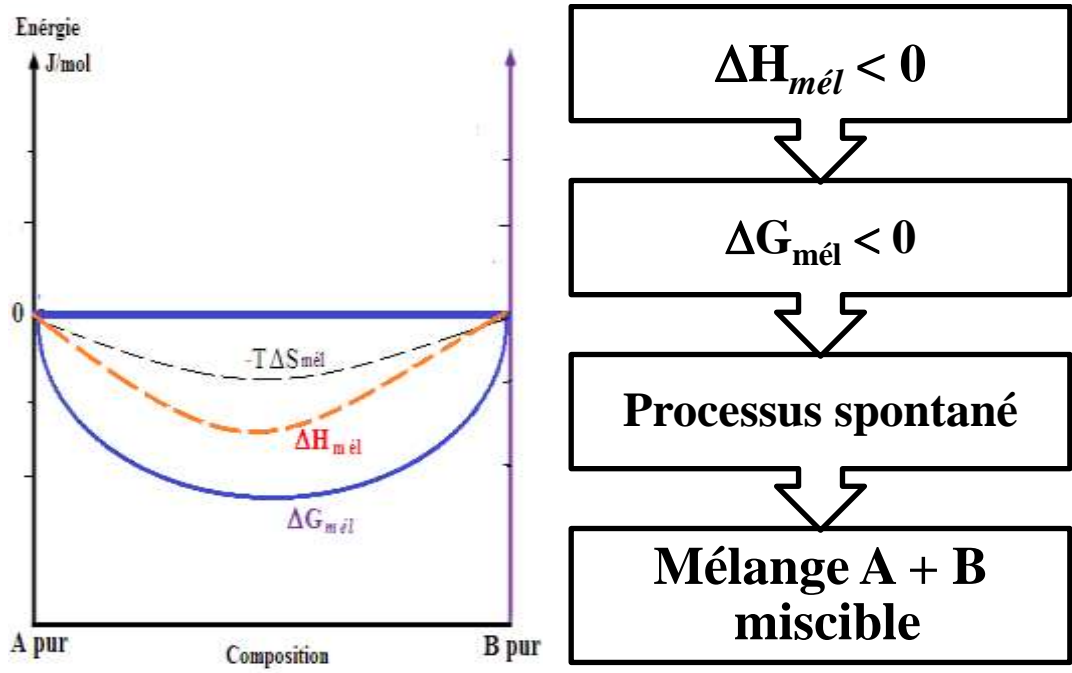


Figure III.3. Variations des fonctions thermodynamiques au cours d'un mélange exothermique.

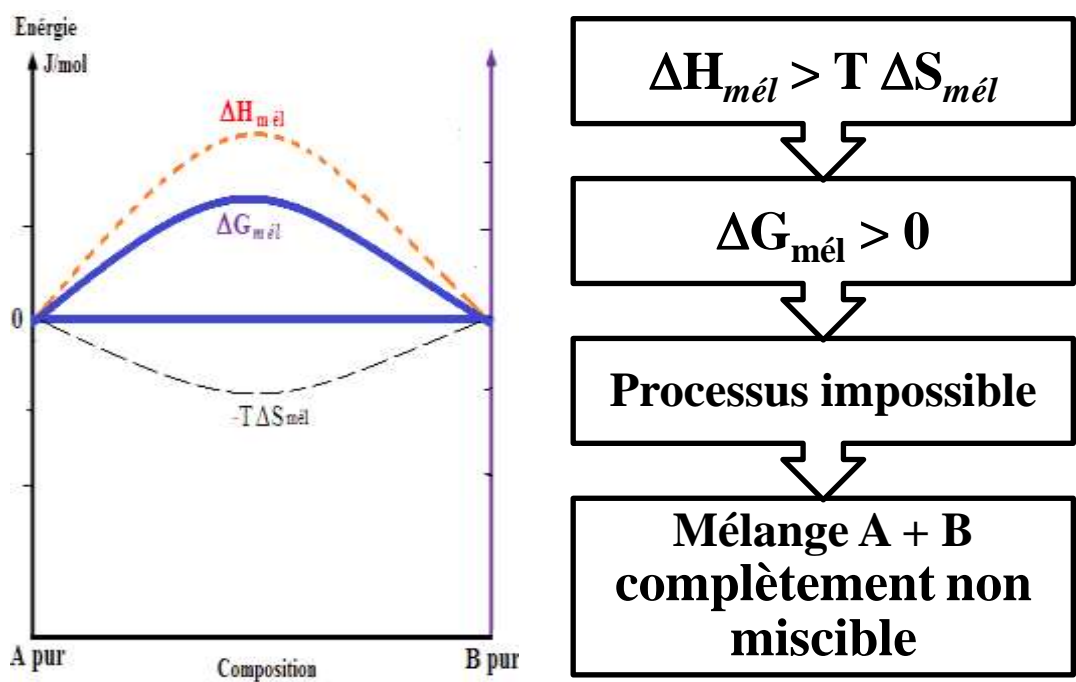


Figure III.4. Variations des fonctions thermodynamiques au cours d'un mélange endothermique.

III.6 Conditions d'équilibre entre phases

Pour qu'il y ait équilibre entre phases d'un même corps pur à T et à P constantes, il faut que l'énergie libre molaire de la substance soit la même dans chaque phase. Qu'en est-il dans des phases non pures?

L'énergie libre totale de chaque phase est : $G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots$

Supposons que dn_A, dn_B, \dots moles de A, B, ... sont transférées d'une phase à une autre. La décroissance de l'énergie libre totale de la phase initiale est :

$$dG = \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B + \dots \quad \text{(III-20)}$$

L'accroissement de l'énergie libre de la deuxième phase est :

$$dG' = \bar{G}'_A dn'_A + \bar{G}'_B dn'_B + \dots \quad \text{(III-21)}$$

La variation nette de l'énergie libre totale du système est :

$$\Delta G = dG' - dG = (\bar{G}'_A - \bar{G}_A) dn_A + (\bar{G}'_B - \bar{G}_B) dn_B + \dots \quad \text{(III-22)}$$

car $dn_A = -dn'_A$ et $dn_B = -dn'_B$

À l'équilibre, $\Delta G = 0$. Puisque l'échange de A se fait indépendamment de celui de B, dn_A et dn_B sont des variables indépendantes, il faut donc que :

$$(\bar{G}'_A - \bar{G}_A) = 0 \text{ et } (\bar{G}'_B - \bar{G}_B) = 0 \quad \text{(III-23)}$$

À l'équilibre, l'énergie libre partielle molaire de chaque constituant est la même dans chaque phase.

III.7 Solutions idéales

Une solution de deux liquides miscibles en toutes proportions à la température T est dite idéale :

- 1) Si sa vapeur peut-être considérée comme un mélange de gaz parfaits. À l'équilibre, l'énergie libre par mole de mélange (ou encore le potentiel chimique de chaque constituant) doit être la même dans les deux phases.
- 2) Si la pression de vapeur totale de la solution varie linéairement avec les valeurs P_A^O et P_B^O , en fonction des fractions molaires dans la solution liquide.

Avec P_A^O : Relative au composé A pur, et P_B^O : Relative au composé B pur.

Il est bien entendu que certaines solutions ne sont idéales que si elles sont diluées, c'est-à-dire dans une zone limitée de concentration du soluté.

Autrement dit, par définition, une solution est dite idéale lorsque l'activité de chacun de ses constituants est égale aux fractions molaires sous conditions de température et de pression

ou encore lorsque les coefficients d'activité sont égaux à l'unité quelles que soient les conditions de pression, de température et de composition.

$$a_A = x_A \gamma'_A \quad \text{avec} \quad \gamma'_A = 1 \text{ (idéalité)}$$

$$\Delta G_{mél} = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \quad \text{(III-24)}$$

Le membre de droite de la précédente égalité étant indépendant de la pression,

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G_{mél}}{\partial P} \right)_T = \Delta V = 0$$

Le mélange de deux constituants formant une solution idéale se fait sans changement de volume. De plus, et pour la même raison, puisque :

$$\frac{\Delta G_{mél}}{T} = n_A R \ln x_A + n_B R \ln x_B \quad \text{(III-25)}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{mél}}{T} \right)_P = - \frac{\Delta H_{mél}}{T^2} = 0$$

Le mélange de constituants d'une solution idéale se fait sans variation d'enthalpie $\Delta H_{mél} = 0$

Donc sans dégagement ou absorption de chaleur : $\Delta G_{mél} = -T \Delta S_{mél}$.

$$\Rightarrow \Delta S_{mél} = -[n_A R \ln x_A + n_B R \ln x_B] > 0 \quad \text{(III-26)}$$

Pour une solution idéale, la variation d'entropie au cours de la formation de la solution à partir de ses constituants purs ne dépend que de la quantité et des concentrations des constituants.

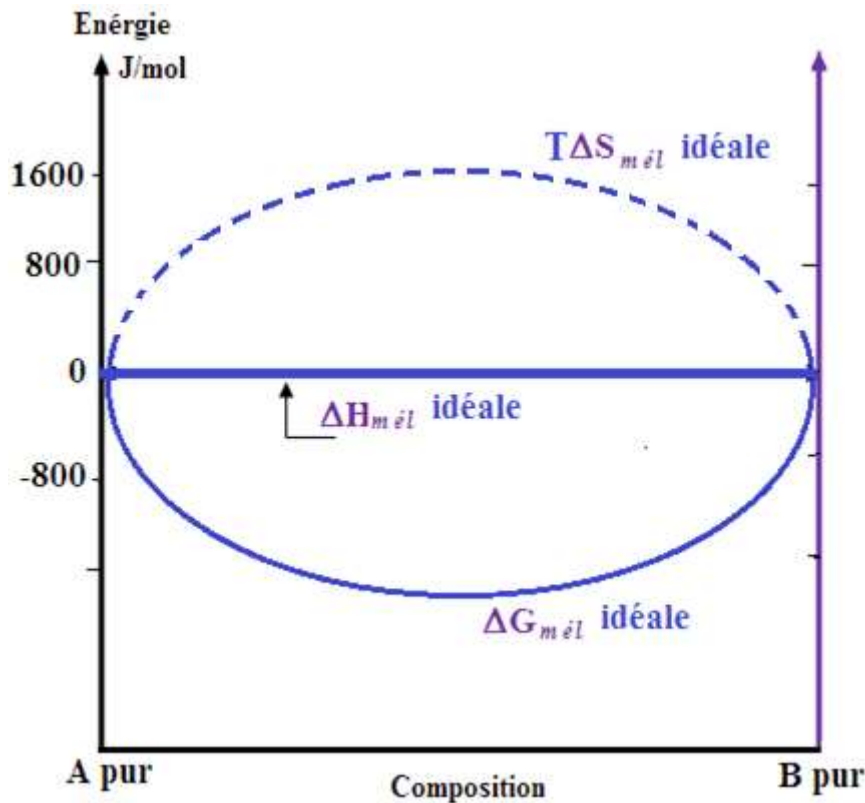


Figure III.5. Variation de l'enthalpie, de l'énergie libre de mélange et de l'entropie au cours d'un mélange idéal de deux composés purs A et B.

