

Table des matières

1	Enthalpie libre et potentiel chimique	3
1.1	Grandeurs molaires et grandeurs molaires partielles	3
1.2	Fonctions d'état	5
1.2.1	Énergie interne	5
1.2.2	L'enthalpie	6
1.2.3	L'entropie	9
1.2.4	L'enthalpie libre	9
1.2.5	Transformation réversible	10
1.2.6	Cas du mélange	12
1.3	Potentiel chimique	13
1.3.1	Corps pur	13
1.3.2	Potentiel chimique dans un mélange	14
1.3.3	Gaz parfait pur	14
1.3.4	Mélange de gaz parfaits	15
1.3.5	Phases condensées	18
1.3.6	Conclusion	18
1.4	Changements d'état d'un corps pur	19
1.4.1	Définitions	19
1.4.2	Chaleur de changement d'état	20
1.4.3	Entropie de changement d'état	22
1.4.4	Diagrammes de changement d'état	23
1.4.5	Équilibre entre deux phases	26
2	Grandeurs standard de réaction	27
2.1	Définitions	27
2.2	Enthalpie standard de réaction	29
2.2.1	Définitions	29
2.2.2	Cas des mélanges idéaux	30
2.2.3	Transformations isobares	31
2.3	Loi de Hess	33
2.4	Grandeurs standard de formation	35
2.5	Influence de la température	37
2.5.1	Loi de Kirchhoff pour $\Delta_r H^0$	37
2.5.2	Loi de Kirchhoff pour $\Delta_r G^0$	38
2.5.3	Loi de Kirchhoff pour $\Delta_r S^0$	39
2.5.4	Relation de Gibbs-Helmholtz	40
2.5.5	Approximation d'Ellingham	40
2.6	Changement d'état	40
2.7	Énergie interne standard de réaction	42
2.7.1	Enthalpie et énergie interne standard	42
2.7.2	Transformations isochores	44

3	Évolution et équilibre d'un système	46
3.1	Évolution d'un système chimique	46
3.1.1	Affinité chimique	46
3.1.2	Équilibres chimiques	48
3.1.3	Relation de Van't Hoff	49
3.1.4	Cas de plusieurs réactions	49
3.2	Déplacement des équilibres	51
3.2.1	Influence de la température	51
3.2.2	Influence de la pression	52
3.2.3	Modification de la composition	54
4	Équilibres binaires liquide-vapeur	55
4.1	Paramètres du système	55
4.2	Diagrammes binaires isothermes	57
4.2.1	Présentation	57
4.2.2	Théorème des moments	59
4.3	Diagrammes binaires isobares	60
4.3.1	Présentation du diagramme	60
4.3.2	Équation des courbes	61
4.3.3	Liquide et vapeur saturés	62
4.3.4	Azéotropisme	63
4.4	La distillation	66
4.4.1	Distillation simple	66
4.4.2	Distillation fractionnée	68
4.5	Liquides à miscibilité nulle	71
4.5.1	Théorème des moments	73
4.5.2	Équation des courbes	74
4.5.3	Entraînement à la vapeur	75
	Formulaire	78

Thermodynamique chimique

1 Enthalpie libre et potentiel chimique

1.1 Grandeurs molaires et grandeurs molaires partielles

Définition 1. Une grandeur $\psi(n_1, \dots, n_N)$, qui dépend des quantités de matière n_j d'un système (\mathcal{S}), est **extensive** si le système obtenu par réunion de λ systèmes (\mathcal{S}) affecte à cette grandeur la valeur $\lambda \times \psi(n_1, \dots, n_N)$:

$$\psi(\lambda n_1, \dots, \lambda n_N) = \lambda \psi(n_1, \dots, n_N) \quad (1)$$

Parmi les grandeurs extensives, on peut citer : la masse, l'énergie interne, le volume,...

D'autres grandeurs, appelées **intensives**, ne vérifient pas cette propriété ; citons l'exemple de la température, de la concentration,...

Considérons un système comportant n_i mol d'un corps pur X_i et étudions une grandeur thermodynamique extensive $\psi^*(T, P, n_i)$ qui ne dépend que de la température T , de la pression P et de la quantité de matière n_i .

Définition 2. On appelle **grandeur molaire** $\psi_{mi}^*(T, P)$, associée à $\psi^*(T, P, n_i)$, le rapport :

$$\psi_{mi}^*(T, P) \triangleq \frac{1}{n_i} \psi^*(T, P, n_i) \Rightarrow \psi^*(T, P, n_i) \triangleq n_i \times \psi_{mi}^*(T, P)$$

Remarque : Les grandeurs thermodynamiques extensives relatives à un corps pur seront repérées, dans ce cours, par un astérisque ; par exemple, $V_{H_2O}^*$ désignera le volume d'un système ne contenant que de l'eau, tandis que V_{H_2O} pourra représenter le volume d'un système dont l'eau est le solvant.

