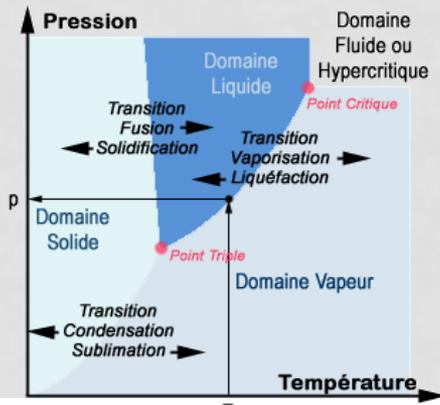
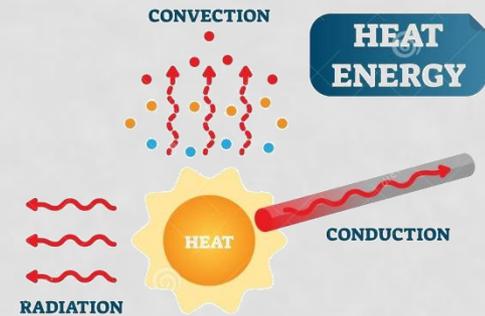
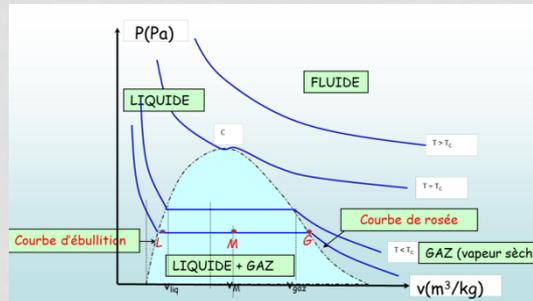
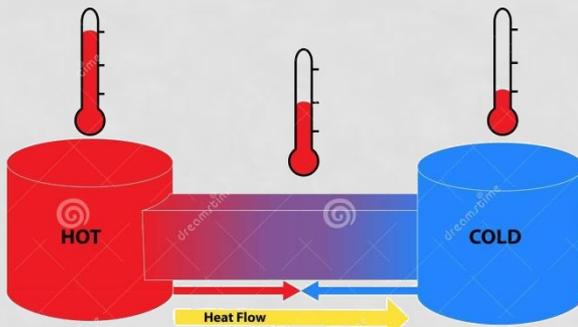


Cours Thermodynamique Chimique

L2_GP



Etats correspondants écarts résiduels et fugacité

Le potentiel Chimique

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

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

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

La Fugacité

Donc il est noté qu'il est très difficile d'appliquer ces équations (des gaz réel) par ce qu'à chaque fois il nous faut déterminer les coefficients propres pour chaque gaz et qui ne sont pas généralisés pour tous les gaz. Pour cette raison, LEWIS a introduit en 1901 une nouvelle fonction appelée Fugacité (f) pour les gaz réels et qui représente une certaine fonction de la pression. $f = \phi(P)$, analogue aux gaz parfait.

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

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

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

Gaz parfait

$$PV = nRT$$

$$G(P) = G^\circ + nRT \ln P$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln P$$

Gaz réel

$$fV = RT$$

$$G(P) = G^\circ + nRT \ln f$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln f$$

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

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

Coefficient d'activité γ_i ; a_i

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

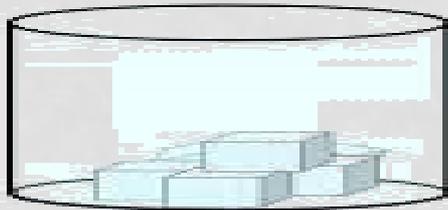
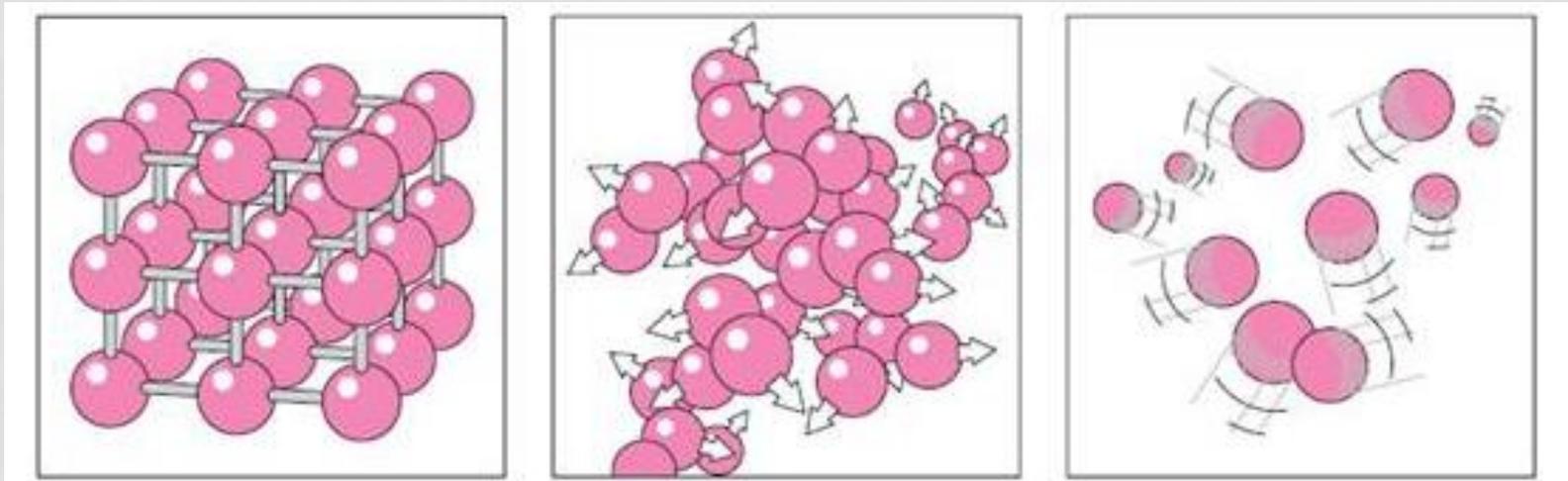
- μ_i est le potentiel chimique d'un constituant i ;
- μ_i^0 est le potentiel chimique du constituant i dans son état standard ;
- a_i est l'activité du constituant i dans le mélange ;
- γ_i est le coefficient d'activité du constituant i dans le mélange.

	Constituant i	État standard	Activité a_i	Remarques
Mélange de gaz parfaits	Gaz à une pression partielle P_i	Gaz pur sous une pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$	$\frac{P_i}{P^\circ}$	En chimie des eaux, les gaz sont considérés parfaits.
Solution liquide	Solvant à une fraction molaire x_i	Solvant pur	$\gamma_i x_i$	En solution aqueuse diluée: $\gamma_i \rightarrow 1 \quad x_i \rightarrow 1$
	Soluté à une molarité c_i	Soluté à une molarité standard $c^\circ = 1 \text{ M}$	$\gamma_i \frac{c_i}{c^\circ}$	En solution aqueuse diluée: $\gamma_i \rightarrow 1$ (soluté non-ionique) $\gamma_i = 10^{-\frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1+B\alpha_i \sqrt{I}}}$ (soluté ionique)
	Soluté à une molalité b_i	Soluté à une molalité standard $b^\circ = 1 \text{ mol/kg}$	$\gamma_i \frac{b_i}{b^\circ}$	
Solution solide	Constituant solide à une fraction molaire x_i	Solide pur	$\gamma_i x_i$	En chimie des eaux, les solides sont presque toujours purs: $\gamma_i x_i = 1$

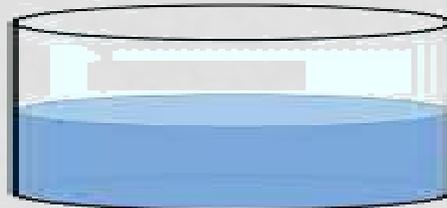
Propriétés thermodynamique des états condensés

Diagramme de phase de corps pur

Corps pur : système thermodynamique constitué d'une seule espèce chimique.



Solide

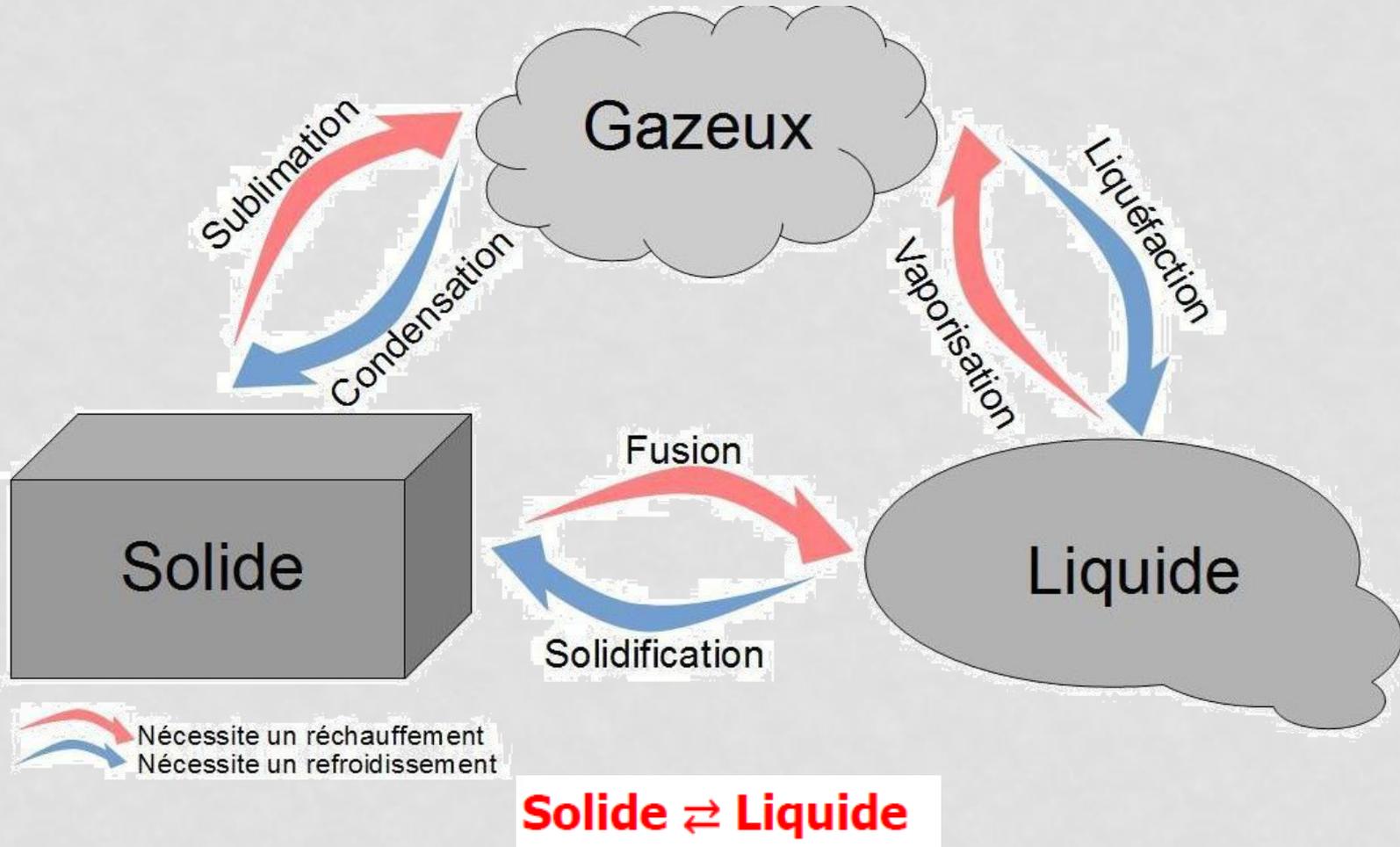


Liquide



Gaz

Transition de phase ou Changement d'état: Le passage d'un état physique à un autre et qui s'accompagne, pour un corps pur, d'un échange de chaleur sans variation de pression et de température.