III.8 Équilibre entre une solution et sa phase vapeur

En phase vapeur, gazeuse, d'après l'équation (III.7)

$$G_{A(g)} = G_{A(g)}^O + RT \ln a_{A(g)} \quad \text{(III-27)}$$

$G_{A(g)}$ représente l'énergie libre du composé A dans la phase vapeur. En solution, on a l'équation (III.8)

$$G_{A(sol)} = G_A^O + RT \ln a_{A(sol)} \quad \text{(III-28)}$$

À l'équilibre, l'énergie libre du constituant A est la même dans chacune des deux phases :

$$G_{A(sol)} = G_{A(g)} \quad \text{(III-29)}$$

$$G_{A(sol)} = G_A^O + RT \ln a_{A(sol)} = G_{A(g)}^O + RT \ln a_{A(g)} \quad \text{(III-30)}$$

$$\ln \frac{a_{A(g)}}{a_{A(sol)}} = \frac{G_A^O - G_{A(g)}^O}{RT} \quad \text{(III-31)}$$

Si la température est fixée, donc connue, $\ln \frac{a_{A(g)}}{a_{A(sol)}} = C^{te}$

Donc, le rapport $\frac{a_{A(g)}}{a_{A(sol)}}$ est une constante : $\frac{a_{A(g)}}{a_{A(sol)}} = K$

Pour A pur, $a_{A(sol)} = 1$, on obtient : $a_{A(g)} = a_{A(g)}^o$

La grandeur $a_{A(g)}^o$ est la **fugacité de la vapeur** au-dessus du liquide pur.

Donc, $K = a_{A(g)}^o$ **Loi de RAOULT** généralisée $a_{A(sol)} = \frac{a_{A(g)}}{a_{A(g)}^o}$

III.9 Loi de RAOULT et Mesure de l'activité

On obtient ainsi la **loi de RAOULT** : $a_{A(sol)} = \frac{a_{A(g)}}{a_{A(g)}^o}$ (III-32)

L'activité $a_{A(sol)}$ d'un constituant volatil A dans une solution est égale à la fugacité ou à l'activité $a_{A(g)}$ de la vapeur du constituant A en équilibre avec la solution divisée par l'activité $a_{A(g)}^o$ de la vapeur du constituant A en équilibre avec le constituant liquide A pur.

Autrement dit :

La pression partielle P_A d'un constituant volatil idéal au-dessus d'une solution est égale à la pression P_A^o de vapeur saturante de ce composé pur multiplié par sa fraction molaire x_A dans la solution :

$$P_A = x_A P_A^o$$

Le potentiel chimique du solvant vaut : $\mu_A = \mu_A^o + RT \ln(a_A)$

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^o} = x_A$$

Où

Dans une phase quelconque, l'activité d'une substance est égale au produit de sa concentration par son coefficient d'activité

À nouveau si $a_{A(g)}^o = P_A^o \gamma_{A(g)}^o$ et $a_{A(g)} = P_A \gamma_{A(g)}$

$$\Rightarrow a_{A(sol)} = \frac{P_A \gamma_{A(g)}}{P_A^O \gamma_{A(g)}^O}$$

Si la vapeur est idéale : $\gamma_{A(g)}^O = \gamma_{A(g)} = 1$

$$a_{A(sol)} = \frac{P_A}{P_A^O} \quad \text{où } a_{A(sol)} \text{ est l'activité de A dans la solution}$$

$$a_{A(sol)} = \frac{P_A \gamma_{A(g)}}{P_A^O \gamma_{A(g)}^O} = \frac{P_A}{P_A^O} \quad (\gamma_{A(g)}^O = \gamma_{A(g)} = 1 \text{ dans une solution idéale})$$

Cette activité est donc obtenue par des mesures de pression. Pour une vapeur idéale, la relation (III.19) entraîne :

$$\Delta G_{mél} = n_A RT \ln \frac{P_A \gamma_{A(g)}}{P_A^O \gamma_{A(g)}^O} + n_B RT \ln \frac{P_B \gamma_{B(g)}}{P_B^O \gamma_{B(g)}^O}$$

Pour une solution idéale

$$\Rightarrow \Delta G_{mél} = n_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^O} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^O} \quad \text{(III-33)}$$

III.10 Pressions de vapeur d'une solution idéale

Soit un mélange A et B miscibles en toutes proportions à l'état liquide et supposons que le mélange gazeux soit idéal. Si de plus x_A et x_B sont les fractions molaires des composés A et B en phase liquide, les activités de ces composés en phase liquide sont :

$$a_A = x_A \quad \text{et} \quad a_B = x_B$$

$$\boxed{P_A = x_A \times P_A^O} \quad \text{et} \quad \boxed{P_B = x_B \times P_B^O} \quad \text{(III-34)}$$

C'est l'expression de la loi de RAOULT.

$$P = P_A + P_B = x_A \times P_A^O + x_B \times P_B^O = x_A \times P_A^O + (1 - x_A) \times P_B^O \quad \text{(III-35)}$$

$$P = x_A (P_A^O - P_B^O) + P_B^O \quad \text{(III-36)}$$

Pour n'importe quel système binaire, les pressions P_A^O et P_B^O sont déterminées par la température et la pression P est donc une fonction linéaire des fractions molaires x_A et x_B (Fig. III.6).

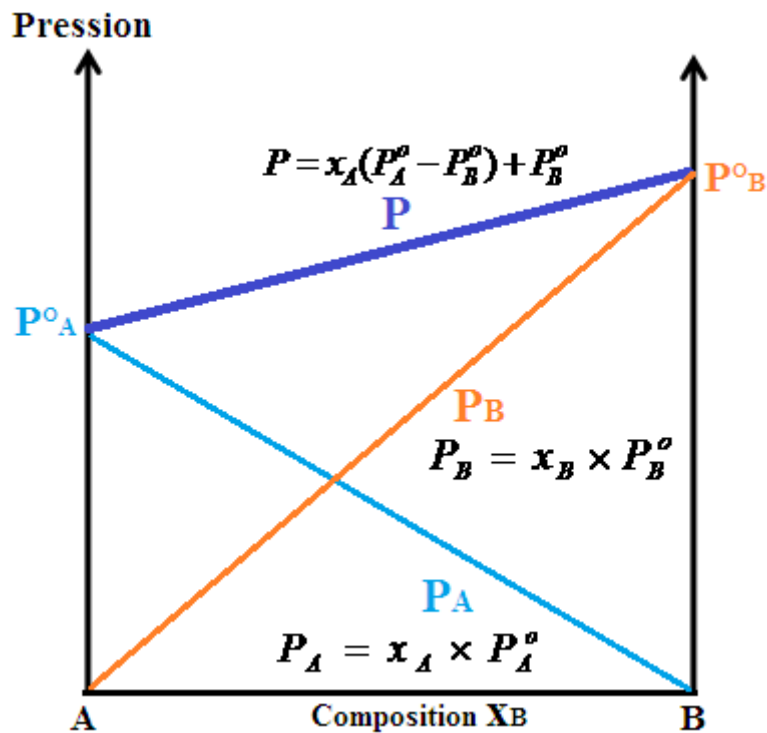


Figure III.6. Comportement des pressions dans un système binaire idéal en situation isotherme.

La loi de Raoult pour une solution liquide de N composants permet de calculer simplement la pression de la phase vapeur en équilibre :

$$P = \sum_{i=1}^N P_i \quad \text{et} \quad P_i = x_i \times P_i^o$$

- Avec :
- P** : Pression totale du mélange ;
 - P_i** : Pression partielle du constituant i dans la phase **vapeur** ;
 - x_i** : Fraction molaire du constituant i dans la phase **liquide** ;
 - P_i^o** : Pression de vapeur saturante du constituant i **pur** à température du mélange $P_i = x'_i \times P$,
 - x_i'** : Fraction molaire du constituant i dans la phase **vapeur** ;

Remarque : x_i' (gaz) n'est pas égal à x_i (Liquide).

Exemple :

2 moles de toluène et 1 mole de benzène.

Dans la solution : $X_{\text{toluène}} = 2/3 = 0,67$ et $X_{\text{benzène}} = 1/3 = 0,33$

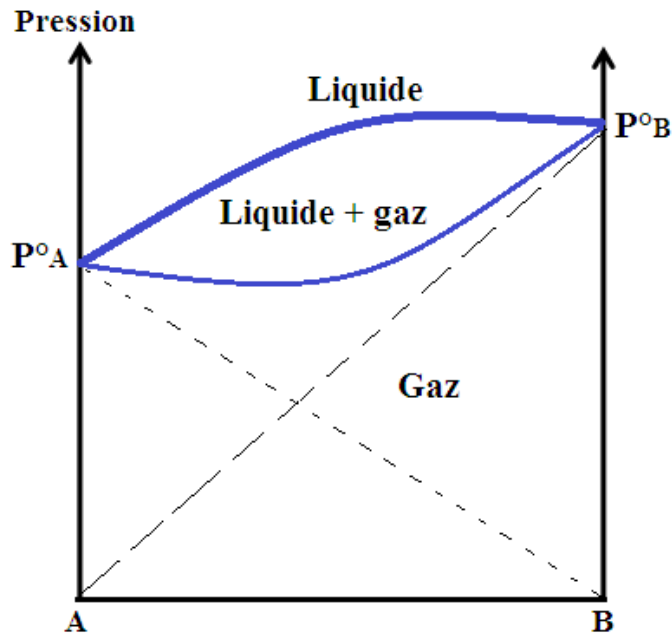
A 20°C : $P^o_{\text{toluène}} = 22 \text{ mmHg}$ et $P^o_{\text{benzène}} = 75 \text{ mmHg}$

En phase vapeur : $P_{\text{toluène}} = 0,67 \cdot 22 = 15 \text{ mmHg}$
 et $P_{\text{benzène}} = 0,33 \cdot 75 = 25 \text{ mmHg}$

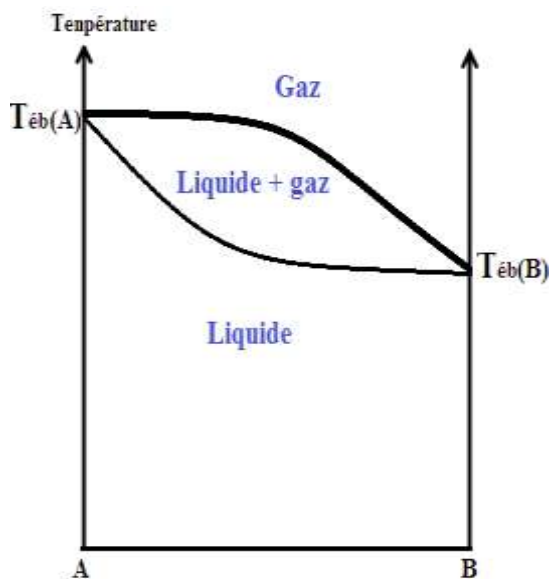
$$P_{\text{tot}} = 40 \text{ mmHg}$$

$$X'_{\text{toluène}} = 15/40 = 0,38$$

$$X'_{\text{benzène}} = 25/40 = 0,63$$



Si on fixe la pression à 1atm (condition de laboratoire) on a :



- Le trait en gras est la courbe de température qu'il faut atteindre pour qu'existe une phase gazeuse de composition déterminée sous une pression de 1atm.
- Le trait fin est la courbe de température qu'il faut atteindre pour que la pression soit de 1atm pour une composition donnée de la phase liquide.