Définition 3. La **grandeur molaire partielle** $\psi_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N)$ associée à l'espèce X_i contenue dans un mélange de n_1 mol de X_1, \dots , de n_N mol de X_N , est définie par :

$$\psi_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) \hat{=} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Remarque : En général, on ne pourra pas confondre grandeur molaire ψ_{mi}^* et grandeur molaire ψ_{mi} :

$$\psi_{mi}^* \neq \psi_{mi}$$

ne serait-ce qu'à cause de l'indépendance de ψ_{mi}^* à l'égard des quantités de matière.

Le théorème d'Euler¹ permet de montrer que si ψ est une grandeur extensive :

¹ Soit $\psi(T, P, n_1, \dots, n_N)$ une grandeur thermodynamique extensive vérifiant la relation (1) :

$$\psi(T, P, u_1, \dots, u_N) = \lambda \times \psi(T, P, \dots, n_N) \text{ où } u_i = \lambda n_i \quad (2)$$

On pourra poser, désormais :

$$\psi_u \hat{=} \psi(T, P, \dots, u_N) \text{ et } \psi_n \hat{=} \psi(T, P, \dots, n_N)$$

de manière à remarquer que :

$$\left(\frac{\partial \psi_u}{\partial u_i} \right)_{T, P, u_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial (\lambda \psi_n)}{\partial (\lambda n_i)} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Une variation de ψ consécutive à une variation de λ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} d\psi &= d\psi_u = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \psi_u}{\partial u_i} \right)_{T, P, u_{j \neq i}} du_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} d(\lambda n_i) \\ &= d\lambda \times \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} n_i \text{ car } d(\lambda n_i) = n_i d\lambda \end{aligned}$$

Or, la relation (2) conduit aussi à :

$$\begin{aligned} \psi_u = \lambda \psi_n &\Rightarrow d\psi_u = d\lambda \times \psi_n \\ &\Rightarrow d\lambda \times \psi_n = d\lambda \times \sum_{i=1}^N \psi_{mi} \times n_i \text{ avec } \psi_{mi} \hat{=} \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \\ &\Rightarrow \psi(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \times \psi_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) \end{aligned}$$

Par exemple, considérons une fonction $f(x, y) = 2x + 3y$, multilinéaire d'ordre 1 :

$$f(\lambda x, \lambda y) = 2\lambda x + 3\lambda y = \lambda \times f(x, y)$$

En notant :

$$f_x \hat{=} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = 2 \text{ et } f_y \hat{=} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = 3$$

on remarque immédiatement que :

$$f(x, y) = x f_x + y f_y$$

$$\psi(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \times \psi_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N)$$

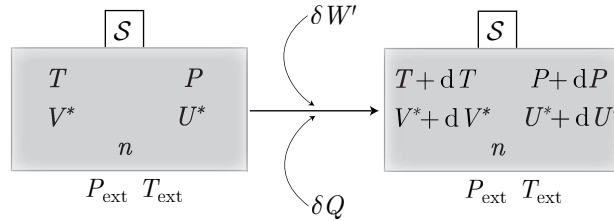
Définition 4. Soit un mélange contenant n_1 mol d'une espèce X_i, \dots, n_N mol de X_N , dont la quantité totale de matière vaut n . La **fraction molaire** x_i associée à X_i est donnée par :

$$x_i \hat{=} \frac{n_i}{n} / n = \sum_{i=1}^N n_i$$

1.2 Fonctions d'état

1.2.1 Énergie interne

Considérons un système (S) caractérisé par sa température T , son volume V^* , sa pression P et la quantité de matière n de corps pur X_i . Au cours d'une transformation élémentaire, les paramètres d'état varient des quantités dT , dV^* , dP , si l'on considère (S) **fermé** (pas d'échange de matière avec l'extérieur).



Au cours de cette transformation :

- l'énergie cinétique de (S) peut varier d'une quantité $d\mathcal{E}_c^*$;
- (S) reçoit, des forces de pression, un travail : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV^*$ où P_{ext} désigne la pression qui règne à l'extérieur de (S) ;
- (S) peut recevoir également un travail $\delta W'$ autre que celui des forces de pression (par exemple des forces électriques dans le cas d'une pile) ;
- (S) reçoit la quantité de chaleur δQ .

La variation de l'énergie interne de (S) est alors décrite par le **premier principe de la thermodynamique** :

$$dU^* + d\mathcal{E}_c^* = \delta Q - P_{\text{ext}} dV^* + \delta W'$$

qui se simplifie, si l'énergie cinétique \mathcal{E}_c^* est maintenue constante :

$$dU^* = \delta Q - P_{\text{ext}} dV^* + \delta W' \quad (3)$$

Définition 5. La transformation est **réversible** si le système est en permanence en équilibre avec l'extérieur. Cet équilibre impose :

- l'égalité des températures T et T_{ext} (équilibre thermique) ;
- l'égalité des pressions : $P_{\text{ext}} = P$ (équilibre mécanique) ;
- l'absence d'échange de matière avec l'extérieur : $dn = 0$.