Relations générales d'équilibre (Clapeyron Clapeyron-Clausius)

Liquide comprimé et liquide saturé

Exemple : H₂O à 20°C et 1atm 101,325 KPa l'eau se présente sous forme liquide (liquide comprimé) à liquide sous refroidi pour indiquer que l'eau n'est pas sur le point de s'évaporer à mesure que la chaleur augmente 100°C l'eau est toujours liquide, un liquide sur le point de se transformer en vapeur liquide saturé.

Vapeur saturée et vapeur surchauffée

Une vapeur sur le point de se condenser est appelée (vapeur saturée) saturée d'énergie. Une substance qui se trouve entre les états liquide-vapeur mélange liquide-vapeur saturé. Une vapeur qui n'est pas sur le point de se condenser est appelée vapeur non saturée (surchauffée)

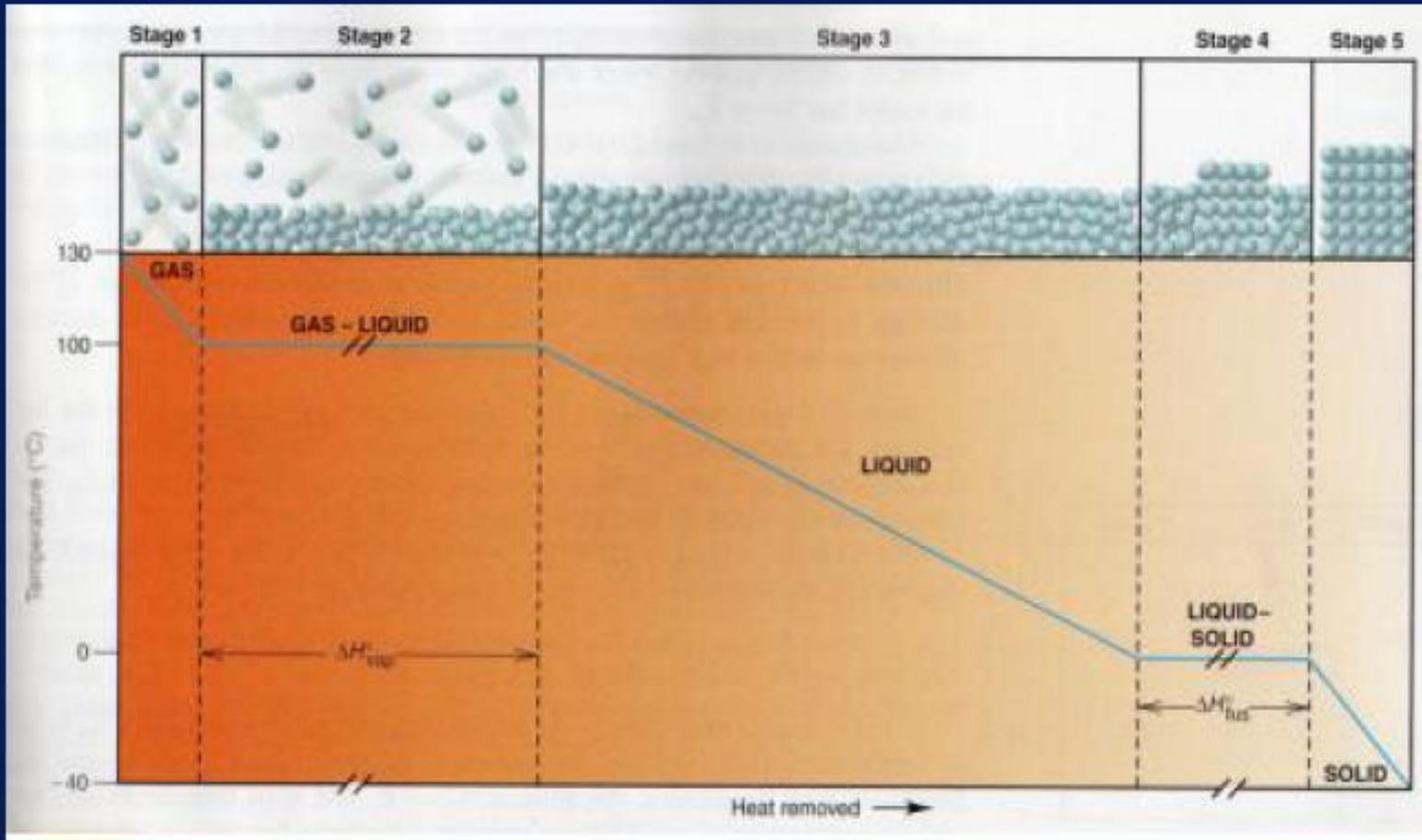
La température et la pression de saturation

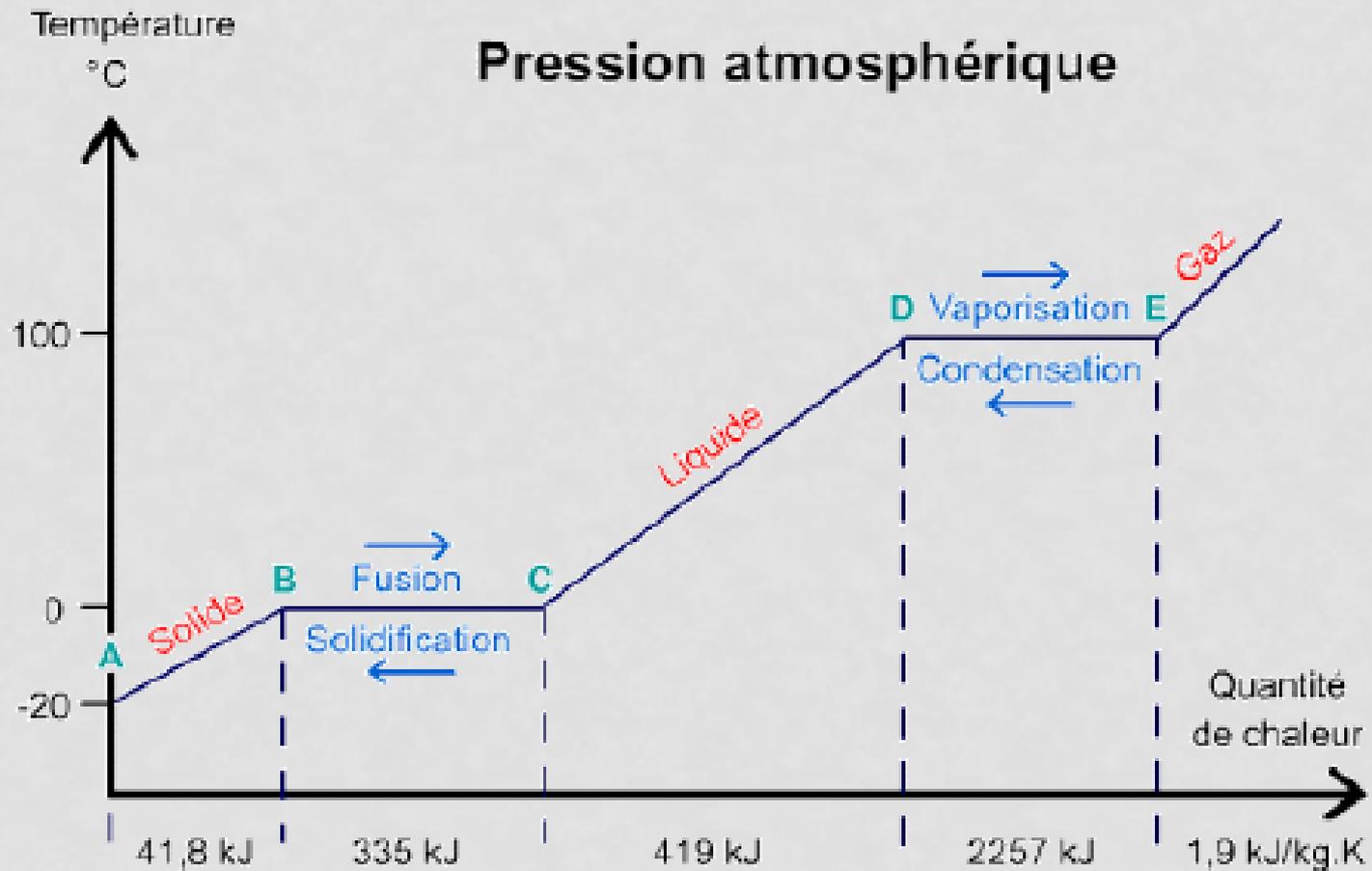
- La température de saturation T_{sat} est la température à laquelle se produit l'évaporation pour une pression donnée.

- La pression de saturation P_{sat} désigne la pression à laquelle se produit la vaporisation pour une température donnée.

Fondre un solide ou évaporer un liquide demande beaucoup de chaleur, cette quantité de chaleur absorbée ou dégagée durant un changement de phase est la chaleur latente. La quantité de chaleur absorbée par une substance pendant sa fusion est la chaleur latente de fusion. Une substance au cours de sa vaporisation donne une chaleur latente de vaporisation.

- Chaleur latente de fusion L *Sublimation* : Solide \rightarrow Gaz
- Chaleur latente de vaporisation L *Vaporisation* : Liquide \rightarrow Gaz
- Chaleur latente de fusion L *fusion* : Solide \rightarrow Liquide





Evaluation isobare à pression constante et les différentes phases.

