THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

WWW.TALIB24.COM

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Rappel

Chapitre I : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.

Chapitre II : APPLICATIONS DU PREMIER PRINCIPE AUX SYSTEMES CHIMIQUES CHALEUR DE REACTION, ENTHALPIE FONCTION *H*.

Chapitre III : DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ENTROPIE S, 3éme PRINCIPE, ENTROPIE RESIDUEL, FONCTION *S*

Chapitre IV : ENERGIE LIBRE « *F* » – ENTHALPIE LIBRE *G* » FONCTIONS DE GIBBS-HELMOHTZ - RELATIONS DE MAXWELL

Chapitre : POTENTIEL CHIMIQUE μ DES GAZ, LIQUIDE ET SOLIDE, NOTION DE FUGACITE *f*.

Chapitre: DIAGRAMME DE PHASE D'UN CORPS PUR

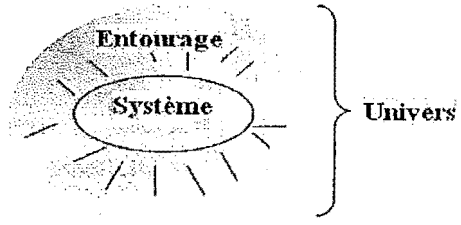
Chapitre: PROPRIETES COLLIGATIVES

RAPPELS BASES THERMODYNAMIQUES

I- Système thermodynamique

-1-Définition

Le système thermodynamique est une portion de l'univers limitée par des parois abstraites à définir avec précision.



On distingue des types de systèmes selon l'échange avec le milieu extérieur :

-**Système Ouvert** : lorsqu'il y a échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur.

-**Système Fermé** : lorsqu'il y a échange d'énergie mais pas de matière.

-**Système Isolé** : lorsqu'il n'y a pas d'échange ni d'énergie ni de matière.

WWW.TALIB24.COM

-2- Etat d'un système

Chaque système est caractérisé par des grandeurs mesurables, dites variables thermodynamiques ou variables d'état (V, T, P, Viscosité…).

-3-Variables d'état

On appelle variable d'état les variables ou Grandeurs d'état macroscopiques observables (P, V, T) permettant de décrire le système dans chaque phase en équilibre thermodynamique. On distingue :

a-Variables intensives ou de tension : sont invariables lorsqu'on change les dimensions (taille) du système en question. (T, P, μ, grandeur molaire..).

b-Variables extensives ou d'extensivité : sont des variables qui dépendent de la quantité de matière du système. (Longueur, surface, volume, masse..).

- 4- Fonction d'état

Fonction d'état est une fonction de variables d'état ou la variation au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et final et non du chemin suivi (les états intermédiaires); exemple **U, H, S, G, F**…

II-Transformation

Transformation est une succession des valeurs des variables d'états par rapport au temps, qui se fait sous l'effet des conditions externes (contraintes) et de la structure externe du système.

Transformation renversable : est une transformation de l'état (2) à l'état (1) en inversant le sens des variations des mêmes contraintes.

Transformation réversible : est une transformation renversable avec une variation infinitésimale des variables d'état à vitesse nulle et que tous les états intermédiaires sont des états d'équilibre.

Transformation irréversible : est une transformation spontanée sans contraintes.

Transformation cyclique : l'état initial est le même que l'état final.

Transformation ouverte : quand l'état initial est différent de l'état final.

Transformation adiabatique : quand le système est isolé thermiquement (sans échange de chaleur).

Transformation isotherme : s'effectue à température constante (dT=0)

Transformation isobare : s'effectue à pression constante dP=0

Transformation isostère : s'effectue à Masse constante dm=0

WWW.TALIB24.COM

III- Forme d'énergie : W et Q

Un système quelconque possède de l'énergie sous diverses formes, cette énergie varie et échangée entre deux systèmes ou un système - milieu extérieur.

Formes d'énergie : **Chaleur, Travail, Rayonnement.**

- **Chaleur** : une forme d'énergie qui apparaît lors d'un transfert d'énergie d'un système ou corps, qui ne sont pas à la même température.

-**Travail** : *les formes du travail* YdX *avec*

Exemple : *-PdV ; Fdl ; μdn ; Udq…*

Y variable intensive
X variable extensive

On dit que X et Y sont des variables conjuguées

Rappel: ENONCE DU PREMIER PRINCIPE

Ce principe a été énoncé par Mayer en 1842 et a été vérifié par Joule

Un système passant de l'état initial (1) à l'état final (2) échange avec l'extérieur une quantité de chaleur Q et un travail W :

« La somme de la chaleur Q et des différents travaux ne dépend que des états (1) et (2) et non des états intermédiaires »

- Fonction *U*

Principe de l'état initial et de l'état final impose l'existence d'une fonction d'état notée U, qui se nome énergie interne du système : U

$$\Delta^2_1 U = U_2 - U_1 = Q + W$$

-Caractère indestructible de l'énergie. l'énergie se Transforme elle ne subit ni destruction ni création

Lorsqu'il n'y a pas d'échange énergie, l'énergie interne du système est constante, pour un système isolé $\Delta U = 0$.

WWW.TALIB24.COM

Rappel: DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

- Introduction

Le premier principe indique que de l'énergie d'un système isolé se conserve au cours de son évolution, mais il ne prévoit pas le sens de cette évolution.

En fait l'expérience montre, souvent de manière, évidente que cette évolution a lieu dans un sens bien déterminé et qu'elle ne se réalise pas dans le sens opposé.

*Eau coule d'un récipient supérieur à un récipient inférieur et non l'inverse.

*Chaleur diffuse d'un corps chaud vers un corps froid.

*Un gaz se dilate pour remplir tout le volume disponible, il ne contracte pas spontanément.

Au cours de ces transformations les possibilités d'évolution du système isolé s'appauvrissent(diminuent), jusqu'à un état final où aucune évolution spontanée ne peut se produire. On dit que le système se dégrade.

Le second principe permet d'identifier les transformations naturelles dans l'ensemble des transformations permises.

- ENTROPIE

A mesure que les possibilités d'évolution d'un système isolé s'épuisent, on dit que le système se dégrade. La variable d'état qui mesure l'état de dégradation du système est l'Entropie (thermodynamique).

*C'est une fonction d'état qui mesure le désordre d'un système au stade de l'évolution (Statistique).

Le second principe postulera que dans toute évolution réalisable l'entropie du système augmente.

Deux façons d'introduire l'entropie

Calculer la dispersion de l'énergie: Statistique

Processus:

Relier le désordre à la quantité de chaleur mise dans ce Thermodynamique

WWW.TALIB24.COM

1-Approche Thermodynamique

Pour toute transformation réversible d'un système fermé à température uniforme : $dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$

Pour toute transformation irréversible : $dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$

Remarque

S : fonction d'état extensive
dS : différentielle totale exacte
$\Delta^2{}_1S$ ne dépend que de l'état initial et final

2 - Variation d'entropie au cours d'un changement de phase : $\Delta H_{P,T_\rho}$

Un changement de phase d'une variation d'entropie à P = cste on appellera chaleur latente de changement de phase

T_ρ Température de changement de phase $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow dS = \frac{dH_{p,T\rho}}{T\rho}$

Exemple :

un grand nombre de liquides ont presque la même entropie molaire de vaporisation

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_{P,T_{éb}}}{T_{éb}} = \frac{L_v}{T_{éb}}$$ $\Delta S = 85\ J.K^{-1}.mol^{-1}$ *Règle de Trouton*

Exception :

liquide possédant une structure qui nécessite une grande quantité de désordre pour faire passer à l'état gazeux (H_2O)

Rappel : ENERGIE LIBRE – ENTHALPIE LIBRE FONCTIONS DE GIBBS-HELMHOTZ - RELATIONS DE MAXWELL

Considérons un système en équilibre thermique avec le milieu extérieur,

d'après l'inégalité de Clausius on a : $dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$ $\quad dS - \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \geq 0$

Cette inégalité est importante,

car elle donne le critère d'une transformation naturelle et spontanée

1- Fonction de HELMHOTZ : ÉNERGIE LIBRE

F = U – TS

- à T = Cste dF = dU – TdS: (TdS ≥ dU à **V= Cst** (δQ – PdV) =dU= δQ))

d'où $(dF)_{V,T} \leq 0.$

2- Fonction de GIBBS: ENTHALPIE LIBRE

Enthalpie libre **G = H -TS**

-à T = Cste on a : dG = dH – TdS (P =Cste TdS ≥ dH (δQ =dH))

d'où $(dG)_{T,P} \leq 0.$

Ces inégalités constituent les plus importantes conclusions de la thermodynamique pour la chimie.

WWW.TALIB24.COM

Rappel : ENERGIE LIBRE – ENTHALPIE LIBRE
FONCTIONS DE GIBBS-HELMHOTZ - RELATIONS DE MAXWELL

Considérons un système en équilibre thermique avec le milieu extérieur,

d'après l'inégalité de Clausius on a : $dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$ $\quad dS - \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \geq 0$

Cette inégalité est importante,
car elle donne le critère d'une transformation naturelle et spontanée

1- Fonction de HELMHOTZ : ÉNERGIE LIBRE

- **à T = Cste** on a $TdS - \delta Q \geq 0$ et à **V= Cst** on $TdS - dU \geq 0$

à **V= Cst** $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV) = \delta Q))$

F = U – TS $\quad dF = dU - TdS$: d'où $\quad (dF)_{V,T} < 0$

2- Fonction de GIBBS: ENTHALPIE LIBRE

Enthalpie libre $\quad G = H - TS$

-à **T = Cste** on a : $dG = dH - TdS$ à **P =Cste** $(\delta Q_p = dH)$

on a $TdS \geq dH$ d'où $(dG)_{T,P} < 0$

Ces inégalités constituent les plus importantes conclusions de la thermodynamique pour la chimie

12

3- POTENTIEL THERMODYNAMIQUE:

On appelle **Potentiel Thermodynamique**, toute fonction dont les dérivées partielles par rapport à certaines variables définissent leurs variables conjuguées.