III.11 Pressions partielles réelles de vapeur d'un mélange binaire

III.11.1 Mélange à déviation positive

Pour un mélange donné, la pression totale est supérieure à la somme des produits des pressions de vapeur saturante de chacun des constituants par leur fraction molaire. La solution cyclo- C_6H_{12} - CCl_4 (Fig. III.7) en est un exemple :

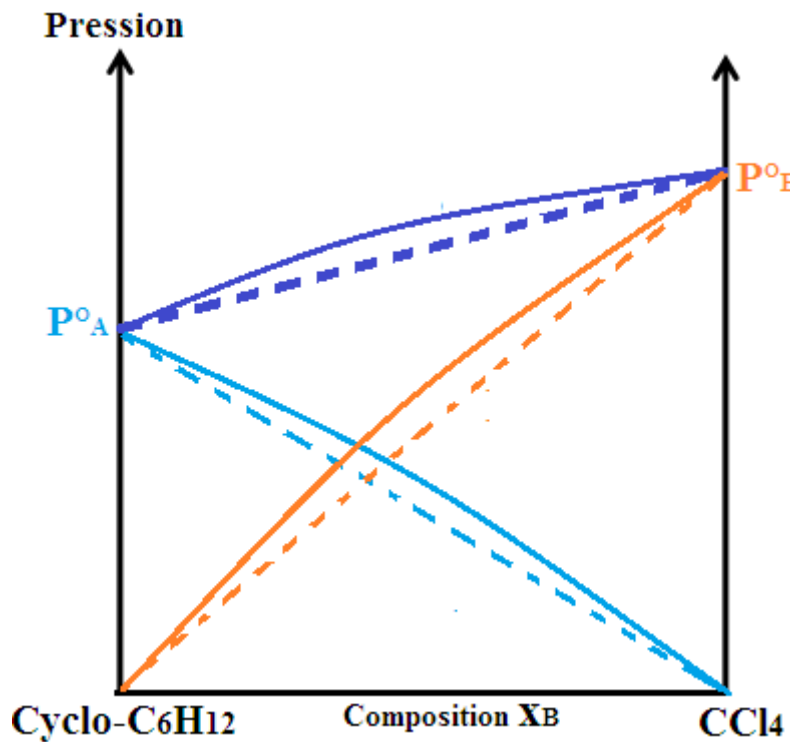


Figure III.7. Diagramme isotherme à déviation positive.

III.11.2 Mélange à déviation négative

Pour un mélange donné, la pression totale est inférieure à la somme des produits des pressions de vapeur saturante de chacun des constituants par leur fraction molaire. Exemple (Fig. III.8):

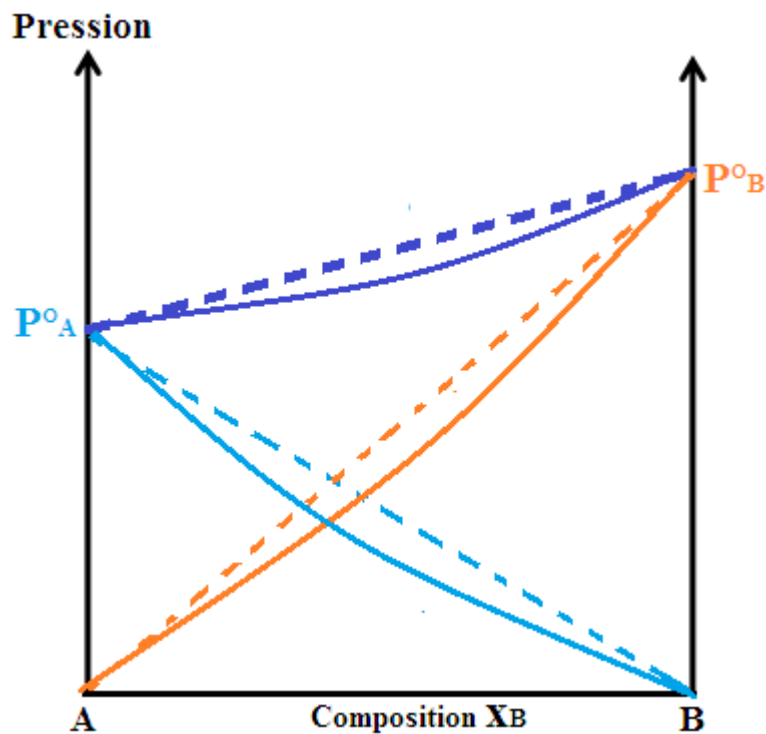


Figure III.8. Diagramme isotherme à déviation négative.

Dans les deux précédents cas, il faut interpréter la faible déviance, ou mieux la quasi idéalité de ces systèmes binaires, par le fait qu'il n'y a pas ou qu'il y a très peu d'interactions entre les molécules en phase liquide que ce soit entre les molécules de même identité ou entre celles de nature différente.

III.11.3 Mélanges azéotropiques

Un mélange azéotrope est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre.

Cela se traduit par des isobares d'ébullition et de rosée qui se rejoignent en ce point, nommé azéotrope, et une température d'ébullition spécifique caractéristique de l'azéotrope (pour une pression donnée).

La courbe d'équilibre de phases liquide-vapeur, quand à elle, croise la bissectrice pour la composition azéotrope.

Si la température d'ébullition de l'azéotrope est inférieure aux températures d'ébullition des deux constituants, on parle d'azéotrope à déviation positive (les deux constituants ont tendance à se repousser en phase liquide). Fig. III.9

La pression totale en équilibre au-dessus du mélange passe par un maximum. Exemple : eau - C₂H₅OH; méthyllal-CS₂ (Fig. III.9).

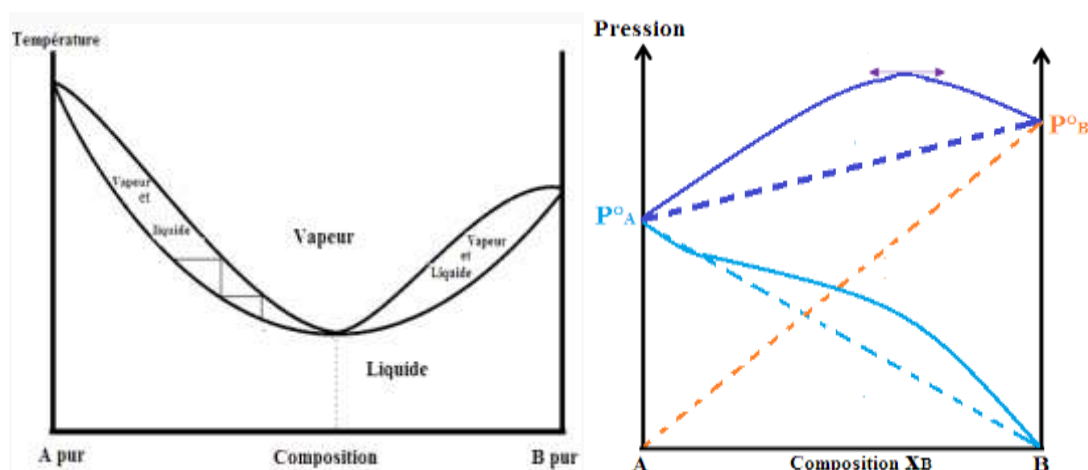


Figure III.9. Diagramme de phase d'un azéotropisme positif.

Si la température d'ébullition de l'azéotrope est supérieure aux températures d'ébullition des deux constituants, on parle d'azéotrope à déviation négative (les deux constituants ont tendance à s'attirer en phase liquide). (Fig. III.10).

C'est l'équivalent du mélange à déviation négative avec la caractéristique supplémentaire suivante : la pression totale en équilibre au-dessus du mélange passe par un minimum. La diminution de la pression se traduit par une augmentation de la température de distillation.

Dans le présent cas les forces intermoléculaires entre les molécules A et B sont plus fortes qu'entre les molécules de même identité. Il y a donc une diminution de la volatilité des deux constituants.

Exemple : eau - HNO₃; acétone - chloroforme (Fig. III.10); ...

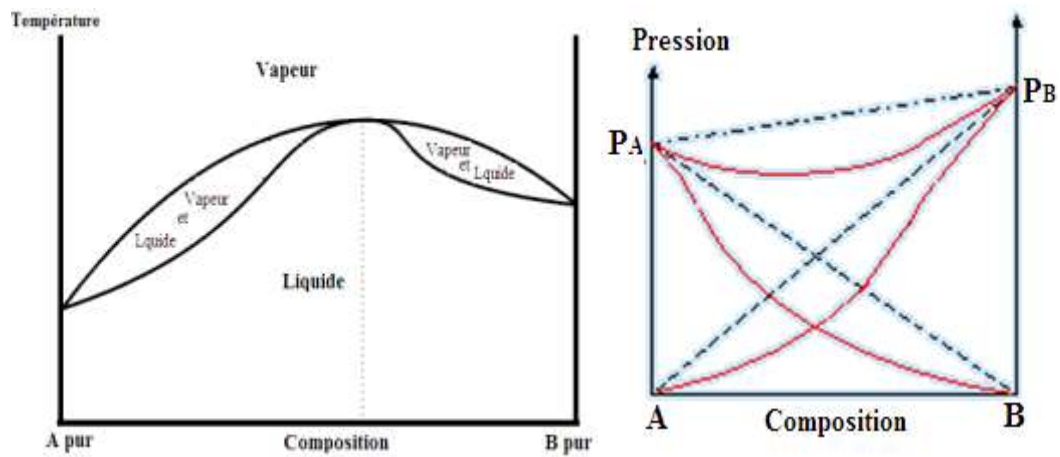


Figure III.10. Diagramme de phase d'un azéotropisme négatif

En distillation, un azéotrope se comporte un peu comme un corps pur, à savoir que les phases liquide et vapeur en équilibre ayant la même composition, on ne peut dépasser la composition de l'azéotrope dans la colonne de rectification.