La variance d'un système, notée v : est le nombre maximal de variables intensives nécessaire et suffisant pour déterminer l'équilibre du système. C'est le nombre maximal de variables intensives indépendantes.

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

C : nombre de corps purs en présence (dans ce chapitre $C = 1$)

ϕ : nombre de phases en équilibre (au maximum égal à 3)

2: Nombre de paramètres intensives pression et la température

$v=0$ le système est invariant

$v=1$ le système est monovariant

$v=2$ le système est divariant

La Variance pour les équilibres :

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

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

N : Le nombre de composant.

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

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

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

Utilisant la formule suivante :

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

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

Utilisant la formule suivante :

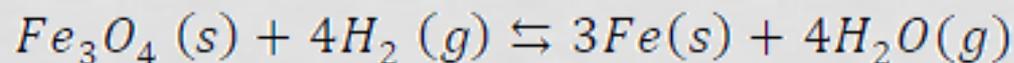
$$v = N - R + 2 - \emptyset$$

Exemple d'application :

Calculer la variance des systèmes suivants :



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



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

Equilibre de phases du corps pur – Diagrammes Unaires

Étude descriptive des différents changements d'état – Diagramme (P,T)

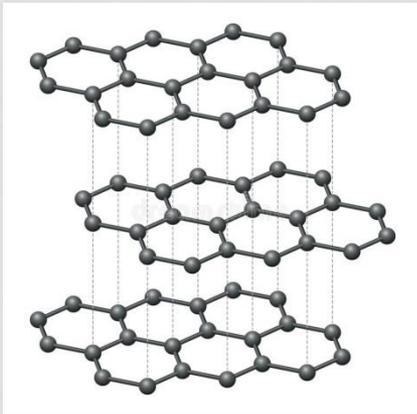
- L'équilibre de 2 phases ($\phi = 2$) d'un corps pur
- Il existe donc une relation entre la P et la T ($P = f(T)$) lorsque les 2 phases sont en présence.
- On s'intéresse donc au diagramme (P,T) donnant les 3 courbes d'équilibre $P = f(T)$ appelés:
 - ❖ Courbe de vaporisation: équilibre **liquide-vapeur**
 - ❖ Courbe de fusion: équilibre **solide-liquide**
 - ❖ Courbe de sublimation: équilibre **solide-vapeur**

Relation de Clapeyron

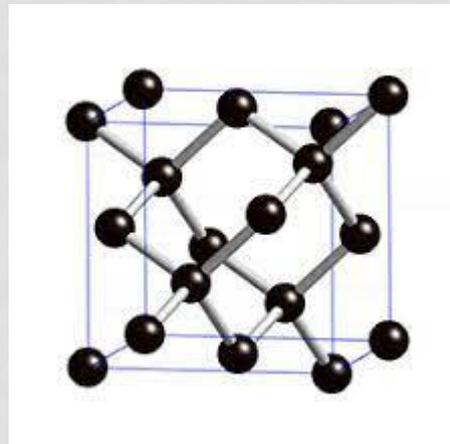
- Un corps pur peut exister sous différents états : solide, liquide ou gaz. Le solide peut exister sous plusieurs formes allotropiques.
- Chaque état est caractérisé par son potentiel chimique. Dans des conditions de T et P données la forme la plus stable est celle qui a le potentiel chimique le plus faible.

Forme allotropique: est la faculté de certains corps simples d'exister sous plusieurs formes cristallines ou moléculaires différentes

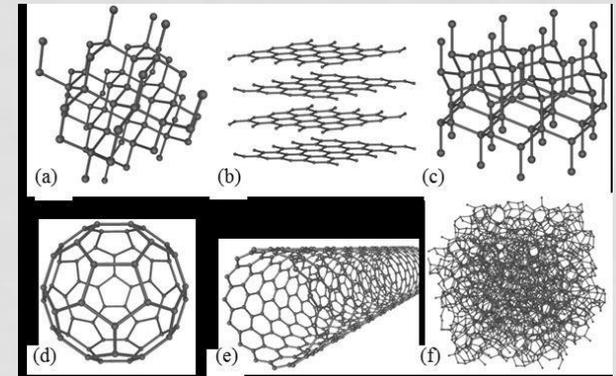
Exemples



Graphite



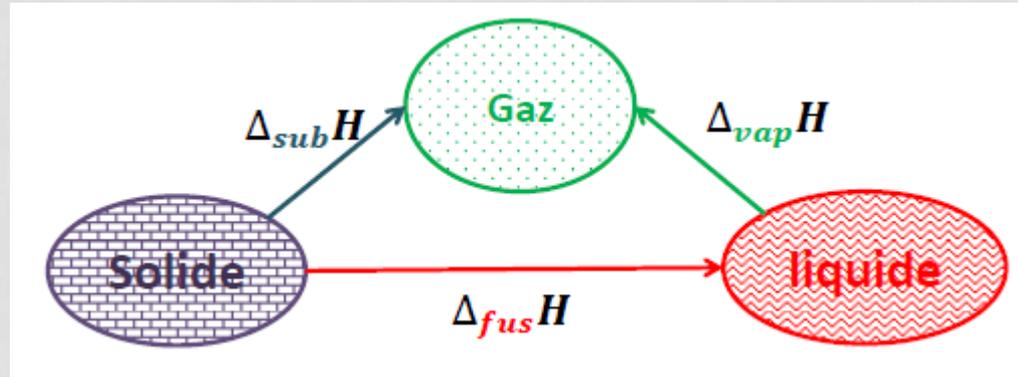
Diamant



Carbone amorphe



EQUATION DE CLAPEYRON



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{T \cdot \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V}$$

- $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H$ étant la chaleur latente molaire de changement d'état à la température T et sous la pression P constantes pendant le changement de phase.
 - En approximation la chaleur latente de changement d'état est la chaleur latente de l'état standard $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H^\circ$
- $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V$ est la variation de volume molaire associée à ce même changement d'état pris dans le sens .

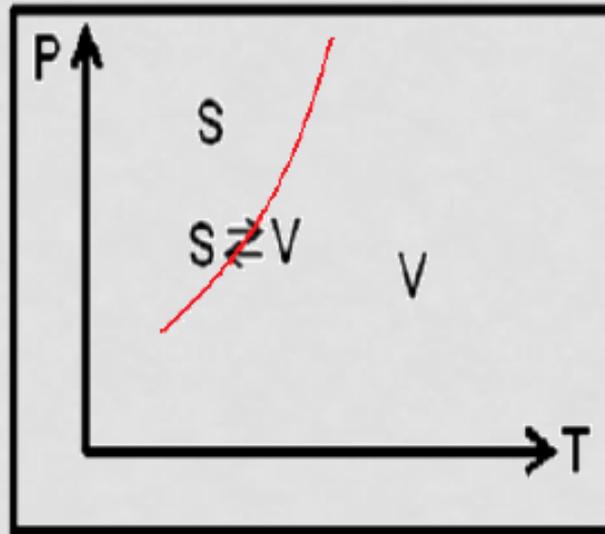
Phase $\alpha \rightarrow$ Phase β

DIAGRAMME DU CORPS PUR

EQUILIBRE: PHASES SOLIDE-VAPEUR: $S \rightleftharpoons V$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T \cdot \Delta_{\text{sub}} V} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T \cdot (V_v - V_s)}$$

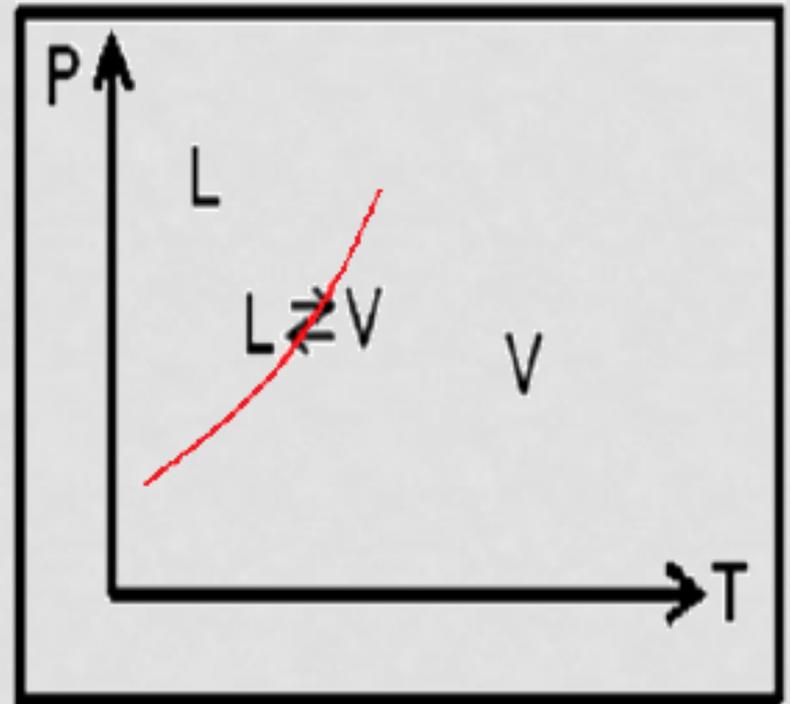
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H^\circ}{T^2 R} P$$



EQUILIBRE: PHASES LIQUIDE-VAPEUR: $l \rightleftharpoons v$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T \cdot \Delta_{vap} V} = \frac{\Delta_{vap} H}{T \cdot (V_v - V_l)}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H^\circ}{T^2 R} P$$



EQUILIBRE: PHASES SOLIDE-LIQUIDE: $S \rightleftharpoons \ell$

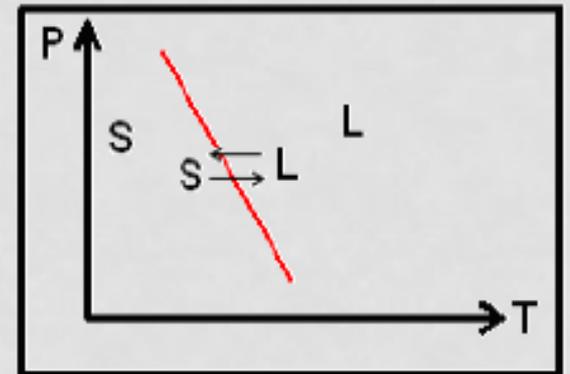
Fusion avec dilatation : $V_{\ell} > V_s$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T \cdot \Delta_{\text{fus}}V} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}}{T \cdot (V_{\ell} - V_s)} > 0$$



Fusion avec contraction : $V_{\ell} < V_s$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T \cdot \Delta_{\text{fus}}V} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}}{T \cdot (V_{\ell} - V_s)} < 0$$



La synthèse des 3 paragraphes précédents donne les diagrammes:

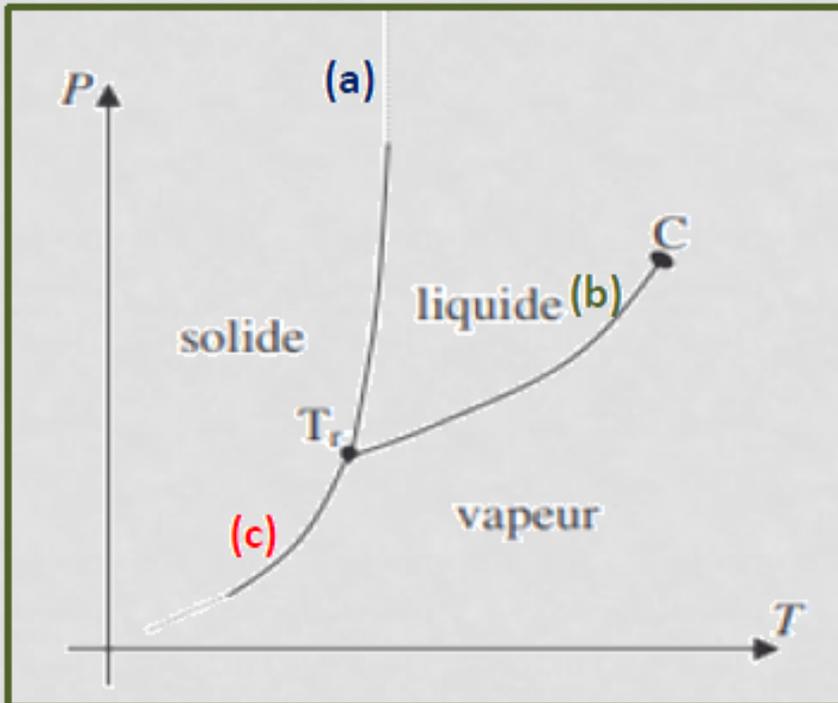


Diagramme de phase d'un corps pur dans le cas usuel (général)

Pente de la courbe de fusion est positive

(a) Courbe de fusion

(b) Courbe de vaporisation

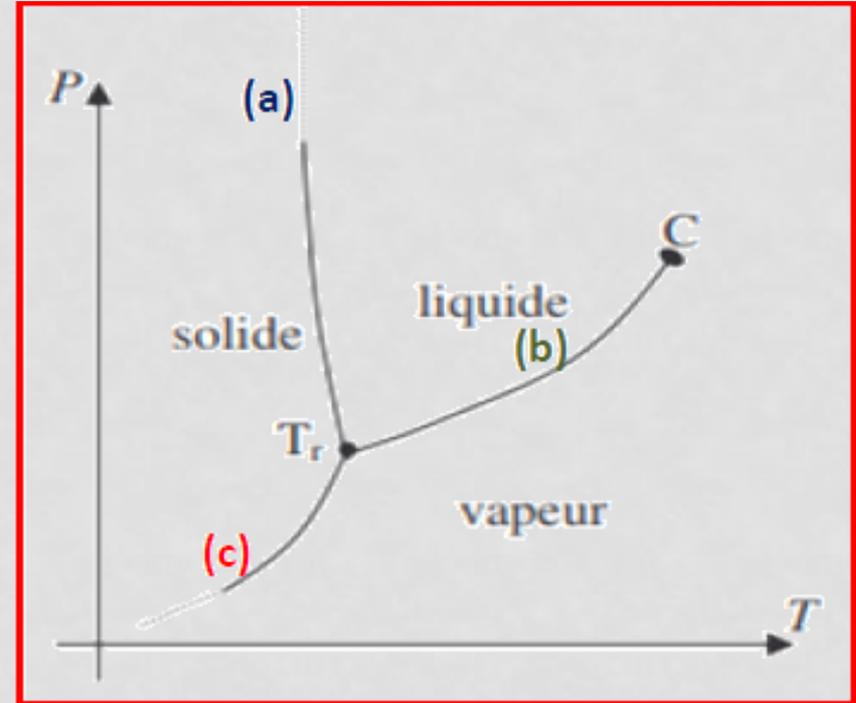
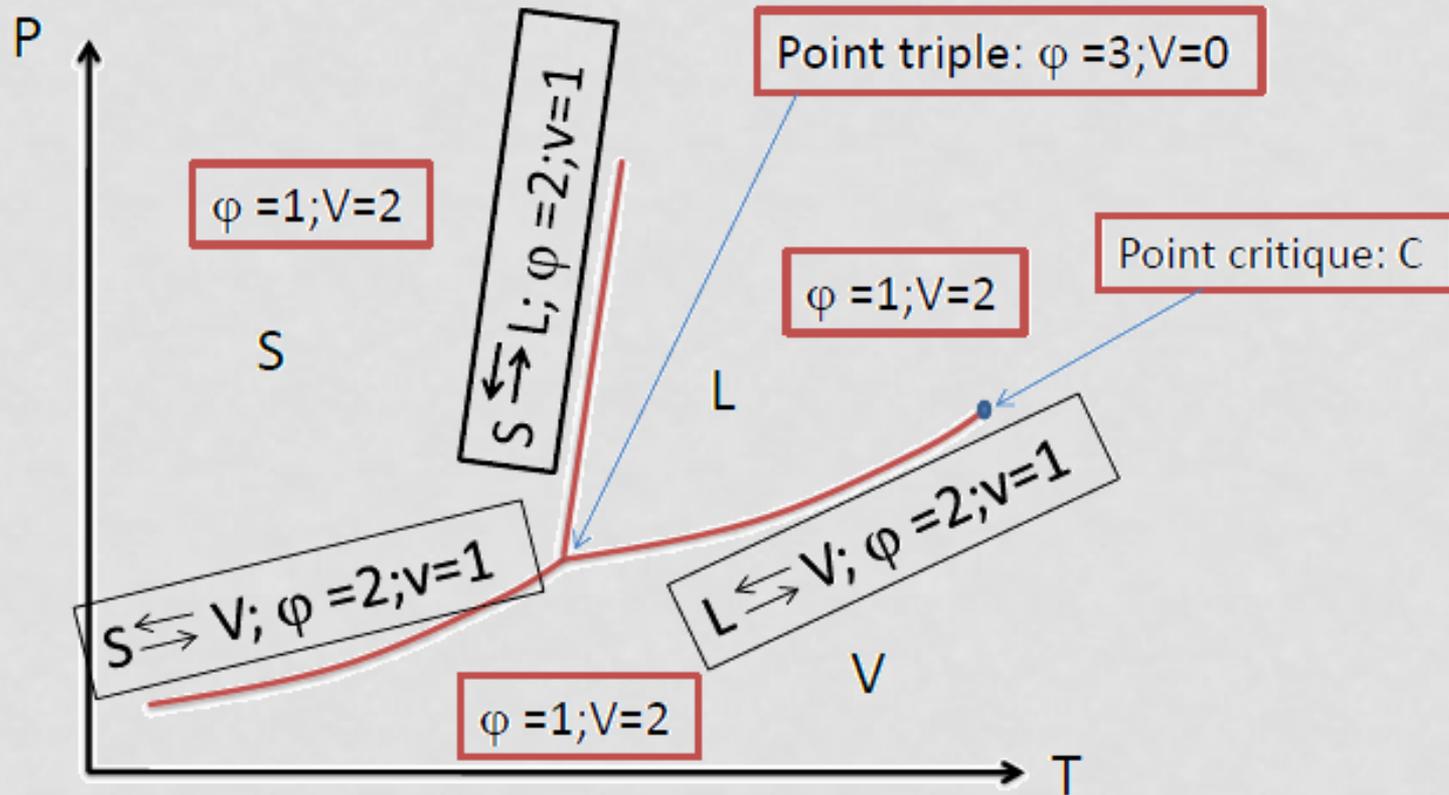


Diagramme de phase d'un corps pur dans le cas particulier de l'eau

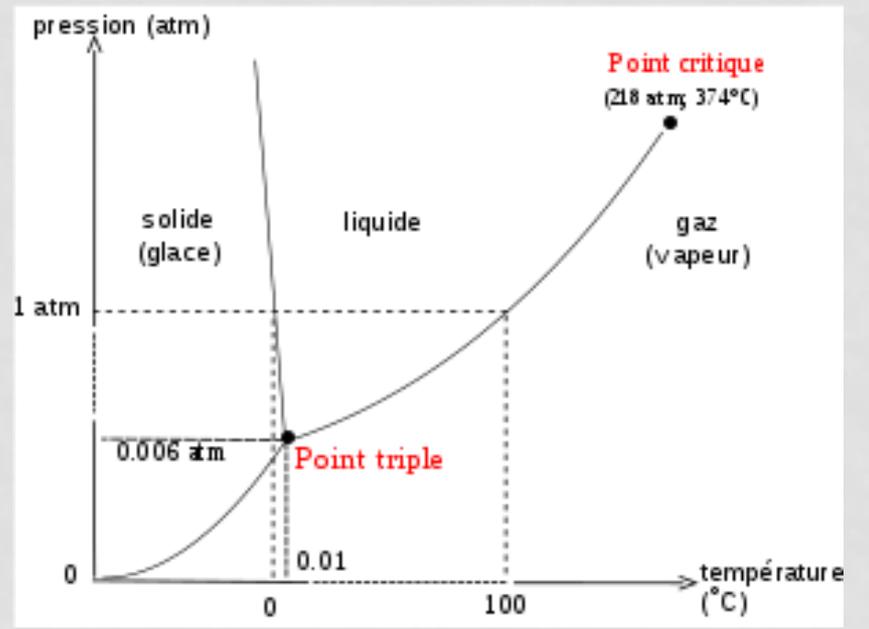
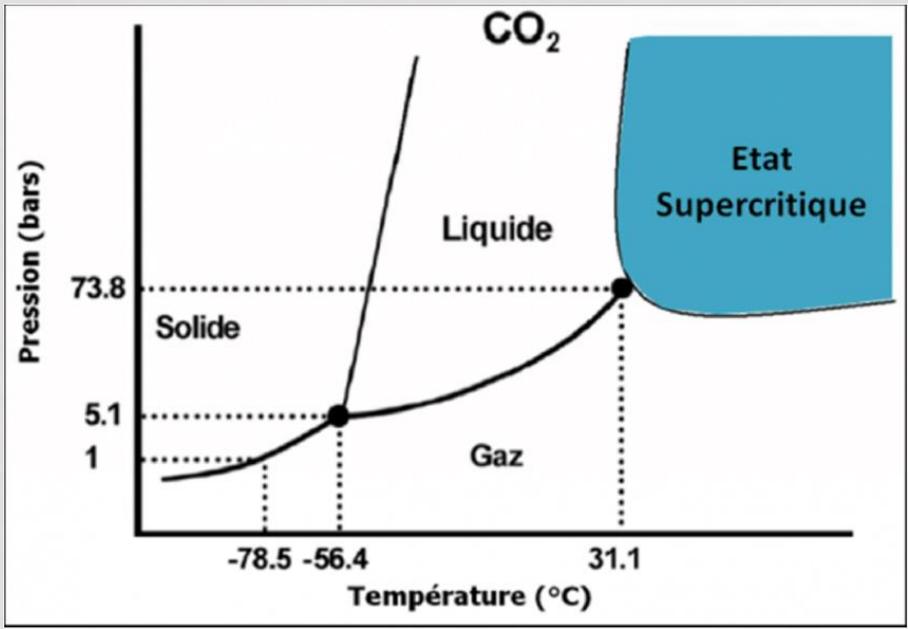
Pente de la courbe de fusion est négative