- Energie interne

$dU = \delta Q + \delta W = -P\,dV + TdS$ avec V et S : Variables choisies

D'où $P = -(\partial U/\partial V)_S$ et $T = (\partial U/\partial S)_V$ (1)

L'énergie interne est un potentiel thermodynamique dont les variables choisies sont **V et S**

- Enthalpie

$dH = d(U+PV) = TdS - PdV + PdV + VdP$
$= TdS + VdP$
$T = (\partial H/\partial S)_P$ et $V = (\partial H/\partial P)_s$ (2)

Enthalpie est un potentiel thermodynamique dont les variables choisies sont **P et S**

-Energie libre

$dF = d(U - TS) = TdS - PdV - TdS - SdT$
$= -PdV - SdT$
$P = -(\partial F/\partial V)_T$ et $S = -(\partial F/\partial T)_V$ (3)

Energie libre est un potentiel thermodynamique dont les variables choisies sont **T et V**

- Enthalpie libre

$dG = d(H - TS) = TdS + VdP - SdT - TdS$
$d(U + PV - TS) = d(F + PV) = -PdV - SdT + PdV + VdP$
$= VdP - SdT$
$V = (\partial G/\partial P)_T$ et $S = -(\partial G/\partial T)_P$ (4)

13

Enthalpie libre est un potentiel thermodynamique dont les variables choisies sont **P et T**

WWW.TALIB24.COM

4- RELATIONS DE MAXWELL

D'après la différentielle totale exacte des fonctions : U, F, H, G

$$df = A\,dX + B\,dY \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_Y$$

$$(4)\quad dG = VdP - SdT \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (a)$$

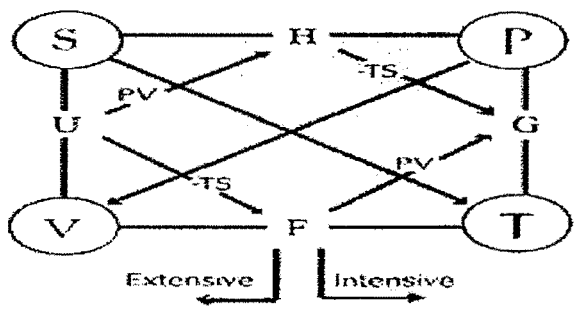
$$(3)\quad dF = -PdV - SdT \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\delta S}{\partial V}\right)_T \quad (b)$$

$$(2)\quad dH = TdS + VdP \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (c)$$

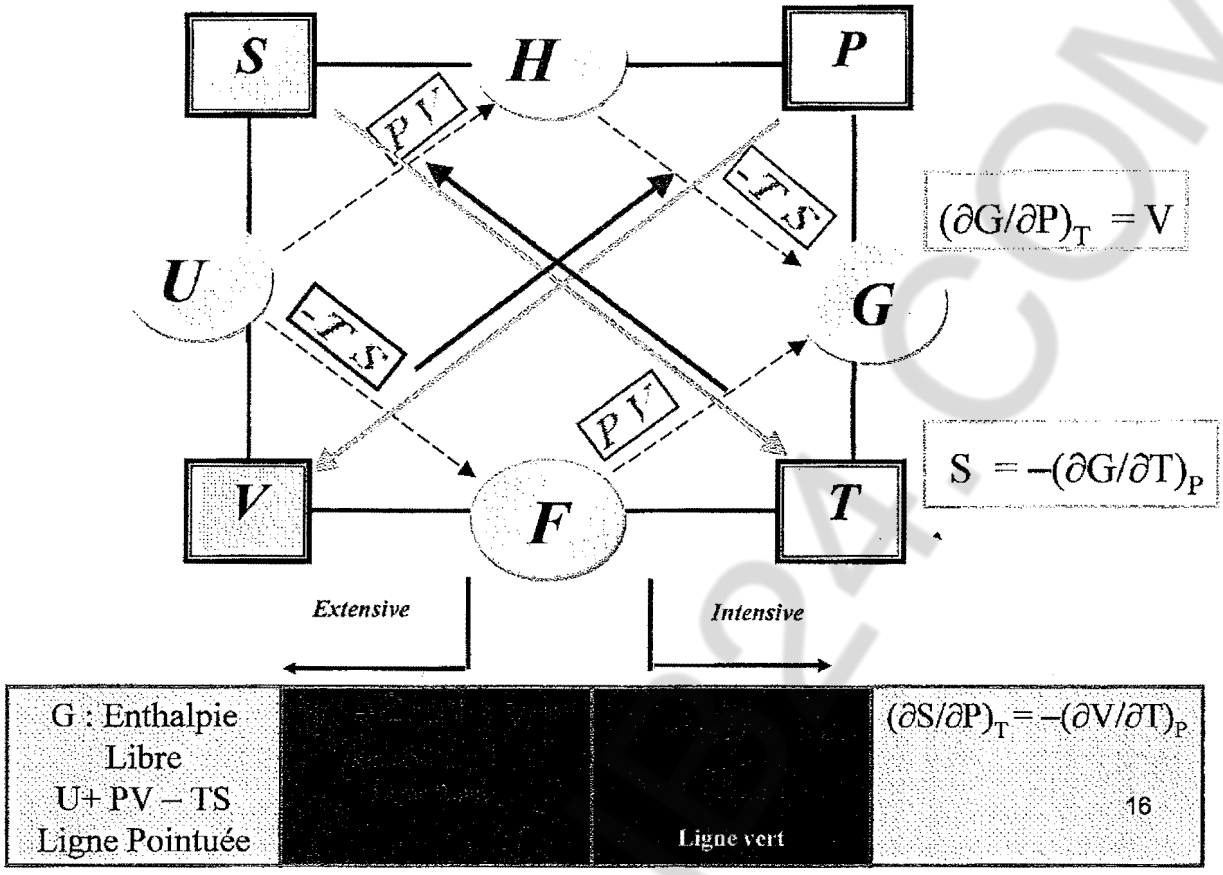
$$(1)\quad dU = -P\,dV + TdS \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (d)$$

(a), (b), (c) et (d) sont appelées " **Relations de Maxwell** "

Potentiel	Forme Différentielle	Variables Conjuguées	Relations de maxwell
U Energie interne	$dU = TdS - PdV$ Variables : S, V	$T = (\partial U/\partial S)_V$ $P = -(\partial U/\partial V)_S$	$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$
F: Energie Libre U – TS	$dF = -SdT - PdV$ Variables : T, V	$S = -(\partial F/\partial T)_V$ $P = -(\partial F/\partial V)_T$	$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$
H : Enthalpie U+PV	$dH = TdS + VdP$ Variables : S, P	$T = (\partial H/\partial S)_P$ $V = (\partial H/\partial P)_S$	$(\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P$
G : Enthalpie Libre U – TS + PV	$dG = -SdT + VdP$ Variables : T, P	$S = -(\partial G/\partial T)_P$ $V = (\partial G/\partial P)_T$	$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$



WWW.ALLIBRAS.COM



5-VARIATION DE LA FONCTION DE GIBBS « G » AVEC LA TEMPERATURE

D'après (4) $dG = VdP - SdT$ $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

Or $G = H - TS$ on a $S = \frac{H - G}{T}$ $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T} + \frac{G}{T}$

on a $\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$ $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$

C'est L'équation de **Gibbs Helmholtz**

-Cette équation prend sa forme la plus utile et qui s'applique à une réaction chimique

Etat initial $_{(réactifs)}$ → Etat final $_{(produit)}$

$\Delta G = G_f - G_i$ $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G_f}{T}\right)_P - \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G_i}{T}\right)_p = -\left(\frac{H_f}{T^2}\right) - \left(\frac{-H_i}{T^2}\right)$

$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G_f}{T} - \frac{G_i}{T}\right)_p = -\left(\frac{H_f - H_i}{T_2}\right)$ $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$

WWW.TALB2A.COM

6- VARIATION DE LA FONCTION DE GIBBS « G » AVEC LA PRESSION

D'après l'équation (4) $dG = VdP - SdT$ <u>on a</u> $V = (\partial G/\partial P)_T$

$$dG = VdP \qquad \Delta_1^2 G = \int_{P_1}^{P_2} V_{(P)} dP \qquad G(P_2) - G(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V_{(P)} dP$$

Exemples

- Cas d'un liquide ou solide

Le volume ne dépend que très peu de la pression

Une mole $G_m(P_2) - G_m(P_1) = V_m[P_2 - P_1]$ $\qquad g_{(P2)} - g_{(P1)} = v\,[P_2 - P_1]$

À très hautes P , exceptées $(P_2 - P_1)V_m$ est négligeable :

$$g_{(P2)} \approx g_{(P1)}$$

-Cas d'un gaz parfait

$$G(P_2) - G(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V_{(P)} dP = \int_{P_1}^{P_2} nRT \frac{dP}{P}$$

alors $\Delta G = nRT\,Ln(P_2/P_1)$

Pour Une mole $\qquad \mathbf{g_{(P2)} - g_{(P1)} = RT\,Ln\,(P_2/P_1)}$

Si P =1atm $g_{(P1)} \approx g^o$ => $\mathbf{g_{(P)} - g^o = RT\,Ln\,P/P^o_{(1atm)}}$ $\qquad \mathbf{g_{(P)} - g^o = RT\,Ln\,P}$

CHAPITRE : POTENTIEL CHIMIQUE DES GAZ, LIQUIDE ET SOLIDE, NOTION DE FUGACITE f.