Considérons une transformation **isochore** (le volume V^* est maintenu constant), en l'absence de travail $\delta W'$; la relation (3) montre que la chaleur Q_V reçue par (S) s'identifie à sa variation d'énergie interne :

$$\delta Q_V = dU^* \Rightarrow Q_V = \Delta U^*$$

Définition 6. La **capacité thermique à volume constant** C_V^* de (S) est définie par :

$$C_V^* \triangleq \left(\frac{\partial U^*}{\partial T} \right)_{V^*} \quad (4)$$

Puisque U^* est une grandeur extensive : $U^* = n_i \times U_{mi}^*$, on peut définir la **capacité thermique molaire à volume constant** C_{Vmi}^* par :

$$C_V^* = n_i \times C_{Vmi}^* / C_{Vmi}^* = \left(\frac{\partial U_{mi}^*}{\partial T} \right)_{V^*}$$

Deux cas peuvent être distingués :

- Puisque l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température (première loi de Joule), la relation (4) devient :

$$C_V^* = \frac{dU^*}{dT} \Rightarrow dU^* = n_i C_{Vmi}^* dT \text{ pour un gaz parfait.}$$

- L'énergie interne d'une phase condensée dépend a priori de T et de V^* :

$$\begin{aligned} U^* = U^*(T, V^*) &\Rightarrow dU^* = \left(\frac{\partial U^*}{\partial T} \right)_{V^*} dT + \left(\frac{\partial U^*}{\partial V^*} \right)_T dV^* \\ &\Rightarrow dU^* \simeq C_V^* dT \end{aligned}$$

car $dV^* \simeq 0$ pour une phase condensée.

1.2.2 L'enthalpie

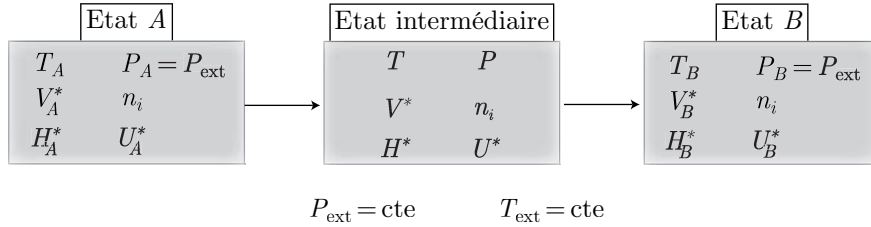
Définition 7. L'**enthalpie** H^* d'un système (S) composé d'un corps pur est définie à partir de son énergie interne, de sa pression P et de son volume V^* :

$$H^* \triangleq U^* + PV^*$$

Remarque : D'une manière générale, la pression P qui règne dans (S) est différente de celle (P_{ext}) exercée par l'extérieur ; seule la pression P intervient dans la définition de H^* , qui acquiert de fait le statut de fonction d'état.

Considérons un système pur (S) , qui évolue d'un état $A(T_A, P_A, V_A^*, n_i, U_A^*, H_A^*, \dots)$ vers un état $B(T_B, P_B, V_B^*, n_i, U_B^*, H_B^*, \dots)$, dans un milieu extérieur de température T_{ext} et de pression P_{ext} supposées constantes.

Définition 8. Une transformation est **monobare** si $P_A = P_{\text{ext}}, P_B = P_{\text{ext}}$; les valeurs de P en A et en B ne préjugent rien de la valeur de la pression P dans (S) dans les états intermédiaires entre A et B .



Au cours d'une transformation monobare, la variation d'énergie interne est donnée par la relation (3) :

$$dU^* = \delta Q - P_{\text{ext}} dV^* + \delta W' \Rightarrow \Delta U^* \triangleq U_B^* - U_A^* = Q - P_{\text{ext}} \Delta V^* + W'$$

où $\Delta V^* = V_B^* - V_A^*$. De fait, la variation de l'enthalpie vaut :

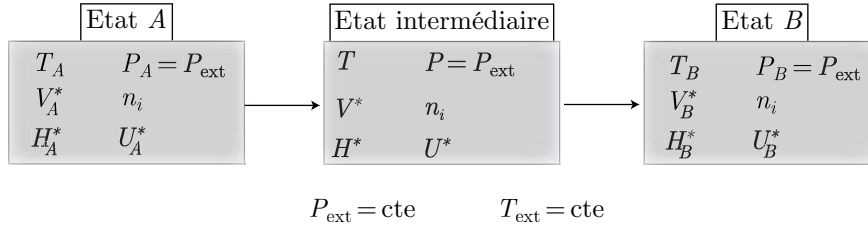
$$\begin{aligned} \Delta H^* &\triangleq H_B^* - H_A^* = (U_B^* + P_B V_B^*) - (U_A^* + P_A V_A^*) \\ &= \Delta U^* + P_{\text{ext}} V_B^* - P_{\text{ext}} V_A^* = \Delta U^* + P_{\text{ext}} \Delta V^* \\ &\Rightarrow \Delta H^* = Q_{\text{monobare}} + W' \end{aligned}$$

Par conséquent, en l'absence de travail W' :

la chaleur reçue par un système au cours d'une transformation monobare s'identifie à sa variation d'enthalpie :

$$Q_{\text{monobare}} = \Delta H^*$$

Définition 9. La transformation d'un système est **isobare** si la pression P du système reste en permanence égale à pression $P_{\text{ext}} = \text{cte}$ qui règne à l'extérieur du système.