(c) Courbe de sublimation



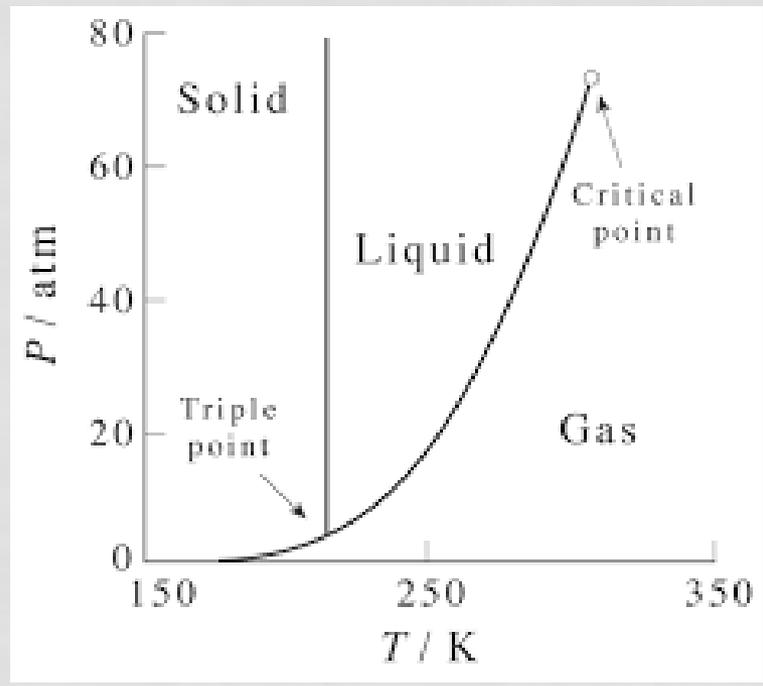
En thermodynamique, le point critique est la limite pour laquelle le volume d'un liquide est égal à celui d'une masse égale de vapeur ou, en d'autres termes, pour lequel les densités de liquide et de vapeur sont égales.

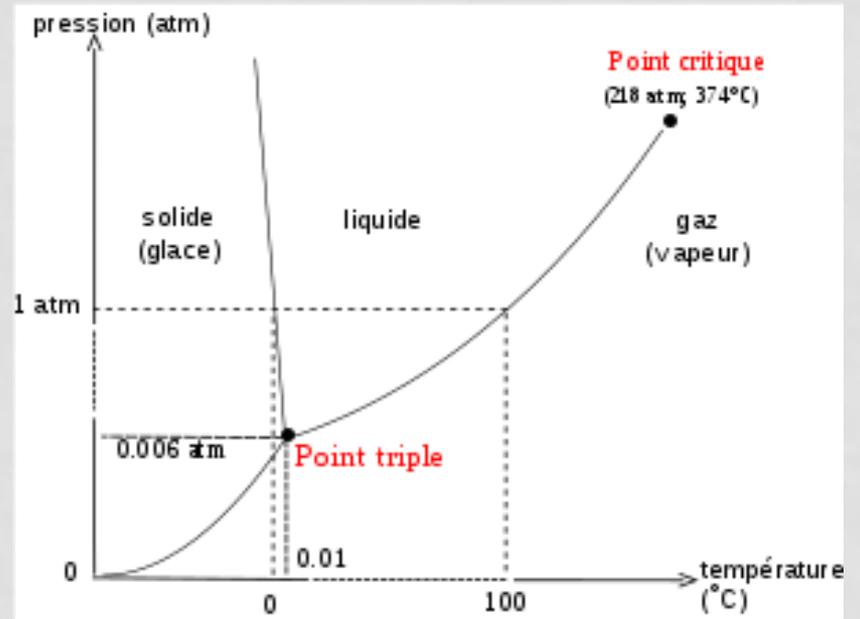
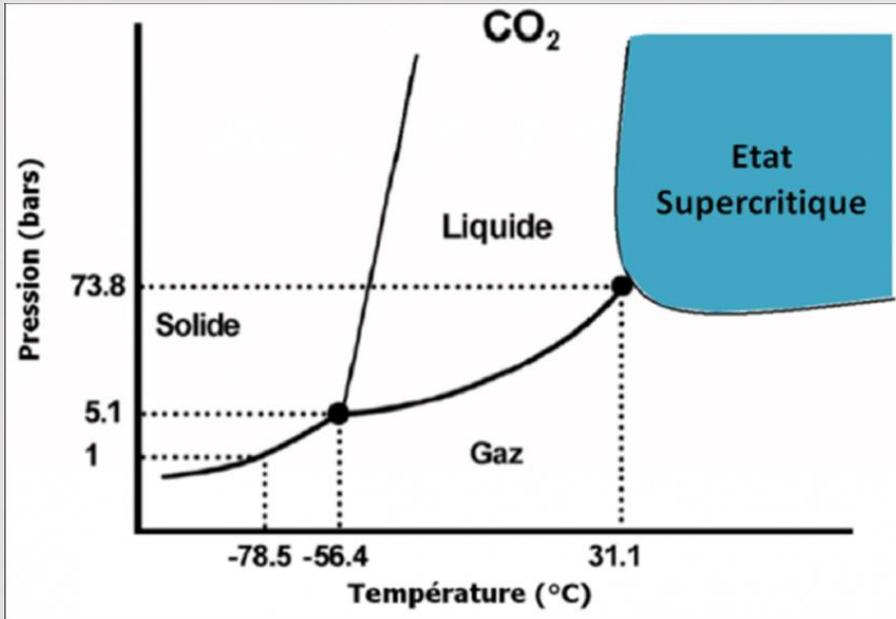
point critique ; (fluide supercritique), pour l'eau : $T_c = 647 \text{ K}$; $P_c = 230 \text{ bar}$.



H₂O

Benzène





Corps pur	Cordonnées du point triple		Cordonnées du point critique	
	Température (K)	Pression (bar)	Température (K)	Pression (bar)
H ₂ O	273,16	0,00615	374,0	221,0
CO ₂	216,60	5,17	304,2	73,8

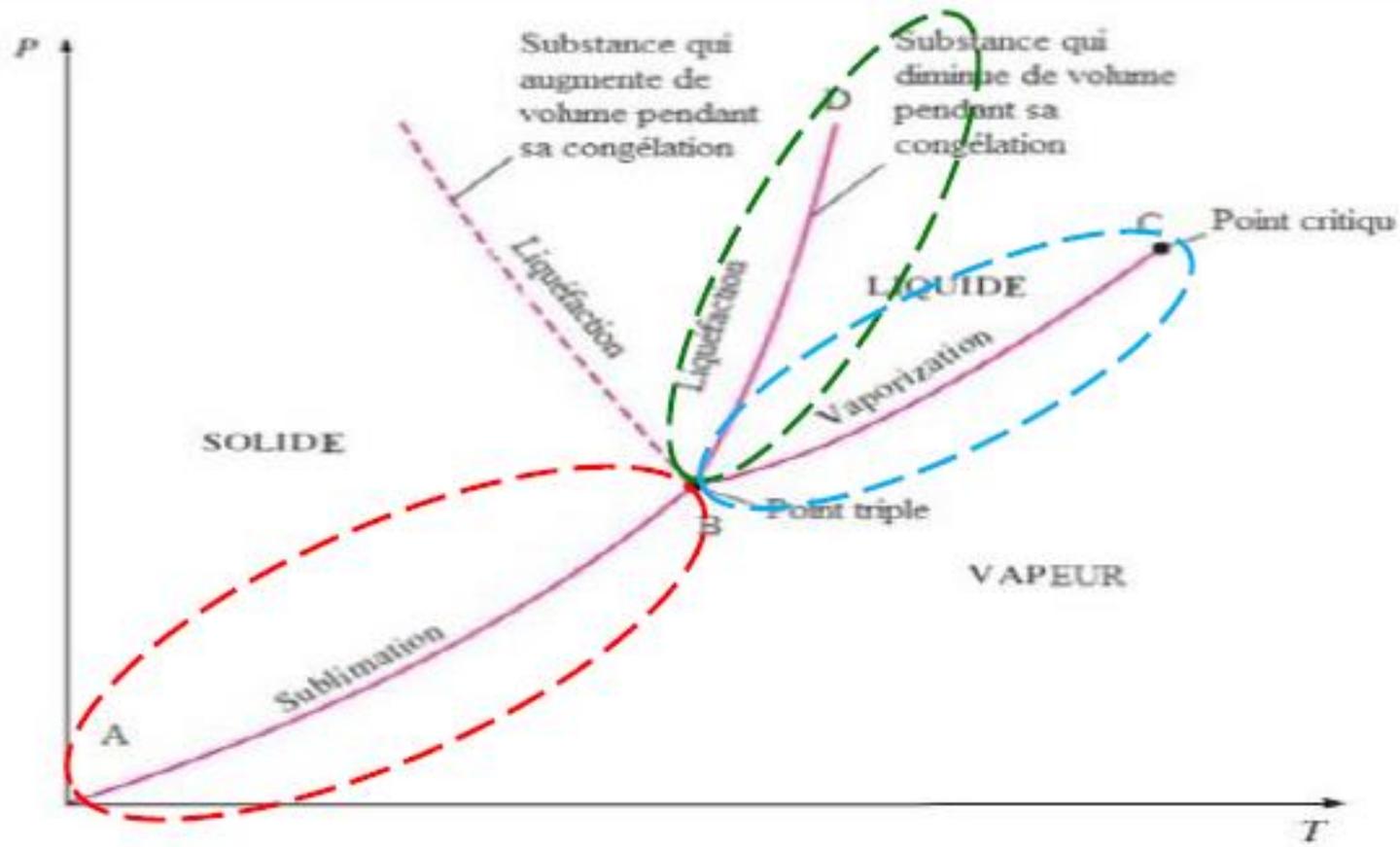


Fig II.6. Diagramme (P,T) d'un corps pur

Equation de Clausius Clapeyron

La transformation de **vaporisation** d'un corps pur A est, représentée par:
A liquide ↔ **A vapeur**

La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre de vaporisation s'écrit:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta_{vap}H}{T \Delta V_m} = \frac{\Delta_{vap}H}{T (V_m^{vap} - V_m^{liq})}$$

En général, le volume molaire du gaz $V_{m,gaz}$ est considéré très supérieur au volume molaire du liquide de $V_{m,liq}$:

$$V_m^{vap} \gg V_m^{liq}$$

Si le gaz obéit au modèle du gaz parfait:

$$V_m^{vap} = \frac{RT}{P}$$

L'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta_{vap}H$, varie peu avec la température. En la supposant constante dans le domaine de température $T1 \rightarrow T2$.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta_{vap}H}{T (V_m^{vap} - V_m^{liq})} = \frac{\Delta_{vap}H}{T V_m^{vap}}$$

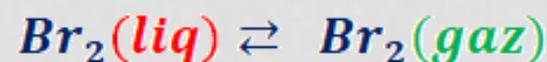
$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int_{P_1(T_1)}^{P_2(T_2)} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{P_2(T_2)}{P_1(T_1)} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Cette relation qui s'apparente à la relation de **Van't Hoff** est connue sous le nom de la relation de **Clausius-Clapeyron**.