I – Introduction
II - Fonction d'état et Nombre de Moles
III- Potentiel Chimique d'un Gaz Parfait.
IV- Potentiel Chimique des Constituants Gazeux d'un Mélange
V- Relation de Gibbs Duhem et Condition D'équilibre
VI- Potentiel Chimique des Gaz Réels
VII - Notion de Fugacité
VIII- Calcul de la Fugacité d'un Gaz Réel
- 1 -Pour une mole de gaz à température cste
- 2 -Calcul de la fugacité à partir de l'équation d'état des gaz réels
- 3 - Etat standard des gaz réels

IX - Potentiel Chimique et Équilibres des Phases
- 1 - Expression générale de dG dans un système à plusieurs phases
- 2- Condition d'équilibre entre phases - Sens de transformation spontanée

X - Potentiel Chimique des Constituants des Phases Condensées
- 1 - Les liquides
- 2 - Les solides
- 3 -Cas des solutions réelles solides ou liquides

WWW.TALIB24.COM

Chapitre : POTENTIEL CHIMIQUE

I - INTRODUCTION

Lorsque le nombre de moles n_i d'un constituant i dans une phase varie :

✓soit parce que cette phase est ouverte et échange des espèces i avec l'extérieur.

✓Soit parce que cette phase est le siège d'une réaction chimique, qui soit produit soit consomme cette espèce i.

L'énergie interne de la phase varie, du travail chimique mis en jeu δw_{chim}

Comme tous les autres travaux échangés, ce travail au cours d'une transformation réversible, peut se mettre sous la forme ydX

La grandeur extensive X est dans ce cas le nombre de moles ni du constituant i, il existe donc une grandeur intensive désignée par μ_i

$$\delta w_{chim} = \mu_i \, dn_i$$

μ_i est la grandeur conjuguée au nombre de moles n_i

et s'appelle le potentiel chimique du constituant i dans la phase considérée.

II - FONCTION D'ETAT ET NOMBRE DE MOLES

Les fonctions U, H, F et G possèdent un caractère intensif et sont fonctions linéaires du nombre de moles n.

$$dU = -PdV + TdS \qquad U = n\, f\left(\frac{V}{n} ; \frac{S}{n}\right).$$

$$dH = TdS + VdP \qquad H = n\, f(P ; S/n).$$

$$dF = -PdV - SdT \qquad F = n\, f(V/n ; T).$$

$$dG = -SdT + Vdp \qquad G = n\, f(T ; P).$$

Pour l'enthalpie libre G, le nombre de moles n'apparaît pas, le plus simplement, d'où **son choix pour définir le potentiel chimique :**

WWW.TALIB24.COM

III- POTENTIEL CHIMIQUE D'UN GAZ PARFAIT.

Soit n moles d'un gaz parfait à la pression P et à la température T.
En passant de l'état défini (1) à un étant voisin (2).

Etat (1)	$\rightarrow$	Etat $(2)_{voisin}$
P,T,n		P+dP, T+dT, n+dn

L'enthalpie libre varie de

$$dG = \frac{\partial G}{\partial P}\Big|_{T;n} dP + \frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{P,n} dT + \frac{\partial G}{\partial n}\Big|_{T;P} dn$$

• dn = 0 dG = VdP - SdT avec $V = \frac{\partial G}{\partial P}\Big|_{T;n}$ et $S = -\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{P;n}$

• dn ≠ 0 $dG = VdP - SdT + \frac{\partial G}{\partial n}\Big|_{T;P} dn$

On pose

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

Par définition μ est appelé potentiel chimique du gaz parfait.
Or nous avons montré qu'à T=cste avec variation de P

$$dG = VdP - SdT + \mu dn$$

D'après

$$G = G_T^{\circ} + nRTLnP$$

Pour 1 mole l'enthalpie libre molaire est g avec $G = ng$

$$\frac{G}{n} = \frac{G_T^{\circ}}{n} + RTLnP \qquad g = g_T^{\circ} + RTLnP$$

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

l'enthalpie libre molaire g peut être assimilée au potentiel chimique μ

D'où

$$\mu_{(T,P)} = \mu_T^{\circ} + RTLnP$$

$\mu^0{}_{(T)}$ n'est pas que le potentiel chimique de référence qui dépend de T

$$\frac{G^0{}_{(T)}}{n} = \mu^0{}_{(T)}$$

WWW.TALIB24.COM

IV- POTENTIEL CHIMIQUE DES CONSTITUANTS GAZEUX D'UN MÉLANGE

Soit n_i moles d'un constituant i du mélange de gaz ayant une enthalpie libre

$G = f(P, T, n)$ Avec $\boxed{n = \sum_i n_i}$

Pour le mélange $\boxed{G = \sum_i n_i g_i}$ $\boxed{G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, P, nj \neq ni}}$

Où $\boxed{G = \sum_i n_i \mu_i}$

Lorsque le mélange évolue entre les états

P, T, n_i et l'état voisin P+dP, T+dT, ni+dni

L'enthalpie libre varie de :

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

V- RELATION DE GIBBS–DUHEM ET CONDITION D'ÉQUILIBRE

On a $\boxed{G = \sum_i n_i \mu_i}$

En différenciant $\boxed{dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i}$

comme $\boxed{dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i}$

Par identification $\boxed{VdP - SdT = \sum n_i d\mu_i}$

- à T et P constantes $\boxed{\sum_i n_i d\mu_i = 0}$

relation de Gibbs-Duhem

par conséquent à T et P constantes

$$\boxed{dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i} \Longrightarrow \boxed{dG = \sum_i \mu_i dn_i}$$

WWW.TALIB24.COM

On peut également considérer les autres fonctions thermodynamiques fondamentales:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

On constate que le potentiel chimique défini par la relation

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

est équivalent aux expressions

$$\boxed{\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,nj} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j}}$$

nous savons que la condition d'équilibre d'un système correspond à la valeur nulle des variations des fonctions thermodynamiques fondamentales :

$$\boxed{\begin{aligned} on\ a:\quad dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu dn_i \\ dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu dn_i \\ dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu dn_i \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_i \mu dn_i \end{aligned}}$$

• dT = dP = 0	dG = 0	si	$\sum \mu_i dn_i = 0$
• dS = dV = 0	dU = 0	si	$\sum \mu_i dn_i = 0$
• dS = dP = 0	dH = 0	si	$\sum \mu_i dn_i = 0$
• dT = dV = 0	dF = 0	si	$\sum \mu_i dn_i = 0$

Dans ces conditions, l'équation

$$\boxed{\sum_i \mu_i dn_i = 0}$$

est l'expression de l'état d'équilibre sous la forme la plus générale

WWW.TALIB24.COM

VI- POTENTIEL CHIMIQUE DES GAZ RÉELS

-Pour un Gaz parfait le potentiel chimique, à (T=cste)

$$\mu_{(P;T)} = \mu^{\circ}_{(T)} + RTLnP$$

-pour un constituant i d'un mélange de gaz parfait :

$$\mu_{i(P_i;T)} = \mu^{\circ}_{i(T)} + RTLnP_i$$

-pour le mélange des G.P : à (T=cste)

$$\mu_{(P,T;n)} = \sum_i n_i \mu_{i(T)} = \sum_i n_i \mu^{\circ}_{i(T)} + RT\sum_i n_i LnP_i$$

- Comment peut-on écrire ces relations pour un gaz réel ?

Le traitement direct considèrerait à utiliser les fonctions d'état dans les relations de type,

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

V étant calculé à partir de l'équation d'état Par exemple :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

L'intégration conduit à une fonction -compliquée
- dépendante de chaque équation

L'équation d'état de Van der Waals

$$(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$$

- Equation Berthelot :

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

- Equation de Diétérici

$$P(V - nb)\exp(\frac{na}{RTV}) = nRT$$

WWW.TALIB24.COM

VII - NOTION DE FUGACITE

On préfère utiliser le procédé qui consiste à introduire la notion de fugacité

- Quel est l'intérêt de cette notion ?
- A Quoi consiste-t-elle ?

L'intérêt c'est de rendre la formule du potentiel chimique plus simple pour un gaz réel

-En remplaçant la pression par la fugacité.

- Elle a l'équivalence d'une pression fictive

- Notation: Elle est **notée *par f***

-à T= cste : - Gaz parfait :

$$dg = vdP - sdT \Rightarrow dg = vdP$$ on a $$\Delta g = \int_{P_1}^{P_2} vdP$$

$$\Delta g = \Delta\mu = RTLn\frac{P_2}{P_1}$$

-Pour un **Gaz réel :**

$$\Delta g = \Delta\mu = RTLn\frac{f_2}{f_1}$$

De même pour le potentiel chimique d'un gaz réel On écrira

$$\mu_{(f,T)} = \mu^{\circ}_{(T)} + RTLnf$$

Celui du constituant i d'un mélange de gaz réel s'exprimera par la relation :

$$\mu_i\ (f_i, T) = \mu_i^{\circ}(T) + RT\ln f_i$$

Il reste à savoir comment calcule –t-on *f* à partir de P à une température donnée?