Au cours d'une transformation isobare, l'énergie interne de (S) varie conformément à la loi (3) :

$$dU^* = \delta Q_P - P_{\text{ext}} dV^* + \delta W'$$

où δQ_P représente la quantité de chaleur reçue par (S) lors de la transformation isobare. Par conséquent, l'enthalpie varie de la quantité :

$$\begin{aligned} dH^* &= dU^* + d(PV^*) = \delta Q_P - P_{\text{ext}} dV^* + \delta W' + P_{\text{ext}} dV^* \text{ car } P = P_{\text{ext}} = \text{cte} \\ \Rightarrow dH^* &= \delta Q_P + \delta W' \Rightarrow \Delta H^* = Q_P + W' \end{aligned}$$

ce qui signifie également qu'en l'absence de travail W' :

la chaleur δQ_P reçue par un système (S) sert intégralement à la variation de son enthalpie :

$$dH^* = \delta Q_P \Rightarrow Q_P = \Delta H^*$$

Définition 10. La **capacité thermique à pression constante** est définie, pour un corps pur, par la dérivée :

$$C_p^* \hat{=} \left(\frac{\partial H^*}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

Remarque : Puisque H^* est une fonction extensive :

$$H^*(T, P, n_i) = n_i H_{mi}^*(T, P) = n_i H_{mi}^*$$

Dans le cas d'un gaz parfait, la **deuxième loi de Joule** stipule que H^* ne dépend que de sa température ; la définition (5) devient ainsi :

$$dH^* = n_i C_{P_{mi}}^* dT \text{ pour un gaz parfait.}$$

On admettra ici que :

$$dH^* \simeq n_i C_{P_{mi}}^* dT \text{ pour une phase condensée.}$$

1.2.3 L'entropie

Définition 11. L'entropie S^* d'un corps pur, à la température T , qui reçoit la quantité de chaleur $\delta Q_{\text{rév}}$ de manière réversible, varie de la quantité :

$$dS^* \triangleq \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

Si le système reçoit une quantité de chaleur δQ de manière quelconque (réversible ou non), l'**inégalité de Clausius** stipule que :

$$dS^* \geq \frac{\delta Q}{T}$$

l'égalité n'étant atteinte que lorsque la transformation est réversible. On peut alors postuler pour l'existence d'un terme $\delta S_i \geq 0$ d'irréversibilité qui permet de poser² :

$$dS^* = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i \text{ où } \delta S_i \geq 0 \quad (6)$$

1.2.4 L'enthalpie libre

Définition 12. Un corps d'enthalpie H^* , de température T et d'entropie S^* , possède une **enthalpie libre** (ou **énergie de Gibbs**) :

$$G^* \triangleq H^* - TS^*$$

Au cours d'une transformation pour laquelle la pression P du système (S) demeure en permanence égale à la pression extérieure (P_{ext}), l'enthalpie libre de (S) varie de la quantité³ :

$$dG^* = -T \delta S_i + \delta W' + V^* dP - S^* dT \text{ (si } P = P_{\text{ext}} \text{)} \quad (7)$$

²Si T_{ext} désigne la température de l'extérieur, au contact duquel se trouve le système (S), on définit l'**entropie d'échange** par le rapport :

$$\delta S_e \triangleq \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

Il s'ensuit que :

$$dS^* = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta Q \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ext}}} \right) + \delta S_i = \delta S_e + \delta S_{cr}$$

où $\delta S_{cr} \triangleq \delta Q \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ext}}} \right) + \delta S_i$ représente l'**entropie créée** dans (S). Ainsi présentée, la relation :

$$dS^* = \delta S_e + \delta S_{cr}$$

constitue un bilan entropique : la variation d'entropie S^* d'un système provient de l'entropie S_e qu'il échange et de l'entropie S_{cr} créée dans (S).

On remarquera également qu'au cours d'une transformation réversible, $T = T_{\text{ext}}$ (équilibre thermique) et $\delta S_i = 0$ conduisent à : $dS^* = \delta S_e$.