III.12 Solubilité de liquides partiellement miscibles

On a vu que la condition de mise en solution correspond à $\Delta G_{mél} < 0$. Plus précisément, lorsque la réaction de mélange est exothermique, $\Delta H_{mél} < 0$, $\Delta G_{mél} < 0$ et le système de deux constituants purs A et B est totalement miscible. On observe la formation d'une solution sur toute l'échelle de concentrations. Si au contraire le mélange est un processus endothermique, $\Delta H_{mél} > 0$, et si $\Delta H_{mél} > T \Delta S_{mél}$, le mélange est au contraire non miscible.

Dans les cas où l'inégalité précédente se transforme en une quasi égalité, $\Delta H_{mél} \approx T \Delta S_{mél}$, la situation est plus complexe. On le voit (Fig. III.11) la quasi égalité dépend de la valeur de la température. Il existe une température critique, T_C , au-dessus de laquelle $\Delta H_{mél} < T \Delta S_{mél}$, $\Delta G_{mél} < 0$. Réciproquement, en dessous de cette température critique, l'inégalité est inversée et l'énergie libre de mélange est positive. Le mélange A + B n'est plus miscible. En fait le mélange A + B ne passe d'une situation de miscibilité totale à une situation de non miscibilité complète lorsque la température passe de $T_C + \Delta T$ à $T_C - \Delta T$. Les valeurs respectives de $\Delta H_{mél}$ et de $T \Delta S_{mél}$ étant voisines, l'effet de concentration joue. On obtient plutôt la situation décrite à la figure suivante.

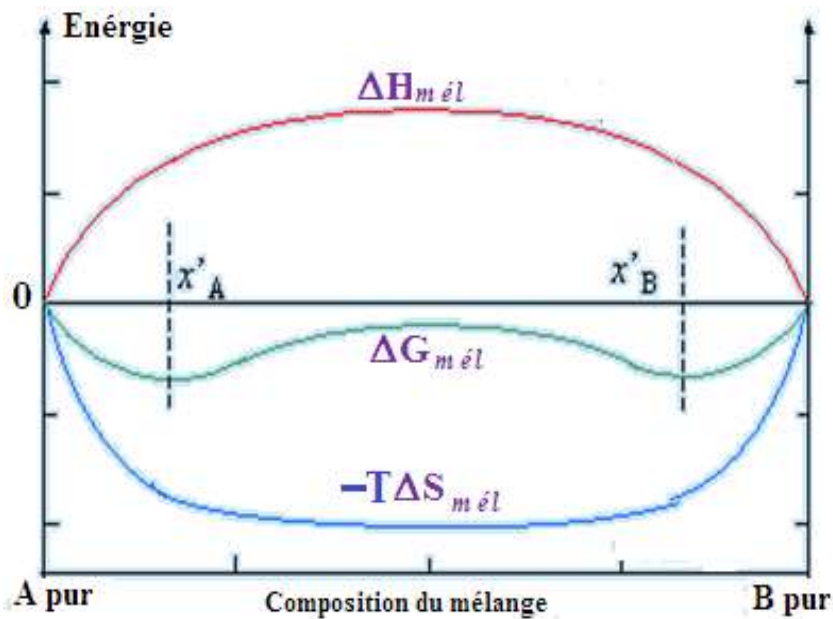


Figure III.11. Énergie libre de mélange dans un système partiellement miscible.

À faible concentration de B dans A, le terme $T \Delta S_{mél}$ est plus important que le terme $\Delta H_{mél}$: $\Delta G_{mél}$ est négatif et le mélange A + B est miscible. En ajoutant davantage de B, l'énergie libre de mélange continue à décroître et atteint pour une concentration x'_B une valeur minimum : un ajout supplémentaire de B ferait croître cette énergie de mélange, ce qui est inacceptable. Au-dessus de cette valeur x'_B le mélange devient non miscible. La situation est en général similaire du côté de B pur de telle sorte qu'il existe une plage de non miscibilité entre x'_B et x''_B . Ce cas correspond au diagramme eau – aniline décrit plus bas.

On a déjà indiqué plus haut qu'en général l'entropie de mélange est positive. Il existe des situations dans lesquelles l'entropie de mélange est négative, $\Delta S_{mél} < 0$. Lorsque l'addition de B dans A se traduit par une augmentation de l'ordre, comme par exemple dans le cas de formation de liaisons hydrogène, le système acquiert un plus haut degré d'ordre : $\Delta S_{mél} < 0$. Dans ces cas, l'enthalpie de mélange est fortement négative de telle sorte que l'énergie libre de mélange est encore négative.

L'ordre créé par l'apparition de liaisons hydrogène est de plus en plus perturbé par l'augmentation de température. L'entropie de mélange diminue avec l'augmentation de la température T.

Cette situation correspond à une température critique minimum telle qu'apparaissant dans le cas du mélange eau – triéthylamine décrit plus bas. Il existe des cas où l'augmentation de température se traduit par une inversion du signe de l'énergie libre de mélange. Le cas du mélange eau – nicotine cumule les deux températures critiques : celle à maximum et celle à minimum. D'autres enfin où expérimentalement on ne peut observer ces extremums (Fig. III.12).

- a) **1^{er} type** : courbe de solubilité à T maximum. Exemple eau - aniline
- b) **2^{ème} type** : courbe de solubilité à T minimum. Exemple eau - triéthylamine

- c) 3^{ème} type : courbe de solubilité à T maximum et minimum. Exemple eau-nicotine
- d) 4^{ème} type : courbe de solubilité à T sans extremum. Exemple eau - éther diéthylique.

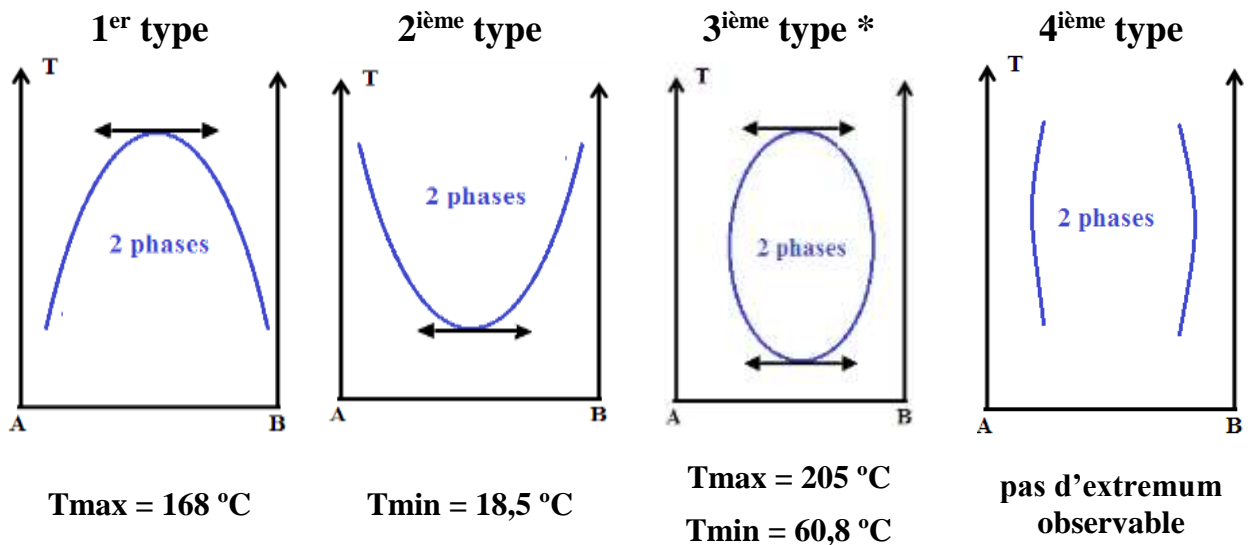


Figure III.12. Exemples de binodales de non miscibilité en phase liquide.

*(Ces résultats ont été obtenus alors que les échantillons sont en équilibre avec leur vapeur dans des tubes scellés).

III.13 Détermination des extremums des binodales

À une température donnée T , dans un système donné, on observe la séparation d'un mélange de deux constituants liquides en deux phases appelées phases conjuguées. Les compositions de ces deux phases conjuguées est donnée par la projection des points A et B sur l'axe horizontal (Fig. III.13). Au fur et à mesure que la température augmente (ou diminue), le segment AB devient A'B', puis A''B'', ...

La détermination des extremums de binodale n'est pas toujours évidente. Une méthode consiste à tracer le lieu géométrique des milieux des segments conjugués AB, A'B', A''B''... Ce lieu géométrique est appelé le diamètre rectilinéaire (Fig. III.13). L'intersection de ce lieu géométrique avec la binodale précise le sommet S.

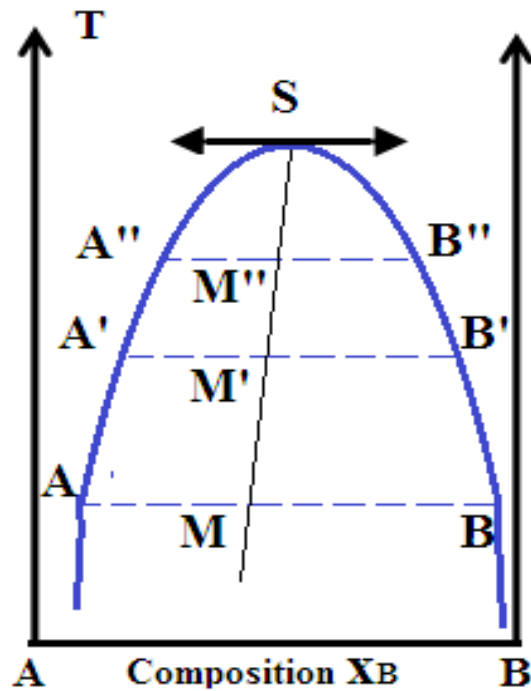


Figure III.13. Détermination du diamètre rectilinéaire.

III.14 Règles d'utilisation des diagrammes

Deux règles importantes permettent d'utiliser simplement les diagrammes d'équilibre des phases d'un système binaire : la *règle de l'horizontale* et la *règle des moments chimiques* (encore appelée « *règle des segments inverses* »).