VIII- Calcul de la Fugacité d'un Gaz Réel

1 -Pour une mole de gaz à température cste

$$dg = d\mu = vdP \Rightarrow \quad \Delta g = \Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

-Si $P_1 = 0$

V → ∞ quand l'intégrale est indéterminée pour lever l'indétermination, on ajoute et on retranche **RT/P ≈ v**

$$\Delta g = \int_{P_1}^{P_2}\left[\frac{RT}{P} + \left(v - \frac{RT}{P}\right)\right]dP = \int_{P_1}^{P_2}\frac{RT}{P}dP + \int_{P_1}^{P_2}\left(v - \frac{RT}{p}\right)dP$$

$$\Delta g = RTLn\frac{P_2}{P_1} + \int_{P_1}^{P_2}\left(v - \frac{RT}{P}\right)dP$$

or

$$\Delta g = RTLn\frac{f_2}{f_1}$$ Pour un gaz réel

$$\Longrightarrow \quad RTLn\frac{f_2}{f_1} = RTLn\frac{P_2}{P_1} + \int_{P_1}^{P_2}\left(v - \frac{RT}{p}\right)dP$$

$$RTLn\left[\frac{f_2/P_2}{f_1/P_1}\right] = \int_{P_1}^{P_2}\left(v - \frac{RT}{p}\right)dP$$

WWW.TALIB24.COM

Lorsque P $\rightarrow$ 0, le gaz tend à devenir parfait, et on assimile $f \rightarrow$ P

-Ainsi lorsque $P_1 \rightarrow 0 \Longrightarrow \left(\frac{f_1}{P_1}\right) \rightarrow 1$

d'où

$$\boxed{RT \ln \frac{f_2}{P_2} = \int_0^{P_2} (v - \frac{RT}{P}) dP}$$

En remplaçant P_2 par P et f_2 par f : $\boxed{RT \ln \frac{f}{P} = \int_0^{P} (v - \frac{RT}{P}).dP}$

$$\boxed{f = Pe^{\frac{1}{RT}\int_0^P (v - \frac{RT}{P}).dP}}$$

L'intégrale peut avoir une expression analytique simple, dans ce cas on fait le calcul, si non on procède à l'intégration graphique.

$\frac{f}{P} = \gamma$, ce rapport est appelé cœfficient de fugacité

Remarque : il ne faut pas faire de confusion entre l'activité et la fugacité.

Pour 1 G. l'activité $a = P / P°$ on a, $a = f / f°$

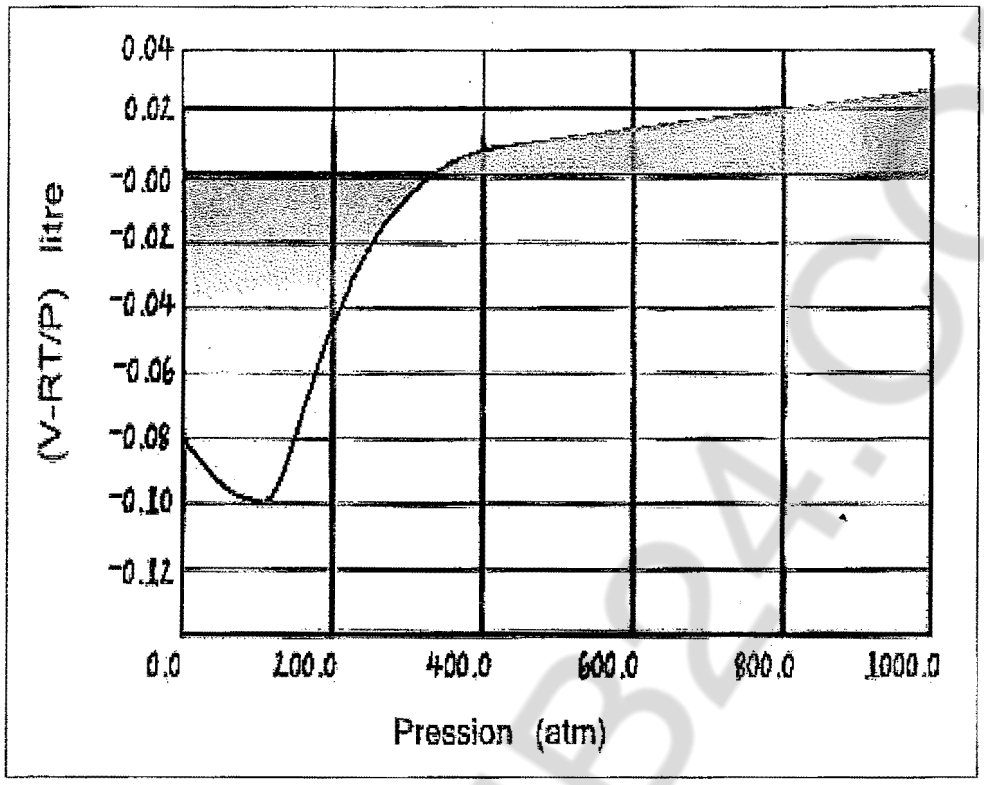
Le coefficient d'activité $\boxed{\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}}$

Exemple :Calcul de la fugacité du méthane à -50°C **EXPERIMENTALE**

On mesure les volumes V correspondant à une variation de pression allant de zéro à 1000atm. Ces valeurs permettent de tracer ***V-RT/P = f(P)*** ; L'intégration graphique permet de calculer les rapports ***f / P*** d'où les valeurs de ***f*** aux diverses pressions P à température constante (-50°C). $\boxed{\int_0^P \left(v - \frac{RT}{P}\right) dP}$

P (atm)	V (L.mol-1)	RT/P (L.mol-1)	V-RT/P (L.mol-1)	$\int_0^P \left(v - \frac{RT}{P}\right) dP$ (L.atm.mol-1)	f/P	f (atm)
0			-0.0800	0	1	0
10	1.7470	1.8310	-0.0840	-0.082	0.96	10
20	0.8300	0.9150	-0.0850	-1.68	0.91	18
40	0.3360	0.4580	-0.0850	-3.48	0.83	33
60	0.2080	0.4580	-0.0920	-5.34	0.75	45
80	0.1290	0.3050	-0.0970	-7.36	0.67	54
100	0.0920	0.2290	-0.1000	-9.2	0.6	60
120	0.0760	0.1830	-0.0910	-10.84	0.55	66
140	0.0640	0.1530	-0.0770	-13.28	0.48	77
160	0.0591	0.1140	-0.0500	-14.88	0.44	88
200	0.0525	0.0815	-0.0324	-16.83	0.4	120
300	0.0491	0.0610	-0.0085	-16.99	0.4	160
400	0.0451	0.0315	0.0033	-15.08	0.44	760
800	0.0410	0.0229	0.0195	-11.61	0.63	820
1000	0.0410	0.0183	0.0227	-7.31	0.67	870

WWW.TALIB24.COM



Calcul la fugacité en utilisant le Facteur de compressibilité Z

L'équation PV = ZRT => Z = PV/RT

$$f = Pe^{\frac{1}{RT}\int_0^P (v-\frac{RT}{P}).dP}$$

Pour 1G.R : $Z_{(P,T)}$ Avec Z > 1 ou Z < 1

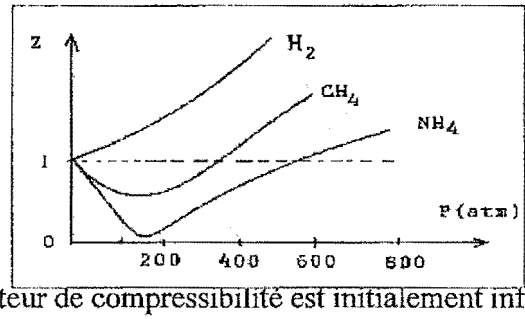
L'expression :

$$f = Pe^{\int_0^P \left(\frac{V}{RT}-\frac{1}{p}\right)dP} = Pe^{\int_0^P \left(\frac{z}{p}-\frac{1}{p}\right)dP}$$

$$f = Pe^{\int_0^P \frac{(Z_{(P,T)}-1)dP}{P}}$$

La détermination de Z en fonction de P, permet de tracer la courbe Z - 1 / P = f(P) dont l'intégration graphique ou par calcul conduit aux valeurs de la fugacité f

exemple



Il est clair que pour certains gaz, le facteur de compressibilité est initialement inférieur à l'unité $z<1$ mais il devient $Z>1$ à hautes pressions.

**Si $z<1$ dans le domaine [0.P], l'exposant de exponentiel < 0 => $f<P$
Les molécules ont tendances à se coller les une des autres

**A fortes pressions où $Z>1$ => $f>P$
Les molécules ont tendances à se séparer

WWW.TALIB24.COM

2 -Calcul de la fugacité à partir de l'équation d'état des gaz réels

Pour un gaz réel : $\boxed{\mu_{(f,T)} = \mu^{\circ}_{(T)} + RTLnf}$

$$\left.\begin{array}{l} d\mu = dg = VdP \\ \text{or} \\ d\mu = RTdLnf \end{array}\right\} \Longrightarrow \boxed{RTdLnf = VdP}$$

Pour résoudre cette égalité,

$$\boxed{dLnf = \frac{V}{RT}dP}$$

-on remplace soit V par P,

-ou dP par dV

Il reste à choisir une fonction d'état des gaz réel

Exemple : Equation de van der waals $\boxed{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT}$

À T=cste $\boxed{P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2}} \Longrightarrow \boxed{dP = \left[\frac{-RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}\right] dV}$

$$\boxed{\int_{f_0}^{f} dLnf = \int_{V_0}^{V} \frac{V}{RT}\left[-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right]dv} \Longrightarrow \boxed{Ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = -\int_{V_0}^{V} \frac{V}{(v-b)^2}dV + \frac{2a}{RT}\int_{V_0}^{V}\frac{dV}{V^2}}$$

$$Ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = -\int_{V_0}^{V} \frac{V}{(v-b)^2}dV + \frac{2a}{RT}\int_{V_0}^{V}\frac{dV}{V^2} \qquad \boxed{Ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = -\int_{V_0}^{V} \frac{V.dV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{RT}\int_{V_0}^{V}\left[\frac{1}{V}\right]_{V_0}^{V}}$$