³Dans le cas où $P = P_{\text{ext}}$, l'énergie interne de (S) varie de la quantité :

$$dU^* = \delta Q - P_{\text{ext}} dV + \delta W' = \delta Q - P dV + \delta W'$$

Au cours d'une transformation isobare ($dP = 0$ avec $P = P_{\text{ext}}$) et isotherme ($dT = 0$), $-dG^*$ représente le travail maximum que le système peut recevoir fournir autrement que par les forces de pression :

$$W'_{\text{fourni}} \leq -dG^*$$

Lors d'une transformation isobare ($P = P_{\text{ext}} = \text{cte}$), isotherme ($T = \text{cte}$) et en l'absence de travail W' , l'enthalpie libre varie spontanément de manière à diminuer car, d'après la relation (7) :

$$dG^* = -T \delta S_i \leq 0$$

ce qui signifie encore que :

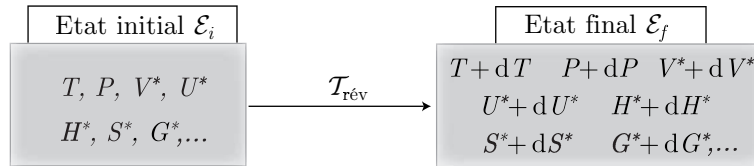
l'évolution isotherme et isobare d'un système se fait spontanément vers le minimum d'enthalpie libre du système.

Cette évolution spontanée conduit à affirmer que⁴

tout état d'équilibre d'un système (S) correspond à un minimum local de l'enthalpie libre.

1.2.5 Transformation réversible

Soit $\mathcal{T}_{\text{rév}}$ une transformation réversible susceptible d'entraîner une variation élémentaire $d\psi^*$ de chacune des fonctions d'état ψ^* (ou des paramètres d'état) :



ce qui entraîne une variation d'enthalpie :

$$dH^* = dU^* + d(pV^*) = (\delta Q - P dV^* + \delta W') + (P dV^* + V^* dP) = \delta Q + V^* dP + \delta W'$$

où la loi (6) conduit à :

$$\delta Q = T dS^* - T \delta S_i \Rightarrow dH^* = T dS^* - T \delta S_i + V^* dP + \delta W'$$

Par conséquent, l'enthalpie libre de (S) varie de la quantité :

$$\begin{aligned} dG^* &= dH^* - d(TS^*) = (T dS^* - T \delta S_i + V^* dP + \delta W') - (T dS^* + S^* dT) \\ \Rightarrow dG^* &= \delta W' + V^* dP - S^* dT - T \delta S_i \end{aligned}$$

⁴Considérons l'état (m) d'un système (S), qui correspond à un minimum G_m^* de l'enthalpie libre G^* . Tout autre état (A), voisin de m , est donc associé à une enthalpie libre G_A^* supérieure à G_m^* . Par conséquent, (S) ne peut réaliser la transformation isotherme et isobare (m) \rightarrow (A) qui entraînerait une augmentation de G^* :

$$\Delta G_{m \rightarrow A}^* = G_A^* - G_m^* > 0$$

Ce faisant l'état (m), qui correspond à un minimum local de G^* , est un état d'équilibre.

Considérons maintenant un système (S) occupant un état (A) voisin de l'état (m). Si (m) est un état d'équilibre, la transformation spontanée (isotherme et isobare) (A) \rightarrow (m) montre que $G_m^* < G_A^*$ pour tout état (A), c'est-à-dire que G_m^* correspond à un minimum de G^* .

Si, de surcroît, cette transformation s'effectue en l'absence de force autre que celle de pression, les variations des fonctions d'état sont données par ⁵ :

$$\begin{cases} dU^* = T dS^* - P dV^* \\ dH^* = T dS^* + V^* dP \\ dG^* = V^* dP - S^* dT \end{cases} \quad (8)$$

Ces relations montrent que :

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U^*}{\partial S^*} \right)_{V^*} & \text{et} & \quad P = - \left(\frac{\partial U^*}{\partial V^*} \right)_{S^*} \\ T &= \left(\frac{\partial H^*}{\partial S^*} \right)_P & \text{et} & \quad V^* = \left(\frac{\partial H^*}{\partial P} \right)_{S^*} \\ S^* &= - \left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_P & \text{et} & \quad V^* = \left(\frac{\partial G^*}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (9)$$

Remarque : Si la transformation qui permet de passer du même état initial \mathcal{E}_i au même état final \mathcal{E}_f n'est pas réversible, les relations (8) et (9) restent valables car U^* , H^* , S^* , G^* sont des fonctions d'état dont la variation ne dépend pas de la nature de la transformation ; seules les valeurs finales et initiales de T , P et V^* déterminent celles des fonctions d'état.

De la dernière relation (9) se déduit aisément une méthode de calcul de $G^*(T, P, n_i)$, connaissant $G^*(T_0, P, n_i)$ à une température T_0 différente de T . Pour cela, considérons, une transformation isobare ($P = \text{cte}$), à composition constante ($n_i = \text{cte}$) au cours de laquelle la température varie de dT ; l'enthalpie libre varie alors de la quan-