Ces règles sont des conséquences des propriétés de la fonction enthalpie libre, c'est à dire des potentiels chimiques des constituants.

III.16.3.1 Règle de l'horizontale :

A température constante T , les *compositions* des phases gazeuse et liquide d'une solution en équilibre avec sa vapeur sont données par les abscisses des points d'intersection de l'isotherme T avec les courbes de rosée et d'ébullition respectivement.

III.16.3.2 Règle des moments chimiques :

A température constante T , les *proportions* des phases gazeuse et liquide d'une solution en équilibre avec sa vapeur sont dans le *rapport inverse* des segments découpés, d'une part par l'abscisse de l'intersection de l'isotherme T avec la courbe de rosée et l'abscisse du point représentatif de la solution, d'autre part par cette même abscisse et l'intersection de l'isotherme T avec la courbe d'ébullition.

- - la composition de la phase gazeuse à la température T est : $g\%$ B (donnée par la règle de l'horizontale).
- - la composition de la phase liquide à la température T est : $l\%$ B (donnée par la règle de l'horizontale).

- - dans la solution de composition $m\%$ B, à la température T, les proportions de vapeur (composition $g'\%$ B) et de liquide (composition $l'\%$ B) sont respectivement : $(mg' / g'l')$ pour le liquide l' et $(ml' / g'l')$ pour la vapeur g' .

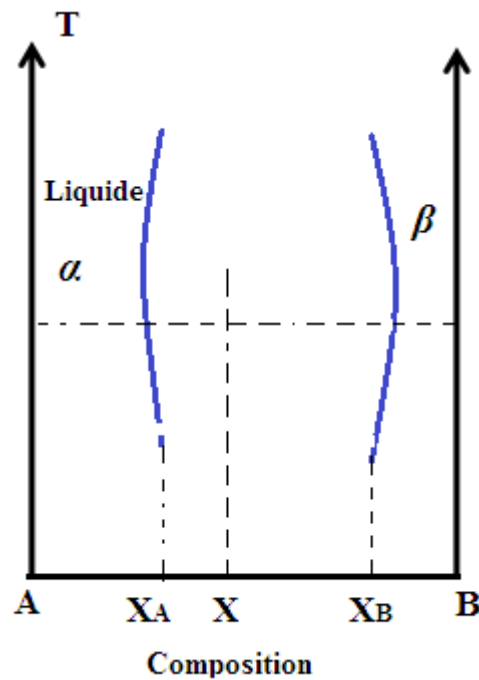


Figure III.14. Théorème des moments chimiques.

Soit x la composition globale de B d'un mélange de deux corps purs A et B (Fig. III.14). Soient x_A et x_B les concentrations de B respectivement dans chacune des phases α et β (α est riche en A et β est riche en B). Soient w la masse totale du mélange et w_A et w_B les masses respectives des phases α et β .

$$w = w_A + w_B \quad \text{et} \quad xw = x_A w_A + x_B w_B$$

En divisant ces deux équations membre à membre, on obtient :

$$\frac{xw}{w} = \frac{x_A w_A + x_B w_B}{w_A + w_B} = x$$

$$\Rightarrow x_A w_A + x_B w_B = x(w_A + w_B)$$

$$w_A(x_A - x) = w_B(x - x_B)$$

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{x - x_B}{x_A - x}$$

(III-37)

Le rapport des masses des phases riches en A et B, a et b, est égal au rapport des segments opposés.

III.15 Pression de vapeur et diagramme de distillation d'un mélange de deux liquides partiellement miscibles

Soient deux liquides partiellement miscibles A et B. Les courbes d'ébullition et de rosée sont en quelque sorte télescopées par la binodale délimitant la zone de non miscibilité en phase liquide. On obtient le diagramme montré en figure III.15. Le segment de contact mettant en équilibre les deux liquides L_1 et L_2 et la phase vapeur correspond à une température invariante. En effet, l'application de la règle des phases indique que le système est invariant en présence de trois phases (la pression est fixée) :

$$\nu = C + 2 - \phi = 2 + 1 - 3 = 0$$

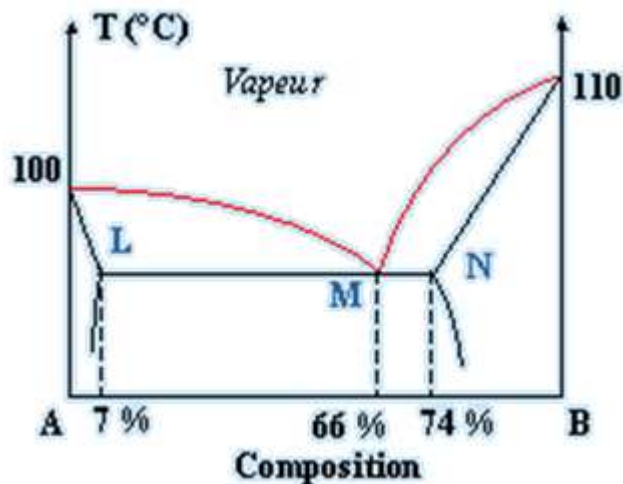
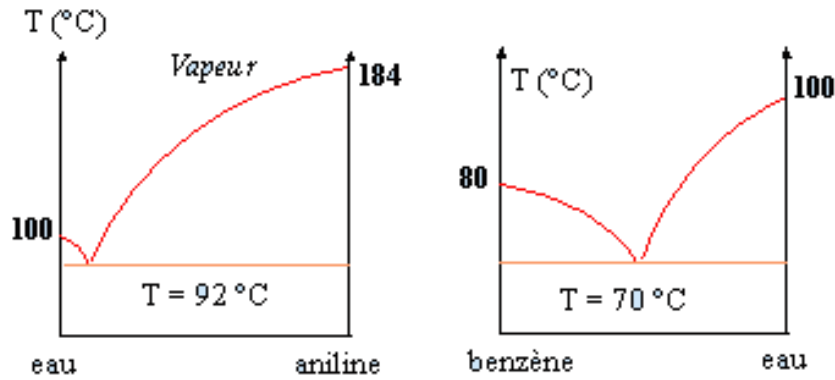


Figure III.15. Diagramme isobare eau - isobutanol.

La distillation d'un tel mélange est similaire à celle d'un azéotrope présentant un tel minimum. Dépendant de la composition du mélange, on obtiendra en haut de la colonne de rectification le mélange à 66 % d'isobutanol et en bas, dans la cuve, l'eau ou l'isobutanol pur.

Il existe des cas limites où les deux liquides purs sont complètement immiscibles : figure III.16. On a déjà indiqué que l'énergie libre de mélange est positive sur toute l'échelle de concentration entre A pur et B pur.



Figures III.16. Diagrammes de systèmes binaires totalement non miscibles (Note : les échelles de température sont quelconques).

III.16 Équilibres chimiques en solution

Soit la réaction : $\alpha A + b B + \dots \rightleftharpoons \ell L + m M + \dots$

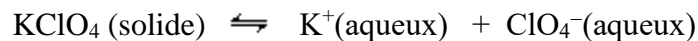
En général :

$$K_a = \frac{a_L^\ell a_{M\dots}^m}{a_A^\alpha a_{B\dots}^b} = \frac{c_L^\ell c_{M\dots}^m}{c_A^\alpha c_{B\dots}^b} \times \frac{\gamma_L^\ell \gamma_{M\dots}^m}{\gamma_A^\alpha \gamma_{B\dots}^b}$$

$$K_a = K_c K_\gamma \quad \text{et} \quad K_a = K_c \text{ en solution idéale.} \quad \text{(III-38)}$$

III.17 Cas des solides peu solubles : le produit de solubilité K_{sol} ou K_{Ps}

Un cas intéressant et important d'une solution hétérogène est celui de la solubilité de solides ioniques peu solubles dans l'eau. Après avoir immergé un sel peu soluble, par exemple le perchlorate de potassium $KClO_4$ et avoir agité suffisamment la solution, une faible partie seulement de ce perchlorate est passé en solution. La solution est alors saturée en perchlorate de potassium. L'équilibre atteint implique les ions potassium K^+ et perchlorate ClO_4^- et le perchlorate solide.



Pour cette réaction, la constante d'équilibre K_{sol} est telle que :

$$K_{sol} = [K^+] [ClO_4^-] = a_{K^+} a_{ClO_4^-}$$

K_{sol} est encore appelé le produit de solubilité. Dans n'importe quelle solution saturée en perchlorate de potassium, le produit des activités des ions potassium $[K^+]$ et perchlorate $[ClO_4^-]$ est égal à K_{sol} . Cette relation est aussi valable pour n'importe quel sel peu soluble comme par exemple le $CuCl$... Si le sel se dissocie en plusieurs ions, le produit de solubilité doit être corrigé en conséquence. Ainsi pour un sel de type $A_m B_n$ en équilibre avec les ions A^+ et B^- on obtient :

$$K_{sol} = [A^+]^m [B^-]^n$$

III.40

Par exemple, le fluorure de baryum BaF_2 a un produit de solubilité tel que :

$$K_{sol} = [Ba^{++}]^1 [F^-]^2$$

Dans cette expression, les concentrations sont exprimées en nombre de moles d'ions/litre de solution. Le tableau III.2 donne quelques valeurs du produit de solubilité.

Tableau III.2. Produit de solubilité de quelques solides ionisés dans l'eau à 25 °C

| Composé | K_{sol} | Composé | K_{sol} |
|----------|-----------------------|------------|-----------------------|
| $AlPO_4$ | $9,83 \cdot 10^{-21}$ | $Ca(OH)_2$ | $5,27 \cdot 10^{-15}$ |
| $BaCO_3$ | $2,58 \cdot 10^{-9}$ | $Fe(OH)_2$ | $4,87 \cdot 10^{-17}$ |
| $CuCl$ | $1,72 \cdot 10^{-7}$ | $Fe(OH)_3$ | $2,64 \cdot 10^{-39}$ |
| ZnS | $2,93 \cdot 10^{-25}$ | $Sn(OH)_2$ | $5,45 \cdot 10^{-27}$ |

Ce tableau indique si besoin était que cette notion de produit de solubilité n'est pas restreinte aux sels. La notion de produits de solubilité est aussi applicable aux hydroxydes. On peut aussi l'étendre à d'autres sels peu solubles dans d'autres solvants ...