Exemple :

On étudie la vaporisation de dibrome Br_2 liquide :



En supposant que l'intervalle de température 298-328 K, $\Delta_{vap}H^\circ(Br_2)$ reste constante.

Calculer la pression de vapeur saturante du dibrome liquide à 308 K.

Données : $\Delta_{vap}H^\circ(Br_2, 298 K) = 30,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$P(Br_2, 298 K) = 0,28 \text{ bar}$

Solution :

On écrit :

$$\ln \frac{P_2(T_2)}{P_1(T_1)} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{P_2(308 K)}{P_1(298 K)} = \frac{30,87 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{298 K} - \frac{1}{308} \right)$$

Donc,

$$P_2(Br_2, l, 308 K) = 0,42 \text{ bar}$$

La pente de la courbe de vaporisation

Remarque : La relation $\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{dT}{T^2}$ peut s'exprimer sous la forme :

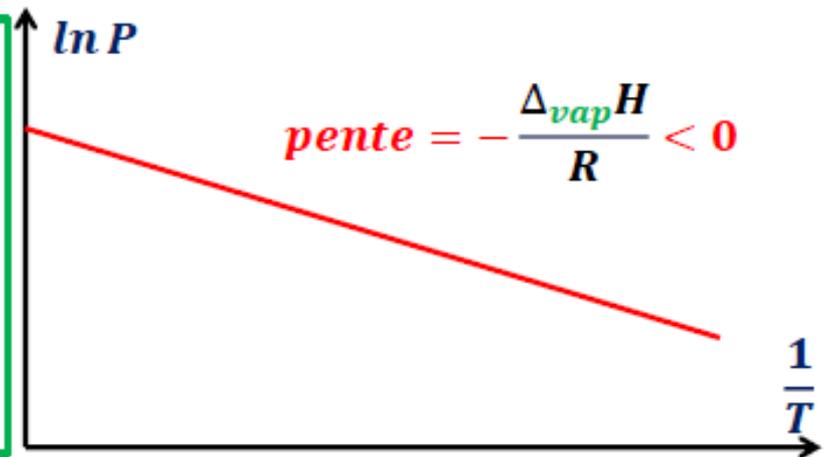
$$\int \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$



$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{1}{T} + cte$$

Cette expression montre que la présentation graphique de la courbe $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est linéaire, de **pente négative égale à** $-\frac{\Delta_{vap}H}{R}$.

La mesure expérimentale de la pression de vapeur saturante d'un corps pur liquide P_{eq} , à différentes températures, puis la construction de la courbe $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet d'évaluer l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H$ du corps pur.



Le traitement de l'équilibre de sublimation d'un corps pur est identique à ceux pour la vaporisation:



La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre de sublimation est donc:



$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} = \frac{\Delta_{sub}H}{T(V_m^{gaz} - V_m^{sol})}$$

✚ Le volume molaire du gaz V_m^g est considéré très supérieur au volume molaire du liquide de V_m^s ($V_m^{gaz} \gg V_m^{solide}$).

✚ Si le gaz obéit au modèle du gaz parfait :

$$V_m^{gaz} = \frac{RT}{P}$$

✚ L'enthalpie molaire de sublimation $\Delta_{sub}H$, varie peu avec la température. En la supposant constante dans le domaine de température $T_1 \rightarrow T_2$.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} = \frac{\Delta_{sub}H}{T(V_m^{gaz} - V_m^{sol})} = \frac{\Delta_{sub}H}{T V_m^{gaz}}$$



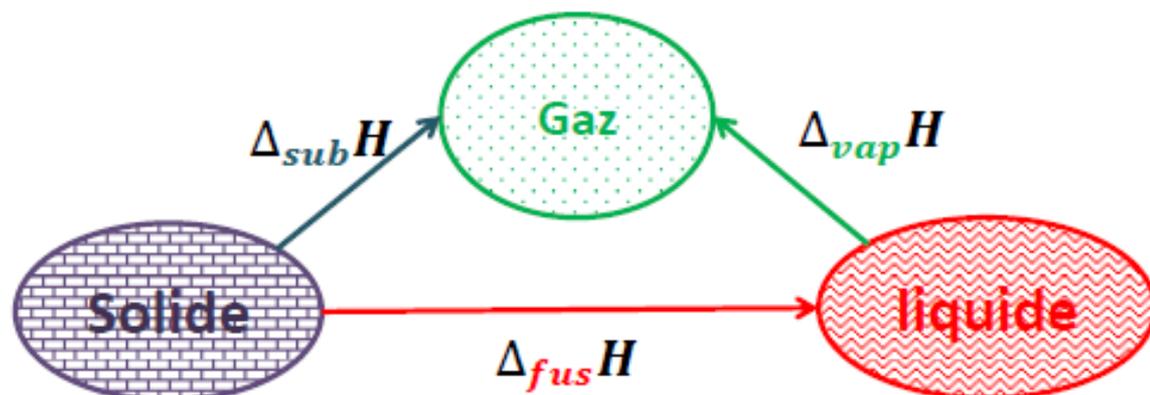
$$\ln \frac{P(T)}{P_1(T_1)} = \frac{\Delta_{sub}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

Remarque 1:

Au point triple T , le passage de l'état solide à l'état gazeux peut être effectué soit directement ou indirectement par sublimation, soit indirectement en procédant successivement une fusion puis à une vaporisation :

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H$$

Soit
$$\Delta_{sub}H > \Delta_{vap}H$$



Remarque 2:

La pente de la courbe de sublimation $\left(\frac{dP_{eq}}{dT}\right)_{sub}$ et la pente de la de vaporisation $\left(\frac{dP_{eq}}{dT}\right)_{vap}$ est toujours positive :

$$\left(\frac{dP_{eq}}{dT}\right)_{sub} > \left(\frac{dP_{eq}}{dT}\right)_{vap} > 0$$

La pente de la courbe de fusion

Remarque 3:

La formule de Clapeyron permet aussi de préciser le signe de la pente de la courbe de fusion :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\Delta_{fus}H}{T \Delta V_m}$$

Donc

$$\Delta_{fus}H = T \Delta V_m \left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus}$$

Comme $\Delta_{fus}H > 0$

Donc, $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus}$ et $(\Delta V_m)_{fus}$ sont de même signe

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} > 0 \text{ si } (\Delta V_m)_{fus} > 0$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} < 0 \text{ si } (\Delta V_m)_{fus} < 0$$

Dans ce cas, on a **dilatation** ou **augmentation** du volume molaire du corps purs (cas général):