⁵ Si la transformation $\mathcal{T}_{\text{rév}}$ est réversible :

$$\delta Q = \delta Q_{\text{rév}} = T dS^* \text{ et } P_{\text{ext}} = P$$

et si $\delta W' = 0$, la relation (3) devient :

$$dU^* = T dS^* - P dV^*$$

Ainsi, la variation d'enthalpie devient :

$$\begin{aligned} dH^* &= dU^* + d(PV^*) = (T dS^* - P dV^*) + (P dV^* + V^* dP) \\ \Rightarrow dH^* &= T dS^* + V^* dP \end{aligned}$$

tandis que la définition de l'enthalpie libre entraîne que :

$$\begin{aligned} dG^* &= dH^* - d(TS^*) = (T dS^* + V^* dP) - (T dS^* + S^* dT) \\ \Rightarrow dG^* &= V^* dP - S^* dT \end{aligned}$$

tité :

$$\begin{aligned}
 dG^* &= \left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G^*}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP = \left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT = -S^*(T, P, n_i) dT \\
 \Rightarrow \int_{G^*(T_0, P, n_i)}^{G^*(T, P, n_i)} dG^* &= - \int_{T_0}^T S^*(T, P, n_i) dT \\
 \Rightarrow G^*(T, P, n_i) &= G^*(T_0, P, n_i) - \int_{T_0}^T S^*(T, P, n_i) dT
 \end{aligned}$$

De même, la **relation de Gibbs-Helmholtz**⁶ :

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

donne la variation de $\frac{G^*}{T}$:

$$d \left(\frac{G^*}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G^*}{T} \right)_{P, n_i} dT + \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{G^*}{T} \right)_{T, n_i} dP = -H^*(T, P, n_i) \frac{dT}{T^2}$$

Notamment, en notant $G_0^* \triangleq G^*(T_0, P, n_i)$, il vient :

$$\begin{aligned}
 \int_{G_0^*/T_0}^{G^*/T} d \left(\frac{G^*}{T} \right) &= - \int_{T_0}^T H^*(T, P, n_i) \frac{dT}{T^2} \\
 \Rightarrow \frac{G^*(T, P, n_i)}{T} &= \frac{G_0^*}{T_0} - \int_{T_0}^T H^*(T, P, n_i) \frac{dT}{T^2}
 \end{aligned}$$

1.2.6 Cas du mélange

Si le système (\mathcal{S}) est composé de n_1 mol de l'espèce X_1 , n_2 mol de l'espèce X_2, \dots, n_N mol de l'espèce X_N , de nombreuses relations évoquées précédemment demeurent encore valables, à condition que la composition de (\mathcal{S}) demeure constante ($\forall i \in \{1, \dots, N\}, n_i = \text{cte}$). C'est ainsi que les fonctions d'état :

$$\begin{aligned}
 U &= U(T, P, n_1, \dots, n_N) & H &= H(T, P, n_1, \dots, n_N) \\
 G &= G(T, P, n_1, \dots, n_N) & S &= S(T, P, n_1, \dots, n_N)
 \end{aligned}$$

⁶La cinquième relation du système (9) indique que, dans la définition de G^* , il est possible de remplacer S^* par : $-\left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_P$:

$$\begin{aligned}
 G^* &\triangleq H^* - TS^* = H^* + T \left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_P \Rightarrow G^* - T \left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_P = H^* \\
 &= -\frac{1}{T^2} \times G^* + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_P = -\frac{H^*}{T^2}
 \end{aligned}$$

d'où découle la relation de Gibbs-Helmholtz :

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

vérifient :

$$\begin{aligned}
 & dU = \delta Q - P_{\text{ext}} dV + \delta W' & \Delta U = Q_V (\mathcal{T} \text{ isochore}) \\
 & H \triangleq U + PV & \Delta H = Q_{\text{monobare}} & \Delta H = Q_P (\mathcal{T} \text{ isobare}) \\
 & dS \triangleq \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} & dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i & dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{cr} \\
 & G \triangleq H - TS & dG = -T \delta S_i + \delta W' + V dP - S dT \text{ si } P = P_{\text{ext}} \\
 & dU = T dS - P dV & dH = T dS + V dP & dG = V dP - S dT \\
 & T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} & P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} & T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, n_i} \\
 & V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, n_i} & S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} & V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} \quad (10)
 \end{aligned}$$

1.3 Potentiel chimique

1.3.1 Corps pur

Définition 13. Le potentiel chimique μ_i^* d'un corps pur X_i est son enthalpie libre molaire :

$$\mu_i^*(T, P) \triangleq G_{mi}^*(T, P)$$

Cette définition permet de calculer l'enthalpie libre d'un système composé de n_i mol de corps pur :

$$G^*(T, P, n_i) = n_i \times \mu_i^*(T, P)$$

Le potentiel chimique $\mu_i^*(T, P)$ est une fonction de T et P dont on peut évaluer ⁷ les dérivées :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_P = -S_{mi}^* \text{ et } \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T = V_{mi}^* \quad (11)$$

⁷L'enthalpie libre de n_i moles d'un corps pur varie de la quantité :

$$dG^* = V^* dP - S^* dT \text{ si } n_i = \text{cte}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \left\{ \begin{array}{l} G^* = n_i G_{mi}^* = n_i \mu_i^* \\ V^* = n_i V_{mi}^* \\ S^* = n_i S_{mi}^* \end{array} \right. & \Rightarrow n_i d\mu_i^* = n_i V_{mi}^* dP - n_i S_{mi}^* dT \\
 & \Rightarrow d\mu_i^* = V_{mi}^* dP - S_{mi}^* dT = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_P dT \\
 & \Rightarrow V_{mi}^* = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T \text{ et } -S_{mi}^* = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_P
 \end{aligned}$$