Un effet intéressant est celui appelé effet de sels. En effet que se passe-t-il lorsqu'on ajoute deux sels peu solubles dans l'eau, deux sels qui par ailleurs ont un ion commun ? Par exemple, si l'on ajoute du sulfure de manganèse MnS à une solution déjà saturée en sulfure de zinc, les produits de solubilité de chacun des deux sels continuent de s'appliquer. La concentration d'ions sulfures $[S^{2-}]$ est maintenant plus élevée que celle d'ions manganèse $[Mn^{++}]$ puisque la relation entre les concentrations des ions est donnée par :

$$[S^{2-}] = [Mn^{++}] + [Zn^{++}]$$

La concentration des ions Zn^{++} diminue donc au fur et à mesure qu'on ajoute du sulfure de manganèse. Le même phénomène a lieu si au lieu du sulfure de manganèse on ajoute du sulfure de sodium, un sel très soluble.

En fait, la relation III.40 n'est pas tout à fait exacte. En lieu et place des concentrations il serait plus approprié d'introduire les activités des ions de telle sorte que cette relation [III.40] s'écrit plutôt :

$$Y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

(III-39)

III.18 Solubilité et miscibilité réciproque

Dans certaines conditions des corps différents peuvent se mélanger pour donner des mélanges *homogènes*, des *phases uniques*. On dit que ces corps sont miscibles, comme l'eau et l'éthanol par exemple. Dans ce cas, la *miscibilité est totale* puisqu'on peut mélanger de l'eau et de l'alcool en *toutes proportions*.

Il peut arriver que la miscibilité des deux corps soit limitée et que l'un des corps accepte de se mélanger à l'autre en plus grande proportion, la réciproque n'étant pas vraie; on dira dans ce cas que les *miscibilités réciproques* sont *limitées* ou *partielles*.

Dans tous les cas, on appelle *solution (solide ou liquide)* toute phase homogène contenant au moins *deux constituants*.

Lorsque les proportions des constituants sont très différentes, celui qui est « majoritaire » s'appelle le *solvant*, le « minoritaire » s'appelle le *soluté*.

La composition d'une solution, qu'elle soit liquide ou solide, peut s'exprimer de différentes manières :

- par son **titre pondéral**, c'est à dire la masse de soluté par litre, ou par kilogramme, de solution ;
- par sa **concentration molaire**, ou **molarité**, nombre de moles de soluté par litre de solution ou pour 100 moles de solution (pourcentage molaire ou atomique dans le cas des mélanges binaires).

Par exemple, parmi les très importants alliages de fer et de carbone, les fontes et les aciers, l'un a pour formule chimique Fe_3C ; son titre molaire en carbone vaut 0,25 (25% atomique : 1 C pour 4 atomes au total), tandis que son titre pondéral vaut 0,0667 à cause de la grande différence de masse atomique entre le fer et le carbone.

A l'état solide, les solutions s'appellent « *solutions solides* ».

Pour que des corps purs, simples ou composés, soient miscibles, il faut qu'ils aient des propriétés physico-chimiques identiques ou voisines, au minimum compatibles; ainsi, les *solvants polaires* comme l'eau dissolvent les composés polaires ou ioniques, pas les composés non polaires comme les hydrocarbures.

De la même manière, les métaux ne sont capables de dissoudre que des éléments voisins par leur taille, leur structure électronique ou leur structure cristalline.

Par exemple le cuivre et le nickel sont entièrement miscibles à l'état solide aussi bien qu'à l'état liquide et donnent des solutions solides totales : les cupronickels utilisés dans la fabrication des pièces de monnaie.

En revanche, le gallium et l'arsenic, miscibles à l'état liquide en toutes proportions, sont rigoureusement insolubles l'un dans l'autre à l'état solide : ils ne donnent qu'un seul alliage de composition parfaitement définie et de formule chimique GaAs.

La quantité maximum de soluté que peut dissoudre un solvant, à une température donnée, s'appelle limite de solubilité. Elle est en général fonction de la température et diminue avec la température le plus souvent.

Dans certains cas, deux corps purs peuvent donner une *solution solide intermédiaire*, autour d'une composition donnée correspondant à une formule chimique simple de type A_xB_y où x et y sont entiers. Cette solution solide intermédiaire peut avoir une largeur très variable :

- - lorsqu'elle est infiniment étroite, on dit qu'il s'agit d'un composé intermédiaire (exemple : GaAs) ;
- - lorsqu'elle est large, cela signifie que le composé intermédiaire est capable de dissoudre chacun des deux corps purs ; on pourra parler de solution solide intermédiaire « riche en A », ou « riche en B » de part et d'autre de la composition de référence.

III.19 Equilibres liquide-vapeur – Loi de Henry

Examinons le cas de deux corps purs A et B donnant une solution liquide totale idéale, A étant le solvant, B le soluté; on peut écrire, pour le soluté dans la phase liquide et dans la phase vapeur :

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\circ + R.T.Ln x_B \quad \text{dans la solution}$$

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\circ + R.T.Ln p_B \quad \text{dans la phase vapeur}$$

et comme le corps B est en équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur :

$$\mu_{B(l)}^\circ + R.T.Ln x_B = \mu_{B(g)}^\circ + R.T.Ln p_B$$

Lorsque le mélange est idéal, cette expression se simplifie en :

$$P_i = x_i \cdot P_i^* \quad (\text{loi de Raoult})$$

Avec: P_i : la pression partielle du constituant i dans la phase **vapeur**

x_i : la fraction molaire du constituant i dans la phase **liquide**

P_i^* : la pression de vapeur saturante du constituant i **pur**

Rappelons la loi de Dalton : $P_i = x_i' \cdot P_T$

Avec: P_i : la pression partielle du constituant i dans la phase **vapeur**

x_i' : la fraction molaire du constituant i dans la phase **vapeur**

P_T : la pression totale du mélange **gazeux**

Cette loi reste valable pour le mélange gazeux en équilibre avec le mélange liquide.

Les solutions qui ne sont pas idéales sont appelées solutions réelles. Pour les solutions réelles diluées (x_i petit), on peut appliquer la loi de Henry :

$$P_i = x_i \cdot k_i$$

Avec: P_i : la pression partielle du constituant i dans la phase **vapeur**

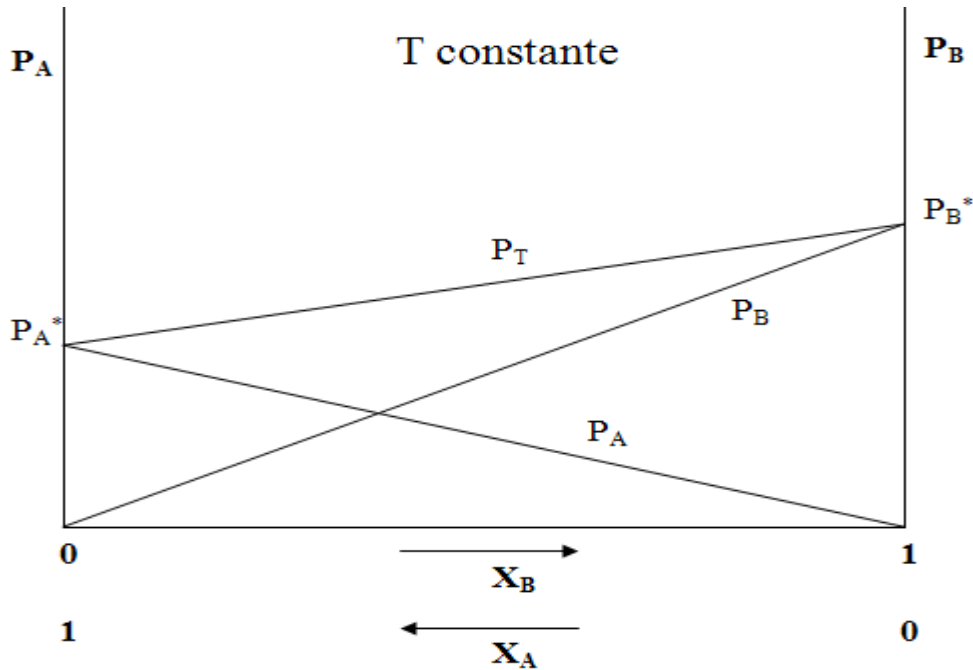
x_i : la fraction molaire du constituant i dans la phase **liquide**

k_i : la constante de Henry (caractéristique du corps)

Cette loi nous indique que la solubilité d'un gaz dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle du gaz.

Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur :

III.16.2.1 Température constante, pour un mélange idéal



III.16.2.2 Pression constante

Le diagramme représentant les variations des températures d'ébullition en fonction de la composition x_B (courbe d'ébullition) des solutions et les variations des températures de condensation (courbe de rosée), se présente sous la forme d'un fuseau dont les deux extrémités sont les points d'ébullition des deux corps purs :

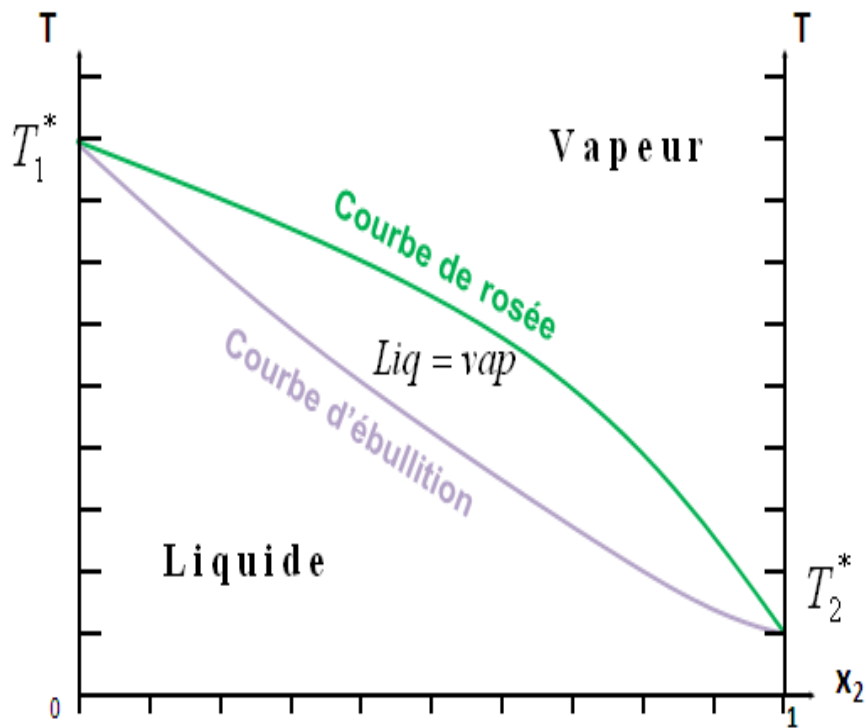
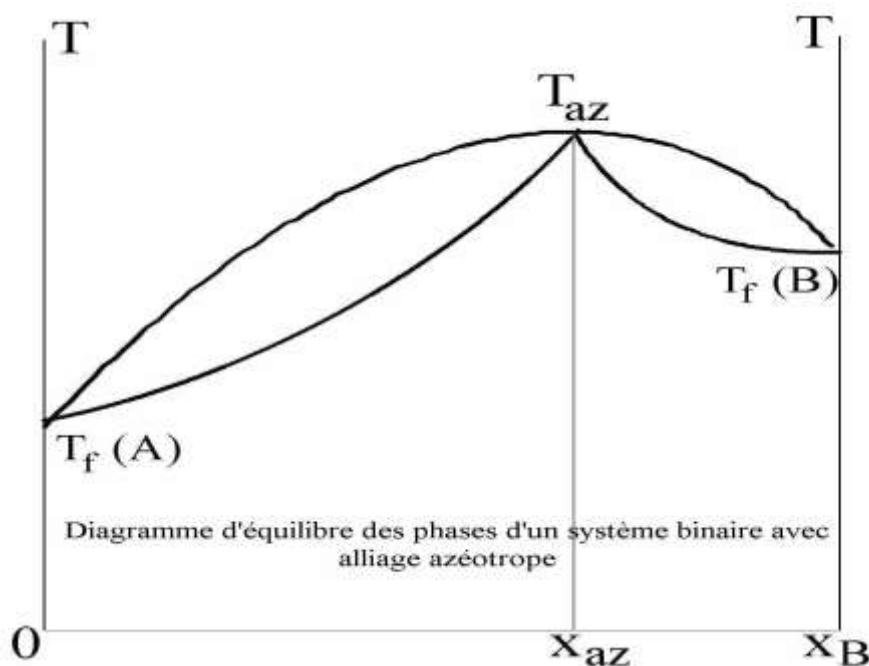