Pour $\int_{V_0}^{V} \frac{VdV}{(V-b)^2} =$ On pose V - b = X

$$\boxed{\int_{V_0}^{V}\left(\frac{X+b}{X^2}\right)dX = \int \frac{X}{X^2}dX + \int \frac{b}{X^2}dX = LnX - \frac{b}{X} + Cste}$$

$$\boxed{\int_{V_0}^{V} \frac{VdV}{(V-b)^2} = \left[\ln(V-b) - \frac{b}{V-b}\right]_{V_0}^{V}}$$

$$\boxed{\ln\frac{f}{f_0} = \ln\frac{V_0 - b}{V - b} + \frac{b}{V-b} - \frac{b}{V_0 - b} - \frac{2a}{RTV} + \frac{2a}{RTV_0}}$$

Lorsque $P_0 \to 0 \quad \to \quad f_0 \to P_0 \; et \; V_0 \to \quad \infty$ $\boxed{V_0 - b \approx V_0 \approx \frac{RT}{P_0}}$

$$\ln\frac{f}{f_0} = \ln\frac{RT}{P_0} - \ln V - b + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV} \qquad \ln f - \ln f_0 = \ln\frac{RT}{V-b} - \ln P_0 + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

$$\ln f = \ln\frac{f_0}{P_0} + \ln\frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV} \qquad \boxed{\ln f = \ln\frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}}$$

$$\boxed{P_0 \to 0 \Rightarrow f_0 \to P_0}$$

A la température T, connaissant a et b, la mesure de V=f(P) permet de calculer f et $f/P = \gamma$

WWW.TALIB24.COM

IX - POTENTIEL CHIMIQUE ET ÉQUILIBRES DES PHASES

1 - Expression générale de dG dans un système à plusieurs phases

Dans le cas d'une phase on a :

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

$$soit \qquad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Considérons un système hétérogène, dont toutes les phases sont à la même température et à la même pression et en équilibre physico-chimique pour chaque constituant

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha} dT + V^{\alpha} dP + \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i$$

$$dG^{\beta} = -S^{\beta} dT + V^{\beta} dP + \sum_i \mu_i^{\beta} dn_i$$

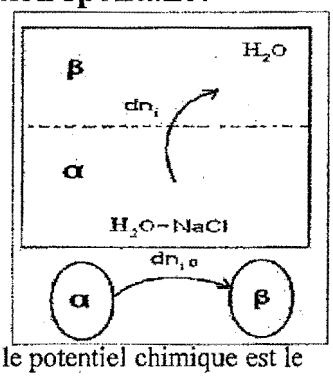
$$dG = -\sum_{\alpha} S^{\alpha} dT + \sum_{\alpha} V^{\alpha} dP + \sum_{\alpha}\sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

$$or \quad \sum_{\alpha} S^{\alpha} = S \quad ; \quad \sum_{\alpha} V^{\alpha} = V \quad on\ pose \quad \sum_{\alpha} dn_i^{\alpha} = dn_i$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \mu_i$$

$$on\ obtient : \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i$$

2- Condition d'équilibre entre phases - Sens de transformation spontanée



•Soit un système où le constituant i se répartit entre deux phases α et β .
• $n_{i\alpha}$ et $n_{i\beta}$: nombre de moles de i dans chaque phase.

$\mu_{i\alpha}$ *et* $\mu_{i\beta}$: potentiels chimiques dans chacune des deux phases.
Si $dn_{i\alpha}$ moles passent de la phase α à la phase β

La variation de dG à P et T constantes (dT=dP=0), On a

$$\boxed{dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i}$$

$$dG = 0 \qquad \sum_i \mu_i dn_i = \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha} + \mu_{i\beta} dn_{i\beta}$$

Lorsque deux phases sont en équilibre, concernant un constituant i déterminé, le potentiel chimique est le même dans les deux phases $\mu_{i\alpha}$

Comme $\boxed{\begin{array}{l} dn_{i\alpha} = -dn_i \\ dn_{i\beta} = dn_i \end{array}}$ $\boxed{\Rightarrow dG = (\mu_{i\beta} - \mu_{i\alpha})dn_i}$

- A l'équilibre : $\alpha \Longleftrightarrow \beta$

dG=0 $\boxed{\mu_{i\beta} = \mu_{i\alpha}}$

- Lorsque dG<0 $\quad dG = (\mu_{i\beta} - \mu_{i\alpha})dn_i \langle 0 \qquad \mu_{i\beta} \langle \mu_{i\alpha}$

Le système évolue spontanément

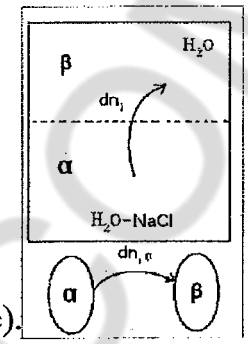
Il y a transport (transfert) de matière de la phase α vers la phaseβ.

•Pour qu'une substance puisse passer spontanément d'une phase α à une phaseβ, il faut que son potentiel chimique soit plus grand dans la phase α que dans la phaseβ.

WWW.TALIB24.COM

X - Potentiel chimique des constituants des phases condensées

1 - Les liquides



Soit un constituant i dans un mélange liquide :
La fraction molaire en i étant x_i, selon la loi de Raoult :
la pression partielle P_i au-dessus du mélange est :

$$P_i = X_i P$$

P : pression gazeuse totale au-dessus du liquide (pour un équilibre).
Le potentiel chimique, par définition, doit être égal dans les deux phases (gazeuse et liquide) d'où : $\boxed{\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}}$

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)} = \mu^0{}_{i(T)} + RTLnP_i$$

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)} = \mu^0{}_{i(T)} + RTLnP + RTLnx_i$$

$$on\ pose : \quad \mu'^{\circ}_{i(T)} = \mu^{\circ}_{i(T)} + RT\ln P$$

$$d'où \quad \mu_i = \mu'^{\circ}_{i(T)} + RT\ln x_i$$

$\mu'^{\circ}_{i(T)}$: étant le potentiel chimique du composé pur à l'état liquide c à d lorsque x_i=1.
C'est l'état de référence pour la phase liquide

2 - Les solides

Si l'on exclut le cas des solutions solides, chaque phase solide est un corps pur.
La pression de vapeur sur le solide est égale à la tension de sublimation P_s
d'où pour un composé i le potentiel chimique à l'état solide ou dans sa vapeur en équilibre [S $\Leftrightarrow$ g] s'écrit

$$\mu_{i(s)} = \mu_{i(g)} = \mu^0{}_{i(T)} + RTLnP_{sT}$$

$$\mu_{i(s)} = \mu^{0'}{}_{i(T)}$$

Ce potentiel n'étant fonction que de la température.

3 - Cas des solutions réelles solides ou liquides

μ_i° Le potentiel chimique d'un constituant i dans une solution réelle s'écrit :
Potentiel chimique du constituant i dans l'état choisi comme référence des activités.

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT\ln a_i}$$

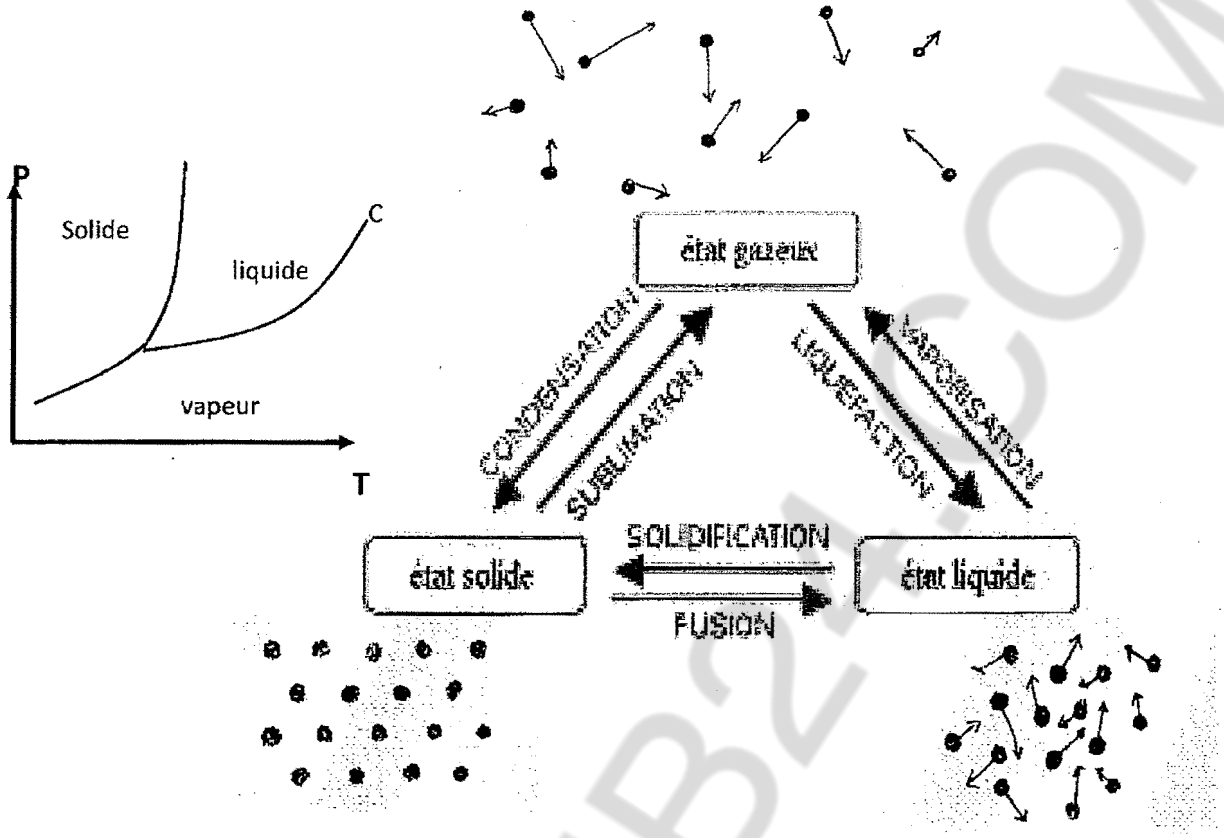
a_i : *activité du constituant i*

$a_i : \gamma_i x_i \qquad \gamma_i$: *coefficient d'activité*

On choisit souvent le corps pur i quand il existe.