1.3.2 Potentiel chimique dans un mélange

Définition 14. Le potentiel chimique $\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_N)$ d'une espèce X_i dans un mélange est son enthalpie libre molaire partielle :

$$\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_N) \triangleq \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Soit (S) un système composé de n_1 mol de l'espèce X_1 , n_2 mol de X_2, \dots, n_N mol de X_N . L'enthalpie libre de (S) peut dépendre a priori de T , P et de la composition du milieu :

$$G = G(T, P, n_1, \dots, n_N)$$

et sa différentielle s'écrit⁸ :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (12)$$

L'application du théorème de Schwartz à cette différentielle fournit directement la dépendance de μ_i avec T et P :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S_i \text{ et } \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_{mi} \quad (13)$$

1.3.3 Gaz parfait pur

Définition 15. On appelle **pression standard** la pression :

$$P^0 \triangleq 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

⁸Étant donné que $G = G(T, P, n_1, \dots, n_N)$, sa différentielle vaut :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

où les relations (10) fournissent :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V$$

tandis que :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \triangleq \mu_i \Rightarrow dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

Le potentiel chimique d'un gaz parfait X_i pur, soumis à une pression P , vaut⁹ :

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

où :

$$\mu_i^0(T) \hat{=} \mu_i^*(T, P^0)$$

désigne le **potentiel chimique standard** du gaz parfait.

Définition 16. L'état standard de référence d'un gaz parfait est ce même gaz parfait pris pur, sous la pression standard P^0 ; son potentiel chimique $\mu_i^*(T, P^0)$ est alors le potentiel chimique standard du gaz parfait, noté $\mu_i^0(T)$.

1.3.4 Mélange de gaz parfaits

Soit un système (\mathcal{S}) homogène, composé d'un mélange de n_1 mol d'un gaz parfait X_1, \dots , de n_N mol d'un gaz parfait X_N .

Définition 17. La pression partielle P_i d'un gaz parfait X_i désigne la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans le volume de (\mathcal{S}).

⁹Considérons n_i moles d'un gaz parfait pur X_i , sous une pression P , qui subit une transformation isotherme ($T = \text{cte}$) au cours de laquelle une variation de pression dP entraîne une variation concomitante du potentiel chimique de X_i :

$$d\mu_i^* = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T dP$$

où la loi (11) indique que :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T = V_{mi}^* \Rightarrow d\mu_i^* = V_{mi}^* dP$$

Or, le volume du gaz parfait suit l'équation d'état :

$$\begin{aligned} PV^* &= n_i RT \Rightarrow V_{mi}^* \hat{=} \frac{V^*}{n_i} = \frac{RT}{P} \\ &\Rightarrow d\mu_i^* = RT \frac{dP}{P} \\ &\Rightarrow \int_{\mu_i^*(T, P^0)}^{\mu_i^*(T, P)} d\mu_i^* = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} \\ &\Rightarrow \mu_i^*(T, P) = \mu_i^*(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \end{aligned}$$

où le potentiel chimique standard est défini par :

$$\mu_i^0(T) \hat{=} \mu_i^*(T, P^0) \Rightarrow \mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Si V désigne le volume de (S) , l'équation d'état des parfaits relie la pression de (S) à la quantité totale n de matière gazeuse et à la température T de (S) :

$$PV = nRT \text{ où } n \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i$$

tandis que la définition de P_i s'exprime mathématiquement par :

$$P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{n} P = x_i P$$

où $x_i \hat{=} \frac{n_i}{n}$ définit la **fraction molaire** de l'espèce X_i dans le mélange (S) .

Définition 18. Dans un mélange comportant n_1 mol de X_1, \dots, n_N mol de X_N , la fraction molaire x_i de chaque espèce i est définie par :

$$x_i \hat{=} \frac{n_i}{n} / n = \sum_{k=1}^N n_k$$

tandis que la **fraction massique** w_i de X_i est définie à partir des masses m_k de chaque espèce X_k du mélange :

$$w_i \hat{=} \frac{m_i}{m} / m = \sum_{k=1}^N m_k$$

Soit P_i la pression partielle de l'espèce gazeuse X_i contenue dans un mélange de gaz parfaits. Son potentiel chimique vaut¹⁰ :

$$\mu_i(T, P_1, \dots, P_N, n_1, \dots, n_N) = \mu_i(T, P_1, \dots, P_i = P^0, n_1, \dots, n_N) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$$

¹⁰Puisque, dans un mélange de gaz parfaits :

$$P_i \hat{=} \frac{n_i}{n} P \Rightarrow \sum_{i=1}^N P_i = P \Rightarrow dP = \sum_{i=1}^N dP_i$$

la relation (12) montre que :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = -S dT + \sum_{k=1}^N V dP_k + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