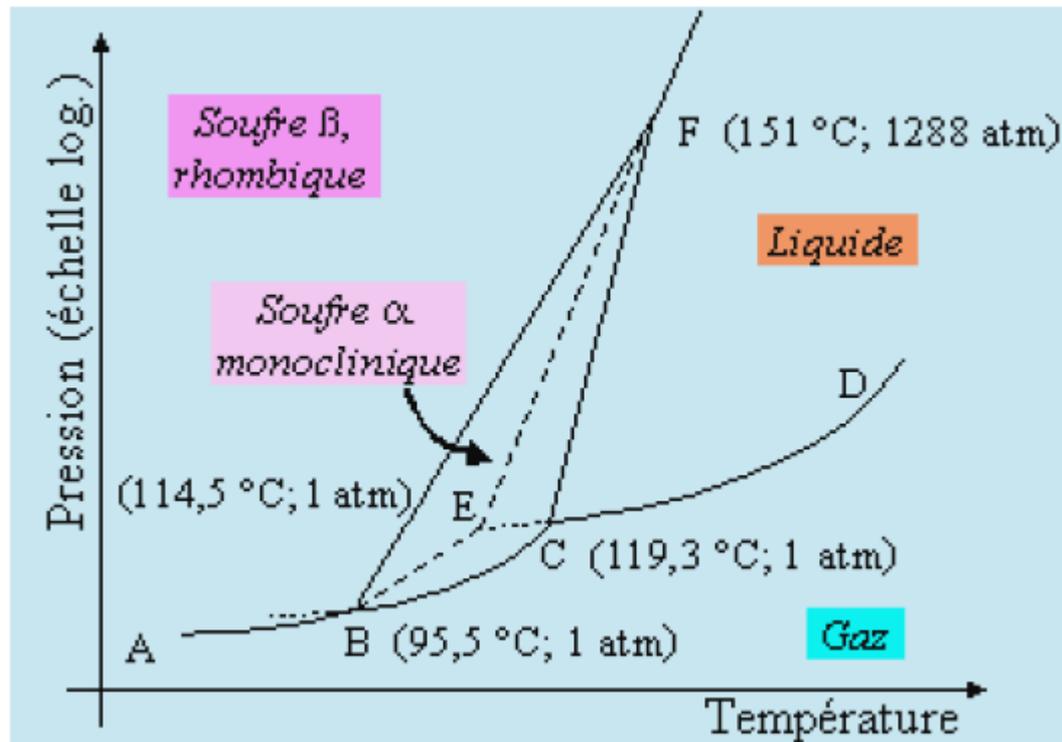
$$V_m^{liquide} > V_m^{solide}$$

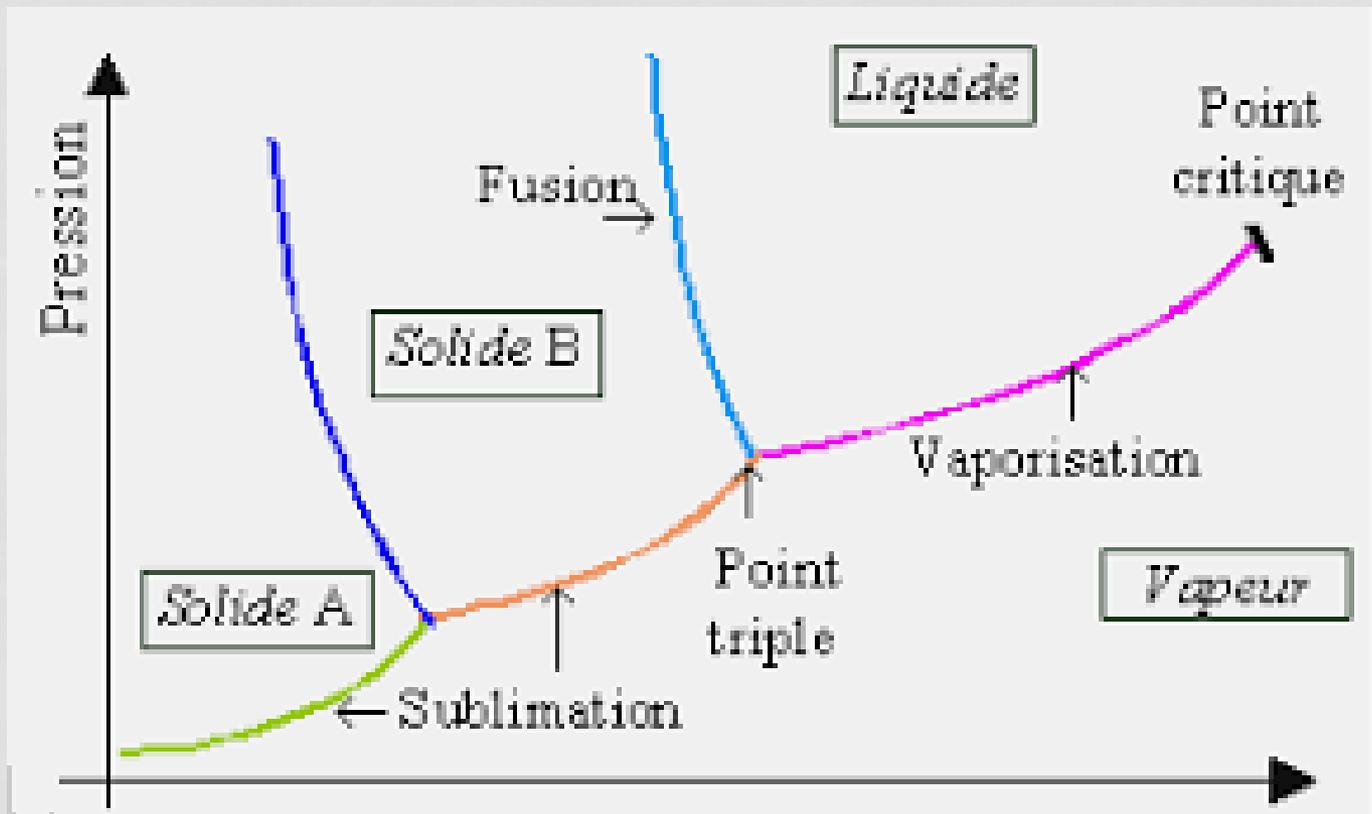
Dans ce cas, on a **contraction** (**diminution**) du volume molaire du corps purs (cas de l'eau) :

$$V_m^{liquide} < V_m^{solide}$$

ALLOTROPIE CRISTALLINE

L'allotropie cristalline ou le polymorphisme correspond à la possibilité pour un corps pur d'exister sous deux ou plusieurs formes solides. Nous avons donc superposition partielle de deux courbes en fourche.

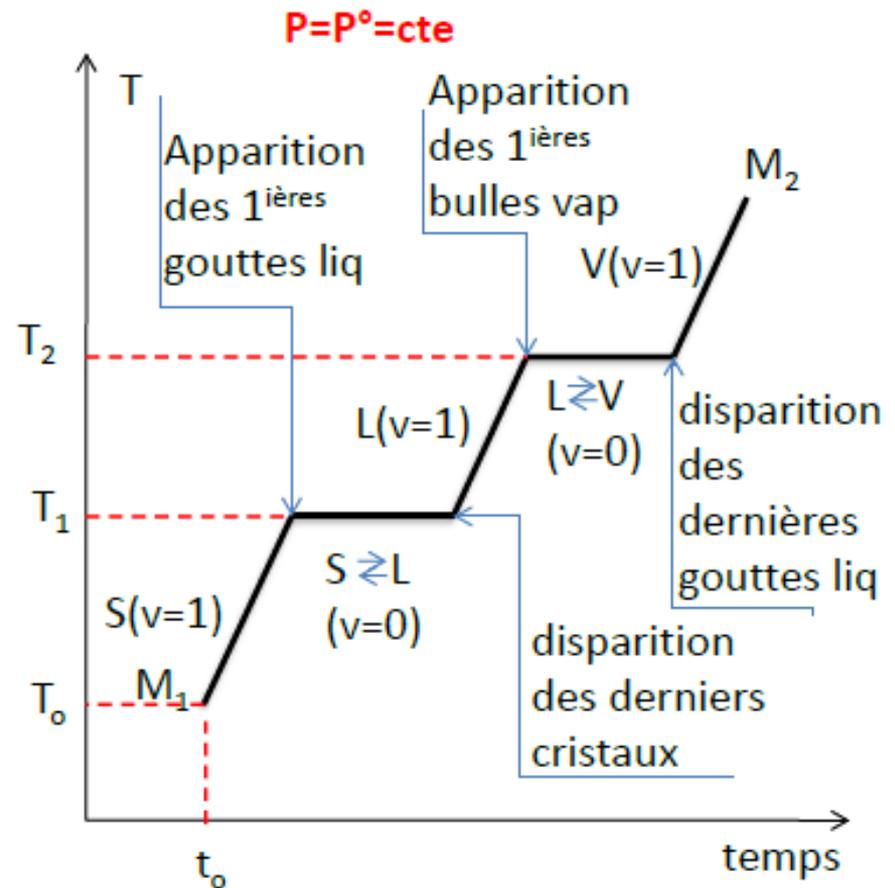
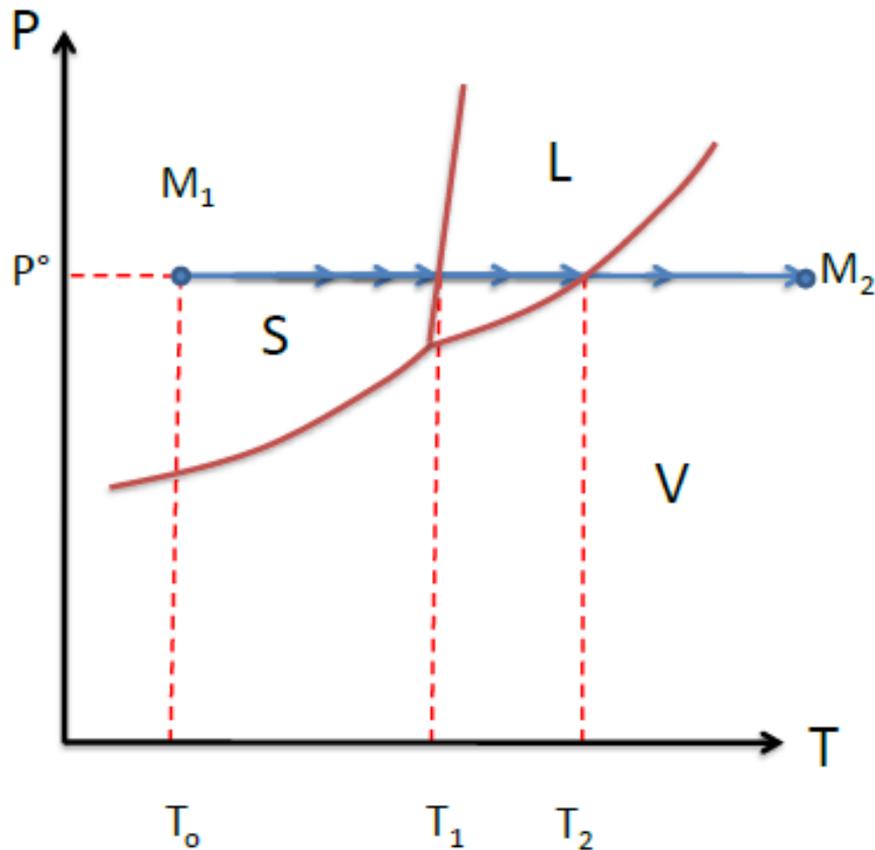