Diagramme d'équilibre des phases d'un système binaire et Signification des courbes frontières

Courbe d'ébullition : Cette courbe est la séparation entre le liquide et le mélange liquide -vapeur.

Courbe de rosée : Cette courbe est la séparation entre la vapeur et le mélange liquide-vapeur

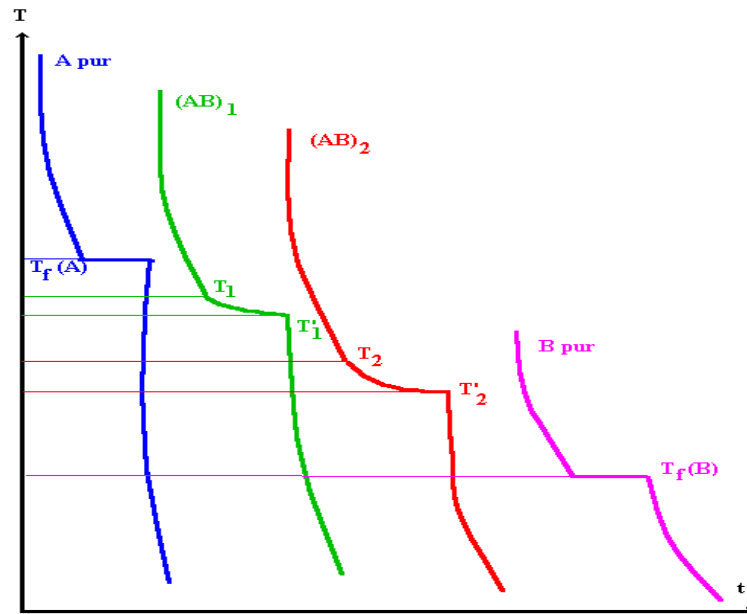
Il arrive parfois que les deux corps purs donnent un mélange particulier, appelé « *mélange azéotrope* », pour une composition donnée, qui a la particularité de se comporter comme un corps pur : il possède un point d'ébullition fixe; c'est le cas des mélanges eau-alcool éthylique avec un mélange azéotrope à 96% d'alcool.



Cette particularité interdit la possibilité de séparer les deux constituants du mélange azéotrope par l'opération de *distillation classique*.

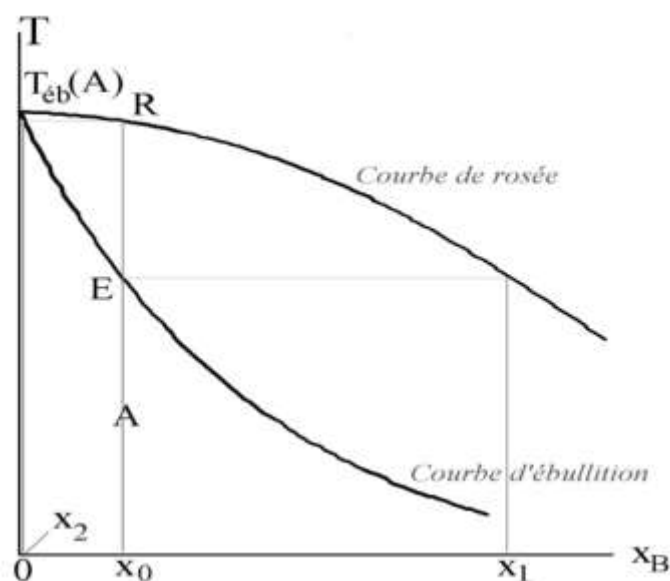
III.16.1 Courbes de refroidissement

Les diagrammes d'équilibres peuvent être tracés expérimentalement à l'aide de courbes de refroidissement. Ex :



III.20 Application : distillation

Sur cette figure, si l'on part du point A correspondant au mélange de composition x_0 dans la phase liquide et qu'on chauffe jusqu'en E, point d'ébullition, le liquide a toujours la composition x_0 mais il se forme de la vapeur de composition x_1 ; lorsqu'on atteint le point de rosée R, la vapeur a la composition x_0 mais le liquide se trouve à la composition x_2 . En jouant sur la température du mélange, on peut obtenir des mélanges de composition voulue.



Le principe de la *distillation fractionnée* repose sur même fait :

- au début de l'ébullition, la phase vapeur s'enrichit en constituant le plus volatil

➤ tandis que la phase liquide s'enrichit en constituant le moins volatil ;

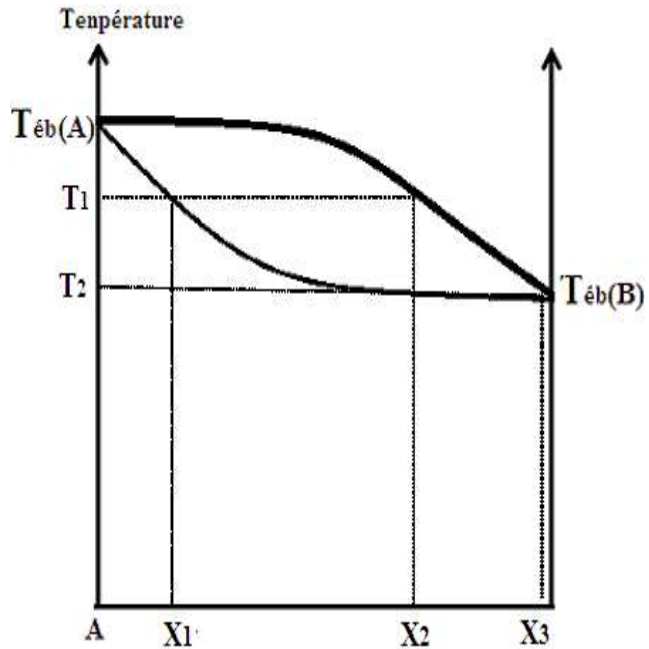
si l'on sépare la phase vapeur de la phase liquide en la condensant, la phase liquide restante s'enrichit en constituant le moins volatil; en répétant l'opération un nombre suffisant de fois, il est possible de séparer les deux constituants.

Une composition X_1 et on chauffe. On atteint alors l'équilibre ($P = 1\text{atm}$) et on a une composition différente pour la phase gazeuse et pour la phase liquide.

X_1' peut être condensée et devenir ainsi X_2 .

On chauffe X_2 et on atteint l'équilibre ($P = 1\text{atm}$) et on a une composition différente pour la phase gazeuse et pour la phase liquide.

X_2' peut être condensée et devenir ainsi X_3 .



Et ainsi de suite.

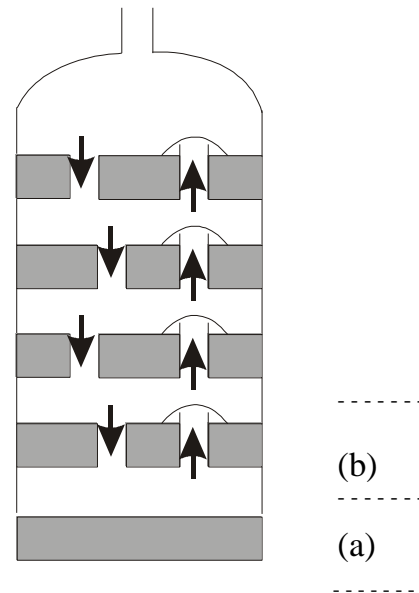
Distillation fractionnée :

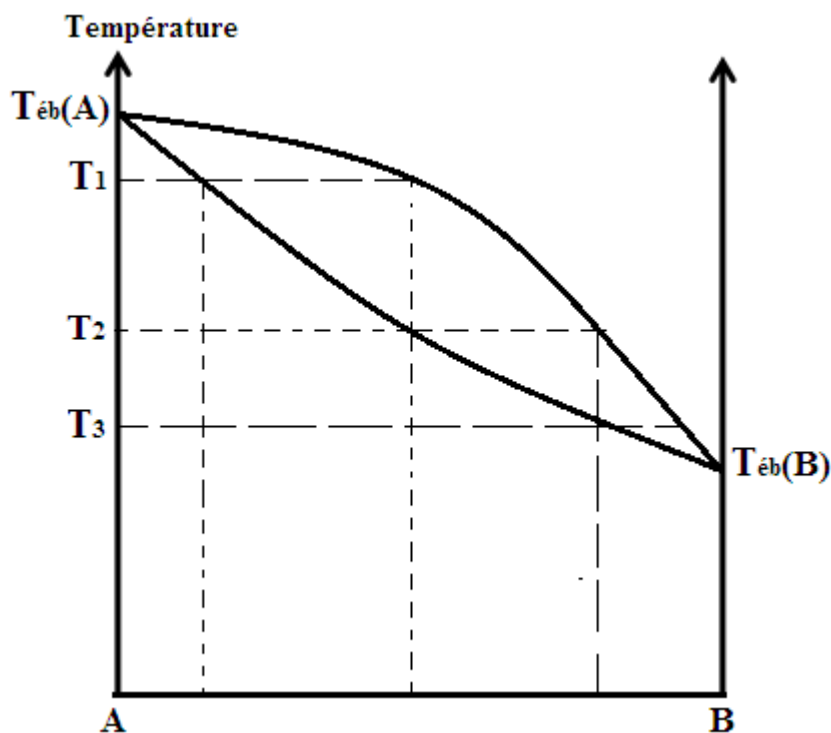
(a). On chauffe le liquide initial. Le système étant ouvert, la pression vaut 1 atm. Les composés volatiles s'évaporent et pousse la cloche.