Dans le cas des solutions solides ou liquides idéales : γ=1 $\Rightarrow$ a_i =41

WWW.TALIB24.COM



Chapitre: DIAGRAMME DE PHASE D'UN CORPS PUR SYSTÈME A UN CONSTITUANT- UNAIRE

I- ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UN ÉQUILIBRE À DEUX PHASES: EQUATION DE CLAPEYRON

Soit un composé pur à deux phases α et β, en équilibre à la température T

D'où on a $\mu_\alpha = \mu_\beta$

*Condition est satisfaite également entre deux points infiniment voisins

T; P tend vers un état T+dT ; P+dP

μ_α $\mu_\alpha + d\mu_\alpha$

on a $\mathbf{d\mu = vdP - sdT}$

*Pour la phase α : $d\mu_\alpha = v_\alpha\, dP - s_\alpha\, dT$

*Pour la phase β : $d\mu_\beta = v_\beta\, dP - s_\beta\, dT$

À T+ dT on a l'équilibre : $\mu_\alpha + d\mu_\alpha = \mu_\beta + d\mu_\beta$ d'où $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$

Donc $v_\alpha\, dP - s_\alpha\, dT = v_\beta\, dP - s_\beta\, dT$ d'où $(v_\beta - v_\alpha)\, dP = (s_\beta - s_\alpha)\, dT$

WWW.TALIB24.COM

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{\Delta_\alpha^\beta s}{\Delta_\alpha^\beta v} \quad \text{Avec} \quad \Delta s = \frac{\Delta h}{T}$$

Δh : Chaleur latente L ou chaleur du changement d'état

$$\Delta_\alpha^\beta s = \frac{L_{\alpha \to \beta}}{T}$$

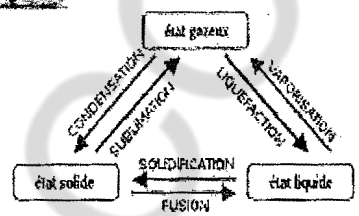
D'où $$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{(\alpha \to \beta)}}{T \Delta_\alpha^\beta v}$$ **Equation de Clapeyron**

Elle s'applique à toute transformation réversible - système mono variant

* **Etude de changement d'état d'un corps pur**

  Fusion $\mathbf{L_f}$; vaporisation $\mathbf{L_v}$; sublimation : $\mathbf{L_s}$

* **Transformation allotropiques** : L_a



II - EQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR D'UN CORPS PUR

Pour un équilibre : L ⇆ V

l'équation du Clapeyron $$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{ev}(V_V - V_L)}{Lv}$$

La variation du point d'ébullition dT d'un liquide en fonction de dP , L_V , V_L et V_V

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Lv}{T_{ev}(V_V - V_L)}$$

La variation du point d'ébullition d'un liquide en fonction de dP , L_V , V_L et V_V

* $$\frac{dP}{dT} = \frac{Lv}{T_{ev}(V_V - V_L)}$$

Variation de la tension de vapeur avec la température T

❖Si T est assez éloignée au point critique : $V_L << V_V$

* et si P est faible , Gaz est considéré comme : G. Parfait

$$\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right) \Longrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{L_V}{T\,V_V} = \frac{L_V}{T\left(\frac{RT}{P}\right)} = \frac{L_V\,P}{R\,T^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{Lv}{R}\frac{dT}{T^2}$$ **Equation de Clausius – Clapeyron**

* Si Lv est considérée comme Cste sur l'intervalle dT

$$\int \frac{dP}{P} = \int \frac{L_V}{R}\frac{dT}{T^2} \Longrightarrow \ln P = -\frac{L_V}{RT} + cste$$

Comparable à la formule avec de Rankine $Ln P = A - \frac{B}{T}$

L'intérêt est de déterminer la Pente $= -\frac{L_V}{R}$

WWW.TALIB24.COM

$$\ln P = -\frac{L_v}{RT} + cste$$

-Connaissant les 2 tension de vapeur P_1+P_2 à T_1,T_2

-* Si Lv = cste : $\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{L_v}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \quad T_1}\right)$

-* Si Lv varie avec la température: $L_v = L_0 + aT$

L'intégration $\int \frac{dP}{P} = \int \frac{L_v}{R}\frac{dT}{T^2}$ $\ln P = -\frac{L_0}{RT} + \frac{a}{R}\ln T + b$

Formule semblable à celle du Dupré

-**Remarque:**

Un grand nombre de liquides ont presque la même entropie molaire de vaporisation

$$\Delta S_v = \frac{L_v}{T_{eb}} = 85\, J.K^{-1}.mol^{-1}$$ **Règle de Trouton**

* Pour évaporer 1 mole de n'importe quel liquide produire des quantités comparable de désordre

Exception :

liquide possédant une structure qui nécessite une grande quantité de désordre pour faire passer à l'état gazeux (H_2O); Liquide qui présente des liaisons hydrogène

III- AUTRE ÉQUILIBRE BIPHASÉ D'UN CORPS PUR :

1*Sublimation : Solide ⇆ Vapeur

L'équation de Clausius Clapeyron : $\frac{dP}{dT} = \frac{Ls}{Ts\,(Vv - Vs)}$

Avec $V_V >> V_S$

Apparemment : Ls = cste $\ln\frac{P}{P^s} = -\frac{Ls}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^s}\right)$

2* Fusion : Solide ⇆ Liquide :

ΔV varie très peu $\frac{dP}{dT} = \frac{L_f}{T_f(V_L - V_S)} = \frac{L_f}{T_f \Delta_1^2 V}$

Où T= T* + ε $dP = \frac{L_f}{\Delta_1^2 V}\frac{dT}{T} \Longrightarrow P - P^* = \frac{L_f}{\Delta_1^2 V} Ln\frac{T}{T^*}$

$$Ln\frac{T}{T^*} = Ln\frac{T^* + \varepsilon}{T^*} = Ln(1 + \frac{\varepsilon}{T^*}) \approx \frac{\varepsilon}{T^*} = \frac{T - T^*}{T^*}$$

$$P \cong P^* + \frac{L_f}{\Delta_1^2 V}\frac{T - T^*}{T^*}$$

WWW.TALIB24.COM

2* Fusion : solide ⇆ Liquide :

ΔV varie très peu

$$P \cong P^* + \frac{L_f}{\Delta V}\frac{T - T^*}{T^*}$$

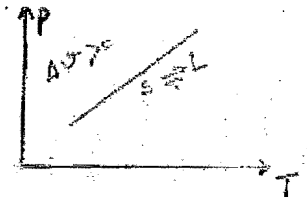
Si Δv > 0

↳ **Liquide moins dense que le solide.**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_f}{T_f(V_l - V_s)} = \frac{L_f}{T_f \Delta^2_{1v}}$$

Si T_f ↗ avec P $\Longrightarrow \frac{dP}{dT} > 0$

Cas de la plupart des solides.

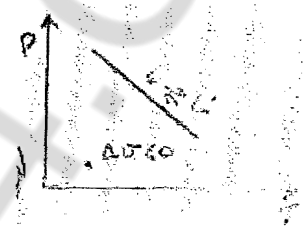


Si Δv < 0

↳ **Liquide plus dense que le solide**

T_f ↘ avec P $\Longrightarrow \frac{dP}{dT} < 0$

Cas rares (Glace; Bi: Bismuth; Antimoine: Sb)



3- Changement de variété allotropique

On a

$$S_\alpha \leftrightarrow S_\beta \qquad \frac{dP}{dT} = \frac{L\alpha}{T\alpha \quad \Delta^\beta_\alpha v}$$

4- Représentation des domaines d'un corps pur :

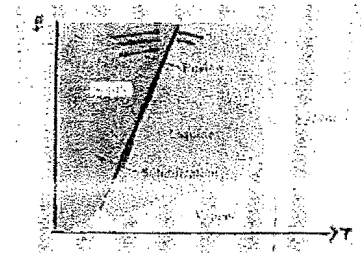
la représentation se fait dans un diagramme P=f(T)

S ↔ L

Δv>0

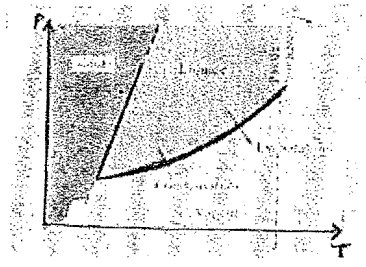
$$P = P^* + \frac{L_f}{\Delta V} Ln \frac{T}{T^*}$$

$$P \cong P^* + \frac{L_f}{\Delta V}\frac{T - T^*}{T^*}$$



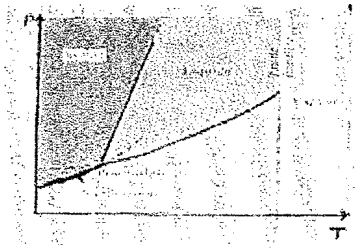
L ↔ Vap

$$\ln P = -\frac{L_0}{RT} + \frac{a}{R}\ln T + b$$



Vap ↔ S

$$Ln \frac{P}{P^*} = -\frac{Ls}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$



WWW.TALIB24.COM

Chapitre: PROPRIETES COLLIGATIVES

Une propriété physique est dite colligative si sa mesure en solution diluée est proportionnelle à la fraction molaire X_2 du soluté, avec K une constante de proportionnalité indépendante de soluté.

$$Y = K \cdot X_2$$

Propriété dépend - de la quantité de soluté présente.
- pas de sa nature.