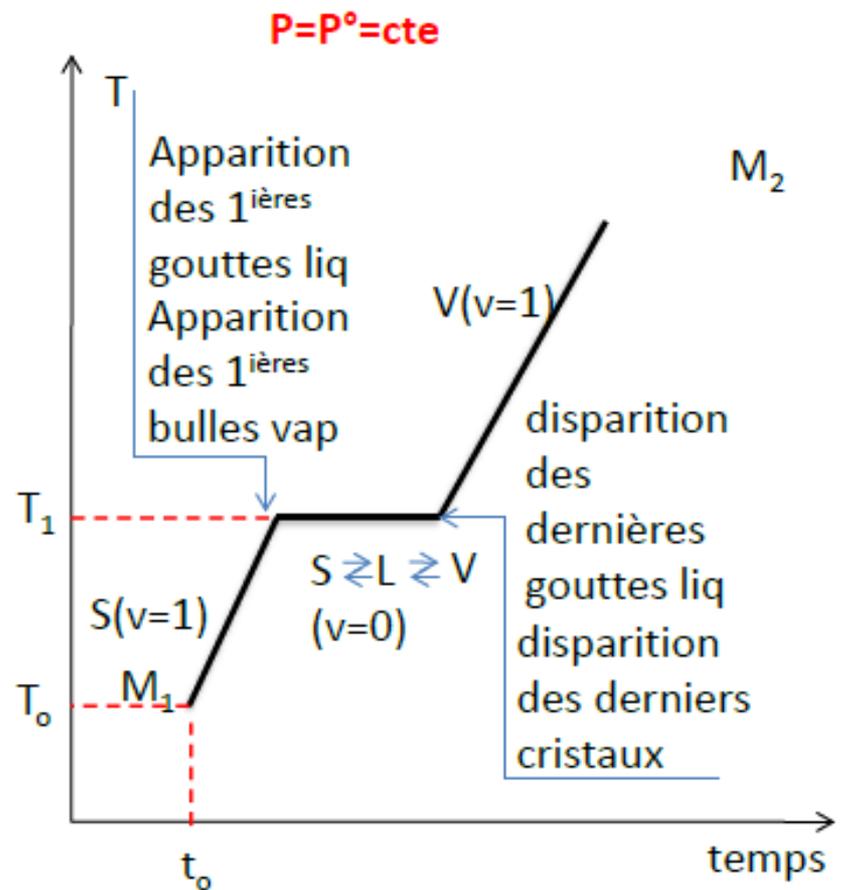
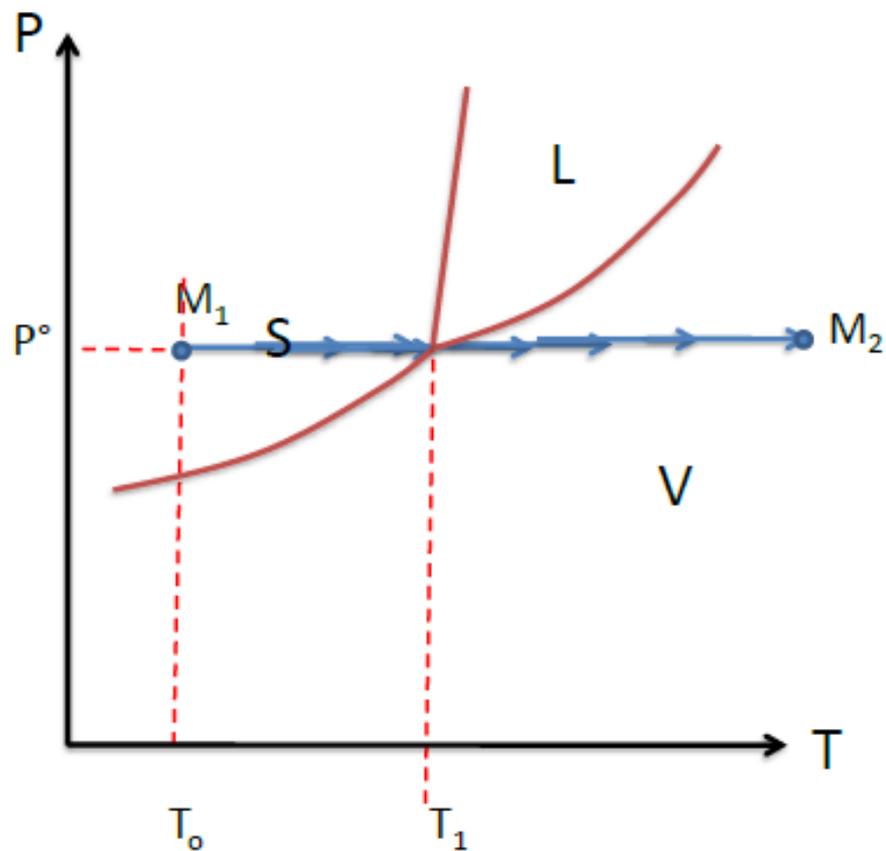


Equilibre stables et instables et transition de phase

COURBE D'ÉCHAUFFEMENT ISOBARE D'UN CORPS PUR

La courbe d'analyse thermique isobare dans le diagramme de phase





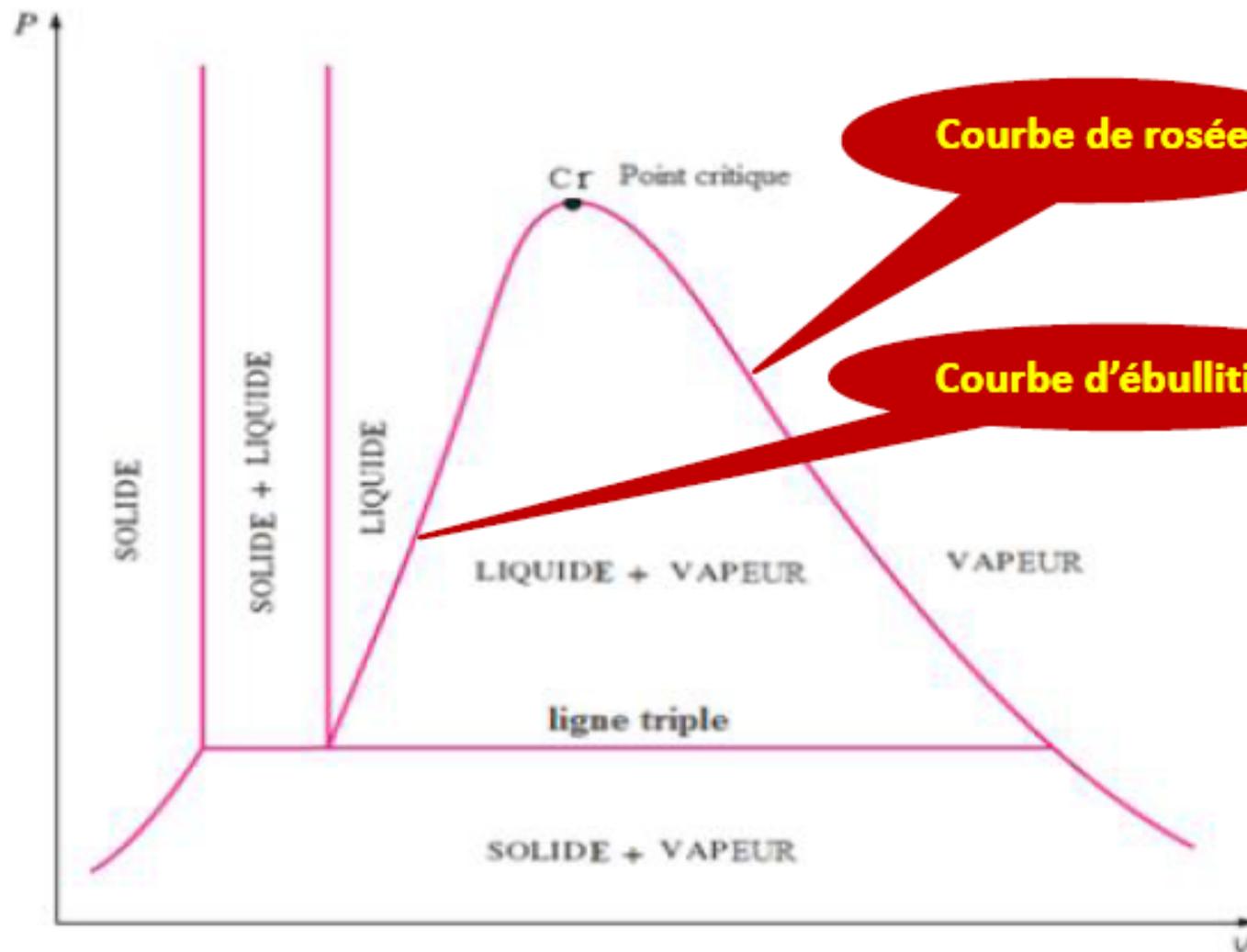


Fig II.8. Diagramme de Clapeyron

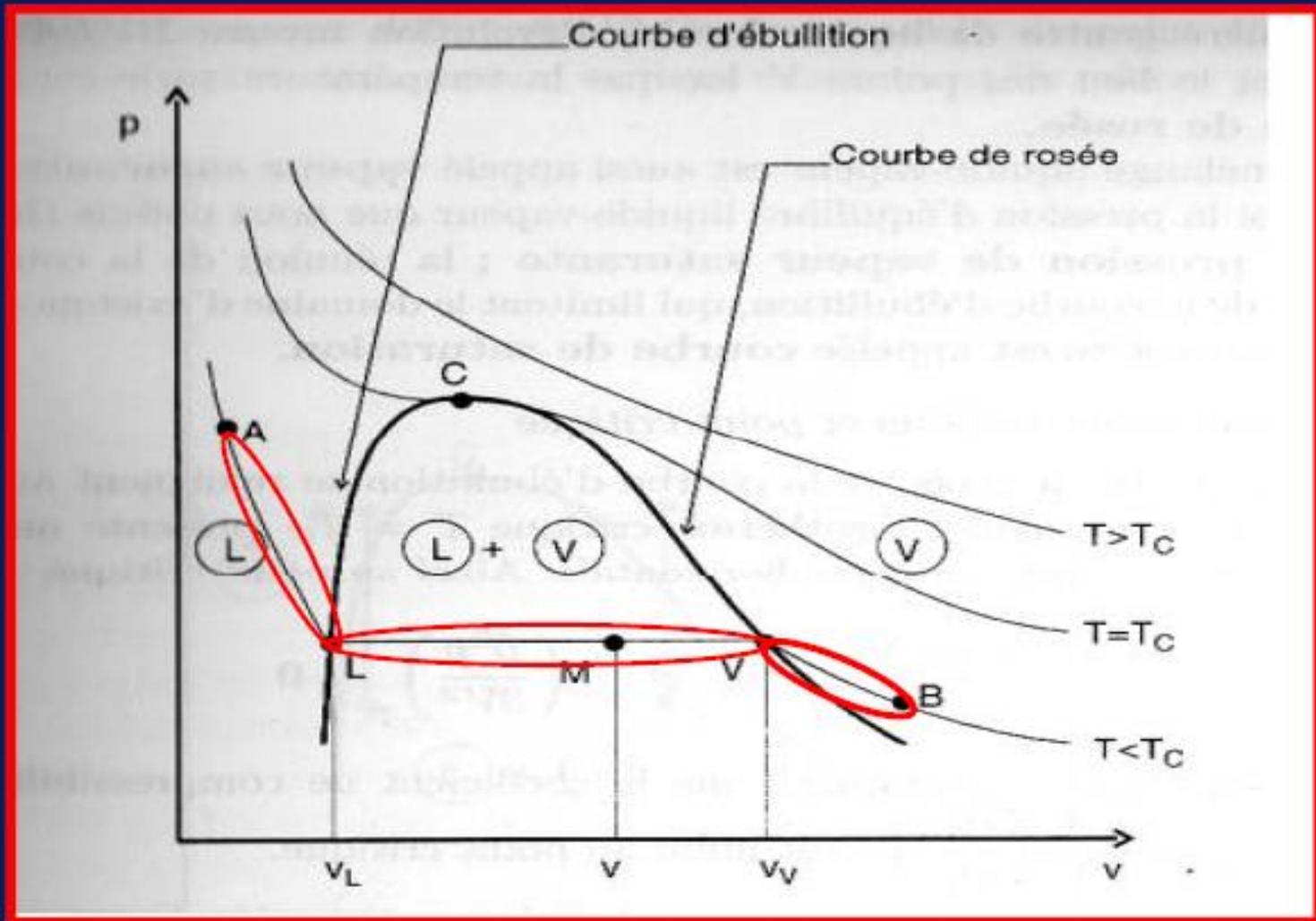


Fig II.9. Isothermes d'Andrews