(b). Il règne une température inférieure à celle du niveau précédent. Mais les composés dont la température d'ébullition est inférieure à la température du plateau vont s'évaporer et passer au niveau suivant.

Ce processus se répète.

On récolte le produit le plus volatile en haut de la colonne.





$T_1 > T_2 > T_3$ donc on peut isoler un composé volatile par rapport à un autre, moins volatile.

Remarque :

Raoult est une loi trop simple pour la réalité.

III.21 Propriétés colligatives

Les propriétés colligatives (dépendant de l'ensemble) sont des propriétés physiques des solutions dépendant du nombre des particules de solutés qui sont des molécules covalentes dans la solution.

Les propriétés colligatives comprennent :

- l'abaissement de la pression de vapeur.
- l'abaissement du point de congélation ;
- l'élévation du point d'ébullition ;

III.21.1 La pression de vapeur des solutions

L'ajout d'un soluté non volatil (ex : NaCl, CaCl₂) à un solvant quelconque produit une solution dont la pression de vapeur à l'équilibre est inférieure à celle du solvant pur.

Il en résulte une concentration (pression partielle) plus faible du solvant dans la phase gazeuse.

Quantitativement, cet effet est décrit par la loi de Raoult :

$$P_{\text{solvant}} = \chi_{\text{solvant}} P^{\circ}_{\text{solvant}}$$

où

- P_{solvant} est la pression de vapeur du solvant au-dessus d'une solution diluée,
- χ_{solvant} est la fraction molaire du solvant

- $P^{\circ}_{\text{solvant}}$ est la pression de vapeur du solvant pur.
- Dans cette équation, on peut remplacer χ_{solvant} par $(1-\chi_{\text{soluté}})$, en en réarrangeant les termes, on obtient cette équation :

$$\Delta P_{\text{solvant}} = P^{\circ}_{\text{solvant}} - P_{\text{solvant}} = \chi_{\text{soluté}} P^{\circ}_{\text{solvant}}$$

- L'abaissement de la pression de vapeur est une propriété colligative car elle est proportionnelle à la concentration de soluté ($\chi_{\text{soluté}}$).
- La loi de Raoult n'est valable que pour les solutions diluées.

Pour solutions de liquides volatils

Si on considère un mélange équimolaire de benzène et de toluène :

$$- P_{\text{benzène}} = \chi_{\text{benzène}} P^{\circ}_{\text{benzène}}$$

$$- P_{\text{toluène}} = \chi_{\text{toluène}} P^{\circ}_{\text{toluène}}$$

$$\text{Mélange équimolaire} \Rightarrow \chi_{\text{benzène}} = \chi_{\text{toluène}} = 0,500$$

$$P^{\circ}_{\text{benzène}} = 12,7 \text{ kPa}$$

$$P^{\circ}_{\text{toluène}} = 3,79 \text{ kPa}$$

Question 1 : Quelle est la pression de vapeur totale au-dessus du mélange?

$$P_{\text{benzène}} = \chi_{\text{benzène}} P^{\circ}_{\text{benzène}} = 0,500 \times 12,7 \text{ kPa} = 6,35 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{toluène}} = \chi_{\text{toluène}} P^{\circ}_{\text{toluène}} = 0,500 \times 3,79 \text{ kPa} = 1,90 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{benzène}} + P_{\text{toluène}} = 6,35 \text{ kPa} + 1,90 \text{ kPa} = 8,25 \text{ kPa}$$

Question 2 : Quelle est la composition (fraction molaire) de la vapeur?

$$\text{On sait que } \chi_A = \frac{n_A}{n_{\text{total}}} = \frac{P_A}{P_{\text{totale}}} \quad \text{Donc, } \chi_{\text{benzène vap}} = \frac{6,35 \text{ kPa}}{8,25 \text{ kPa}} = 0,770$$

$$\text{et } \chi_{\text{toluène vap}} = \frac{1,90 \text{ kPa}}{8,25 \text{ kPa}} = 0,230$$

- On remarque ici que la fraction molaire du liquide le plus volatil est plus grande dans la phase vapeur (0,770) que dans la phase liquide (0,500).
- Le mélange s'enrichit donc en composant le plus volatil lors d'une évaporation.
- Permet la **distillation fractionnée**.

Déviations par rapport à la loi de Raoult

- Solution idéale $\Rightarrow \Delta H_{\text{dissol}} \approx 0$ car interactions soluté-solvant sont du même ordre de grandeur que interactions soluté-soluté et solvant-solvant.

\Rightarrow Pas de déviation par rapport à la loi de Raoult

- interactions soluté-solvant > attraction dans les composés purs

$\Rightarrow \Delta H_{\text{dissol}} < 0 \Rightarrow$ pression de vapeur observée est plus faible que celle prévue par la loi de Raoult \Rightarrow déviation négative par rapport à la loi de Raoult.

- interactions soluté-solvant < attraction dans les composés purs

$\Rightarrow \Delta H_{\text{dissol}} > 0 \Rightarrow$ pression de vapeur observée est plus élevée que celle prévue par la loi de Raoult \Rightarrow déviation positive par rapport à la loi de Raoult.

III.21.2 L'abaissement du point de congélation

Quand un soluté est dissous dans un solvant, le point de congélation (de fusion) de la solution est inférieur à celui du solvant pur.

Par exemple, la solution sucrée ou la solution d'urée de concentration 1 mol/kg a un point de congélation égal à $-1,86^\circ\text{C}$. Cela veut dire que le point de congélation de la solution sucrée ou de la solution d'urée possède les mêmes concentrations en comparant du point de congélation du solvant. Donc :

le point de congélation de l'eau est 0°C , donc la différence entre le point de congélation du solvant pur et celui de la solution est $0^\circ\text{C} - (-1,86^\circ\text{C}) = +1,86^\circ\text{C}$, cette valeur est appelée constante cryoscopique molale de l'eau, $K_f = 1,86^\circ\text{C.kg.mol}^{-1}$.

Donc on peut dire que :

- La dissolution d'un soluté a pour effet de diminuer le point de congélation de la solution.
- Expérimentalement, l'abaissement du point de fusion (ΔT_f) est proportionnel à la concentration du soluté :

$$\Delta T_f = m \times K_f \qquad \Delta T_f = K_f \frac{m_1 \times 1000}{m_2 \times M}$$

$$\Delta T_f = T_f \text{ solvant} - T_f \text{ solution}$$

ΔT_f : abaissement du point de fusion

T_f : température de fusion (point de congélation) ;

K_f : constante cryoscopique molale ($^\circ\text{C.kg.mol}^{-1}$) ; Elle dépend de la nature du solvant ;

m : molalité du soluté dans la solution (mol/kg) ;

m_1 : masse de soluté en grammes (g) ;

m_2 : masse du solvant en grammes (g) ;

M : masse molaire de soluté en grammes par mole (g/mol) ;

Exemples d'utilisation de l'abaissement du point de congélation dans la vie courante :

- ✓ Sel dans les rues (salage : l'ajout de sel sur la chaussée glacée durant l'hiver).
- ✓ Antigel dans les voitures : ajout d'un antigel liquide au radiateur d'une auto durant l'hiver ;
- ✓ L'eau de mer se congèle à une température plus basse que l'eau de source.

III.21.3 L'élévation du point d'ébullition

L'élévation du point d'ébullition signifie que le point d'ébullition de la solution est supérieur à celui du solvant pur, par exemple, la solution sucrée ou la solution d'urée de concentration 1 mol/kg a un point d'ébullition égal à $100,52^\circ\text{C}$.

Cela veut dire que la différence entre le point d'ébullition de la solution et celui du solvant pur est $100,52^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C} = 0,52^{\circ}\text{C}$, cette valeur est appelée constante ébullioscopique molale de l'eau, $K_{\text{éb}} = 0,52^{\circ}\text{C.kg.mol}^{-1}$.

Donc on peut dire que :

- L'ajout d'un soluté dans un solvant a aussi pour effet d'augmenter le point d'ébullition de la solution par rapport au solvant pur.
- L'élévation du point d'ébullition ($\Delta T_{\text{éb}}$) est également proportionnelle à la concentration de soluté.

$$\Delta T_{\text{éb}} = m \times K_{\text{éb}} \qquad \Delta T_f = K_{\text{éb}} \frac{m_1 \times 1000}{m_2 \times M}$$

$$\Delta T_{\text{éb}} = T_{\text{éb}} \text{ Solution} - T_{\text{éb}} \text{ Solvant}$$

$\Delta T_{\text{éb}}$: élévation du point d'ébullition ;

$T_{\text{éb}}$: température d'ébullition ;

$K_{\text{éb}}$: constante ébullioscopique molale ($^{\circ}\text{C.kg.mol}^{-1}$). Elle dépend de la nature du solvant ;

m : molalité du soluté dans la solution (mol/kg) ;

m_1 : masse de soluté en grammes (g) ;

m_2 : masse du solvant en grammes (g) ;

M : masse molaire de soluté en grammes par mole (g/mol).

Exemple : L'ajout du sel dans l'eau pour faire bouillir des œufs. On met du sel pour que la température d'ébullition soit plus haute que 100°C , et donc que les aliments cuisent plus vite.

III.22 Conclusions

L'application des lois de la thermodynamique montre qu'une solution idéale se fait sans variation de volume et sans dégagement de chaleur. La variation d'entropie entraîne une variation de l'énergie libre. Ce n'est évidemment pas le cas d'une solution réelle dans laquelle les interactions entre les molécules de solvant et les molécules de soluté sont importantes.

Dans le cas de solution très diluées, l'application des mêmes lois permettent de retrouver la loi de RAOULT.

Finalement, dépendant de l'importance relative des interactions entre les molécules de A d'une part, de B d'autre part et entre les molécules A et B, on obtient des mélanges à déviation positive ou négative, avec dans les cas les plus loin de l'idéalité des mélanges azéotropiques.

La distillation d'un mélange de deux liquides peu ou pas miscibles est similaire à celle d'un azéotrope présentant un minimum.