-Cause commune de toutes ces propriétés,
-Modification du potentiel chimique du solvant liquide présence du soluté

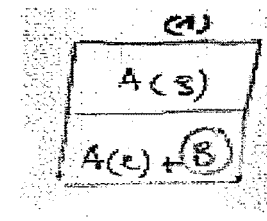
Dans le cas d'une solution idéale $\mu_A(l) = \mu^{\circ}_{A(T)}(l) + RT \ln X_i$

le potentiel μ_A pur est diminué de [illegible] **présence du soluté B.**

-Soluté est supposé non volatil (B)

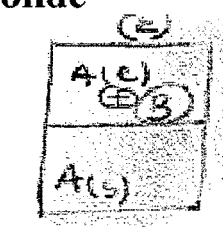
il n'apparait pas dans la phase vapeur, d'où la phase vapeur: sera le solvant.

*** Pour un équilibre : A(l) + B ⇆ A(g)**
-Soluté est supposé non volatil (B)
il n'apparait pas dans la phase vapeur,
d'où la phase vapeur: sera le solvant



***-Soluté non volatil ne se dissout pas dans le solvant solide**

A(s) ⇆ A(l) + B



Parmi les propriétés colligatives sont :

- **Ebullioscopie : élévation de point d'ébullition**
- **Cryoscopie : abaissement de point de fusion**
- **Tonométrie :abaissement de pression de vapeur**

Propriétés utilisées pour les mesures de masse molaire des solutés.

1- Tonométrie

T est Cste

$$P_A = X_A P^{\circ}_A = (1 - X_B) P^{\circ}_A \qquad X_A + X_B = 1$$

$$P_A = P^{\circ}_A - X_B P^{\circ}_A$$

WWW.TALIB24.COM

$$P_A = X_A P_A^\circ = (1 - X_B) P_A^\circ \qquad P_A = P_A^\circ - X_B P_A^\circ$$

$$P_A^\circ - P_A = \Delta P_A = X_B P_A^\circ \qquad \frac{\Delta P_A}{P_A^\circ} = X_B$$

$$= X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{\frac{mas_A}{M_A}} = \frac{n_B}{\frac{1kg}{M_A}} = m_B M_A$$

$$\frac{\Delta P_A}{P_A^\circ} = X_B = m_B M_A$$

$$\frac{\Delta P_A}{P_A^\circ} = X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{\frac{mas_B}{M_B}}{\frac{mas_A}{M_A}} = \frac{M_A mas_B}{M_B mas_A} =$$

$$M_B = \frac{P_A^\circ}{\Delta P_A} \frac{masseB}{masseA} M_A$$

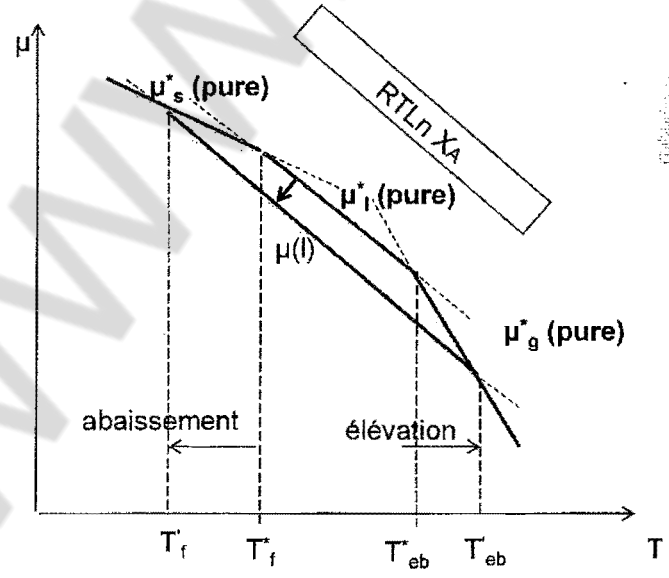
VARIATION DE LA TEMPERATURE

Potentiel chimique d'un solvant en présence d'un soluté

$$A(s) \leftrightarrows A(l) + B \leftrightarrows A(g)$$

$(\partial\mu / \partial T)_P = -S$ **Entropie** $S_{gaz} > S_{liq} > S_{solide}$

Pour l'eau pure, $\mu = \mu°$ **Eau marine** $\mu = \mu° + RT \ln X_A$



$(\partial\mu / \partial T)_P = -S_m$

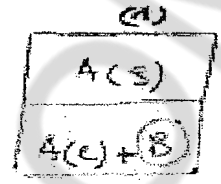
pente $\mu = f(T)$

WWW.TALIB24.COM

2- Ebullioscopie : élévation de point d'ébullition

Equilibre Liquide - Vapeur à Pcste

Pour un équilibre : Liq ⇆ Vap



$$A(l) + B \leftrightarrows A(g)$$

$$\mu_A^\circ(g) = \mu_A(l) = \mu_A^\circ(l) + RT\ln X_A$$

$$LnX_A = Ln(1 - X_B) = \frac{\mu_A^\circ(g) - \mu_A^\circ(l)}{RT} = \frac{\Delta g_{vap}^\circ}{RT}$$

Δg_{vap}° Solvant pur (Gaz Parfait)

Si $X_B = 0$ Ln 1 = 0 $\quad Ln1 = 0 = \frac{\Delta g_{vap,T^*}^\circ}{RT^*}$ $\quad$ T* : point d'ébullition de A pur

$$Ln(1 - X_B) - Ln1 = \frac{\Delta g_{vap,T}^\circ}{RT} - \frac{\Delta g_{vap,T^*}^\circ}{RT^*}$$

$$Ln(1 - X_B) = \frac{\Delta h_{vap,T}^\circ}{RT} - \frac{\Delta s_{vap,T}^\circ}{R} - \frac{\Delta h_{vap,T^*}^\circ}{RT^*} + \frac{\Delta s_{vap,T^*}^\circ}{R}$$

<u>Si X_B << 1 Solution diluée</u> $\quad Ln(1 - X_B) = \frac{\Delta h_{vap,T}^\circ}{RT} - \frac{\Delta s_{vap,T}^\circ}{R} - \frac{\Delta h_{vap,T^*}^\circ}{RT^*} + \frac{\Delta s_{vap,T^*}^\circ}{R}$

$$\Delta h_{vap,T}^\circ \approx \Delta h_{vap,T^*}^\circ \; et \Delta s_{vap,T}^\circ \approx \Delta s_{vap,T^*}^\circ$$

$$Ln(1 - X_B) \approx -X_B = \frac{\Delta h_{vap,T^*}^\circ}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right] \qquad X_B = -\frac{\Delta h_{vap,T^*}^\circ}{R}\left[\frac{T^* - T}{T.T^*}\right] = \frac{\Delta h_{vap,T^*}^\circ}{R}\left[\frac{dT}{T^{*2}}\right]$$

$$dT = \left[\frac{RT^{*2}}{\Delta h_{vap,T^*}^\circ}\right].X_B = K_{eb}.X_B$$

$$= X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{\frac{mas_A}{M_A}} = \frac{n_B}{\frac{1kg}{M_A}} = m_B M_A$$

Avec dT = T – T* $\quad dT = \left[\frac{RT^{*2}}{\Delta h_{vap,T^*}^\circ}\right].m_B.M_A = K'_{eb}.m_B$

$$dT = K'_{eb}.m_B .avec, K'_{eb} = \left[\frac{RT^{*2}}{\Delta h_{vap,T^*}^\circ}\right].M_A$$

dT = T – T* > 0 $\quad$ **Elévation de la température**

$$K_{eb} = Cste$$

Nature de soluté n'apparait pas dans cette formule, dépend de la quantité : X_B

WWW.TALIB24.COM

3-Cryoscopie : Abaissement de point de fusion

Pour un équilibre : solide – liquide

A(s) ⇆ A(l)

A(s) ⇆ A(l) + B

même raisonnement

$$\mu_A^{\circ}(s) = \mu_A(l) = \mu_A^{\circ}(l_{pur}) + RT \ln X_A$$

$$dT = \left[\frac{R\,T^{*2}}{\Delta h^{s}_{fusion(T^{*})}}\right].X_B = \left[\frac{R\,T^{*2}}{\Delta h^{s}_{fusion(T^{*})}}\right].m_B\,.\,M_A = K_f\,.\,m_B$$

dT = T* – T > 0 Abaissement de point de fusion

4- 0smometrie :

Equilibre entre deux phases à des pressions différentes

Phénomène d'osmose est la tendance qu'a un solvant à s'infiltrer à l'interieur d'une solution, dont elle est séparée par une membrane perméable au solvant mais pas au soluté (semi –perméable)

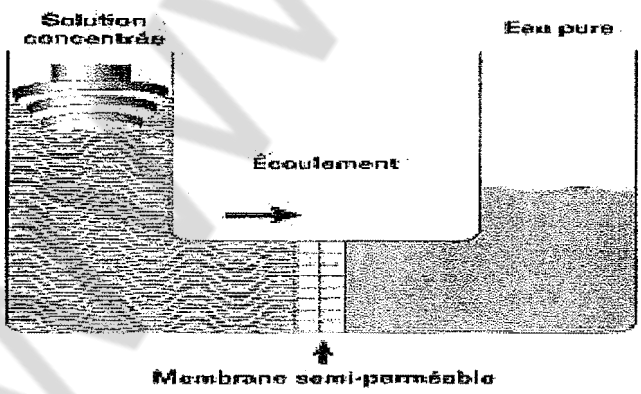
VARIATION DE LA PRESSION
Potentiel chimique d'un solvant en présence d'un soluté (XA)

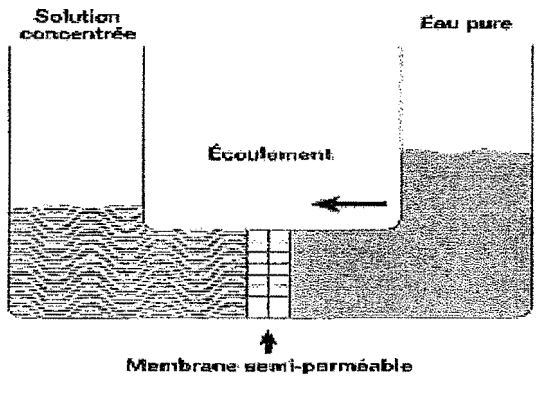
L'équilibre est atteint lorsqu' il y a égalité des potentiels chimiques,
Le μ_A est le même de part est d'autre de la paroi.

Le transfert de matière d'une phase à l'autre va dépendre de la contrainte pour but d'accélérer le processus de séparation.

en imposant un gradient de pression (ΔP): Eau marine : une solution aqueuse électrolytique,

Principe d'osmose inverse

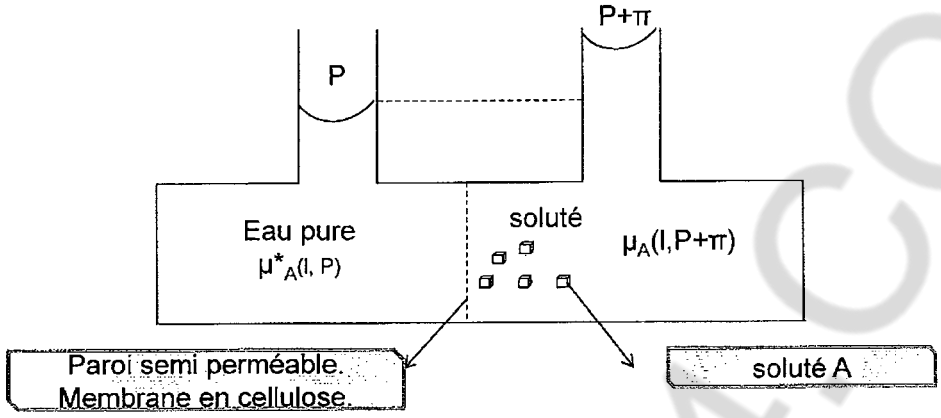




Principe de l'osmose inverse Principe de l'osmose

WWW.FALIB24.COM

L'équilibre est atteint lorsqu' il y a égalité des potentiels chimiques
Le μ_A est le même de part est d'autre de la paroi.



$$\mu_A^{\circ}(l,P) = \mu_A(l,P+\pi,X_B)$$

$$\mu_A^{\circ}(l,P) = \mu_A^{\circ}(l,P+\pi) + RTLnX_A$$

$$\mu_A^{\circ}(l,P+\pi) = \mu_A^{\circ}(l,P) + \int_P^{P+\pi} V_A dP$$

$$\mu_A^{\circ}(l,P) = \mu_A(l,P+\pi,X_B) \qquad 1$$

$$\mu_A^{\circ}(l,P) = \mu_A^{\circ}(l,P+\pi) + RTLnX_A \qquad 2$$

$$\mu_A^{\circ}(l,P+\pi) = \mu_A^{\circ}(l,P) + \int_P^{P+\pi} V_A dP \qquad 3$$

$$\overset{1}{\mu_A}(l,P+\pi,X_A) = \mu_A^{\circ}(l,P) \overset{3}{+} \int_P^{P+\pi} V_A dP + RTLnX_A = \mu_A^{\circ}(l,P)$$

$$\int_P^{P+\pi} V_A dP = -RTLnX_A \qquad V_A estCste$$

$$-RTLnX_A = V_A\left[P+\pi-P\right]$$

$$-RTLnX_A = -RTLn(1-X_B) = RTX_B = \pi V_A$$

$$\pi = \frac{RT}{V_A} X_B$$

WWW.FALIB24.COM

$$\pi = \frac{RT}{V_A} X_B = \frac{RT}{V_A} \frac{n_B}{n_A} \qquad \pi V_A n_A = RTn_B$$

$$\pi V = RTn_B$$

Pour les solutions réelles

$$\mu_A^{\circ}(l,P) = \mu_A^{\circ}(l,P+\pi) + RTLna_A$$

$$-RTLna_A = V_A[P+\pi-P]$$

$$\pi = -\frac{RT}{V_A} Lna_A$$

L'osmose est une propriété colligative

- Ne dépend que de la quantité de soluté(X_B), mais pas de sa nature.

Dessalement de l'eau de mer : Approche thermodynamique

Considération théoriques des eaux marines

* Eau marine ⟹ solution aqueuse électrolytique

Solvant – Soluté ⟹ Eau – Electrolytes.

Séparation

Engendre le transfert de matière d'une phase à l'autre, dépendant de la contrainte ayant pour but d'accélérer le processus de séparation.

Cette contrainte imposée à la solution aqueuse marine provoque un

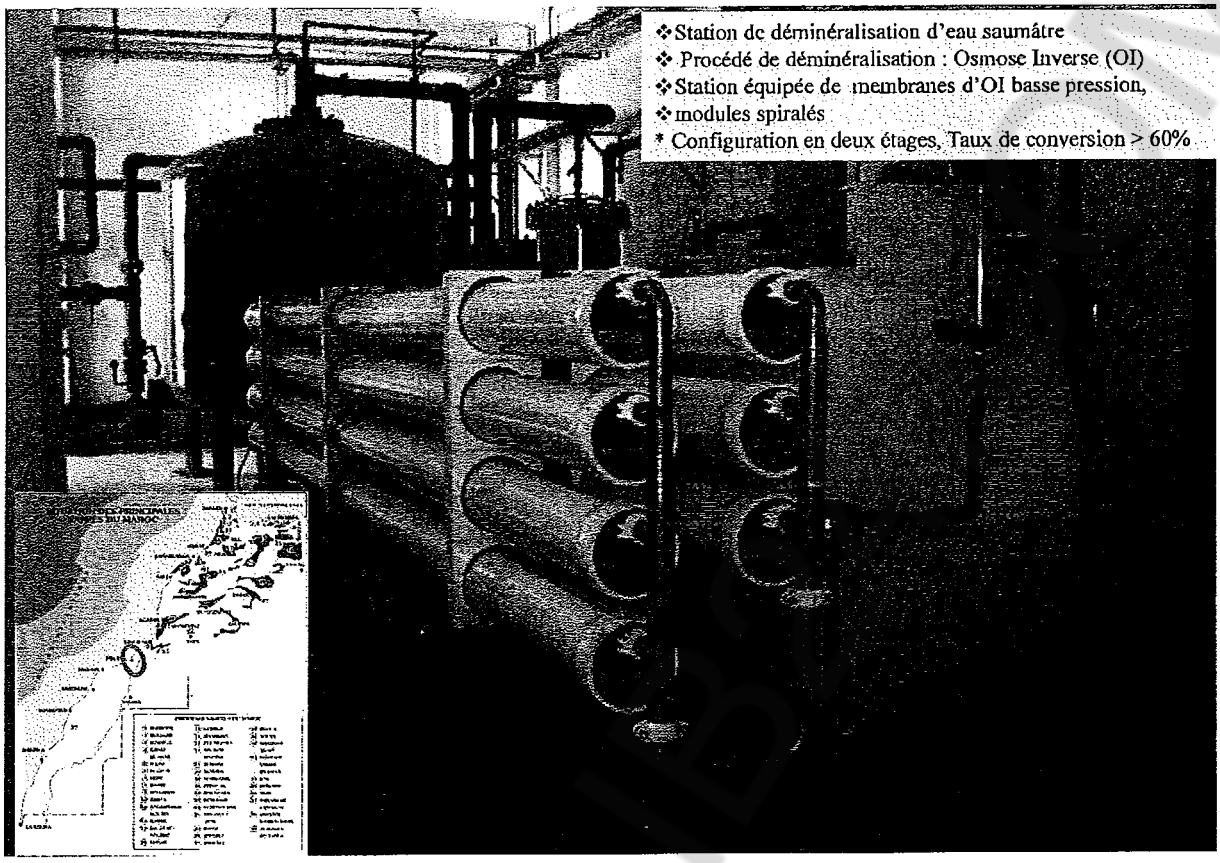
Un gradient de potentiel chimique, $\Delta \mu_i$

* Variation de la Température

* Variation de la Pression, (ΔP)

WWW.TALIB24.COM

Usine de dessalement



- Station de déminéralisation d'eau saumâtre
- Procédé de déminéralisation : Osmose Inverse (OI)
- Station équipée de membranes d'OI basse pression,
- modules spiralés
- Configuration en deux étages, Taux de conversion > 60%

WWW.TALIB.COM