L'application du théorème de Schwartz conduit alors à :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P_k} \right)_{T, P_j \neq i, n_k} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P_k, n_j \neq i}$$

Or, l'équation d'état des gaz parfaits révèle que :

$$\begin{aligned} V = n_i \frac{RT}{P_i} &\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P_k, n_j \neq i} = \frac{RT}{P_i} \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P_k} \right)_{T, P_j \neq i, n_k} = \frac{RT}{P_i} \end{aligned}$$

Dans un **mélange idéal de gaz parfaits**, le coefficient $\mu_i(T, P_1, \dots, P_i = P^0, n_1, \dots, n_N)$ s'identifie¹¹ au potentiel chimique standard $\mu_i^0(T)$ de l'espèce gazeuse X_i auquel cas il reste :

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) \quad (14)$$

En maintenant la température T constante, ainsi que la composition ($n_k = \text{cte} \forall k \in \{1, \dots, N\}$), le potentiel chimique $\mu_i(T, P_1, \dots, P_N, n_1, \dots, n_N)$ varie de la quantité :

$$d\mu_i = \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P_k} \right)_{T, n_j, P_j \neq P_k} dP_k$$

Notamment, lorsque seule la pression partielle P_i varie de dP_i :

$$\begin{aligned} d\mu_i &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} \right)_{T, P_j \neq i, n_k} dP_i \text{ pour } \begin{cases} T = \text{cte} \\ P_j = \text{cte pour } j \neq i \\ n_k = \text{cte} \forall k \in \{1, \dots, N\} \end{cases} \\ &= RT \frac{dP_i}{P_i} = d(RT \ln P_i) \end{aligned}$$

Ainsi, lorsque la pression partielle de l'espèce X_i varie de $P^0 = 1 \text{ bar}$ à P_i , son potentiel chimique prend la valeur :

$$\mu_i(T, P_1, \dots, P_N, n_k) = \mu_i(T, P_1, \dots, P_i = P^0, \dots, P_N, n_k) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$$

¹¹Un mélange idéal de gaz parfaits est défini comme un mélange de gaz sans interaction les uns sur les autres. Le **théorème de Gibbs** montre alors que l'entropie $S(T, P, n_1, \dots, n_N)$ d'un tel système (S) s'identifie à la somme des entropies $S^*(T, P_i, n_i)$ qu'aurait chaque gaz X_i s'il était seul dans le volume de (S), à la pression $P_i^* = P_i$ (P_i désignant la pression partielle de X_i dans (S) et P_i^* la pression de X_i seul) :

$$S(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N S^*(T, P_i, n_i)$$

Dans un mélange idéal de gaz parfait, l'enthalpie libre ($G \triangleq H - TS$) suit donc une loi similaire :

$$G(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N G^*(T, P_i, n_i)$$

où :

$$G^*(T, P_i, n_i) = n_i \mu_i^*(T, P_i^* = P_i)$$

Il s'ensuit que :

$$\begin{aligned} G(T, P_i, n_1, \dots, n_N) &= \sum_{i=1}^N n_i \mu_i^*(T, P_i^* = P_i) \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} &= \mu_i^*(T, P_i^* = P_i) \\ \Rightarrow \mu_i(T, P, n_1, \dots, n_N) &= \mu_i^*(T, P_i^* = P_i) \end{aligned}$$

Notamment, en choisissant $P_i = P^0$, cette identité devient :

$$\mu_i(T, P_1, \dots, P_i = P^0, \dots, P_N, n_k) = \mu_i^*(T, P^0) \triangleq \mu_i^0(T)$$

1.3.5 Phases condensées

L'expression (14), dans laquelle apparaît la fraction molaire $x_i \triangleq \frac{P_i}{P}$:

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) + RT \ln x_i \quad (15)$$

est à l'origine de la définition d'un **mélange idéal**¹² :

Définition 19. Un mélange idéal est composé d'espèces dont les potentiels chimiques se présentent sous la forme :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

Par exemple :

- le potentiel chimique d'une espèce X_i pure, en phase condensée (solide ou liquide) vaut :

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T)$$

- une espèce liquide, de fraction molaire x_i dans une phase liquide homogène, a pour potentiel chimique :

$$\mu_i(T, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$$

1.3.6 Conclusion

On retiendra que, d'une manière générale, le potentiel chimique d'une espèce se présente sous la forme :

$$\mu_i = \mu_{i \text{ réf}}^0 + RT \ln a_i$$

où l'**activité** a_i et le **potentiel chimique standard** $\mu_{i \text{ réf}}^0$ dépendent de la phase dans laquelle se trouve X_i .

¹²Dans le cas d'une phase condensée, la relation (15) s'écrit aussi :

$$\mu_i(T, P, x_i) = f(T, P) + RT \ln x_i$$

Or, l'identité (13) de la page 14 :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_{mi}$$

où $V_{mi} \simeq 0$ (le volume molaire partiel d'une phase condensée est faible) conduit à :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)_{T, n_i} \simeq 0 &\Rightarrow f = f(T) \Rightarrow \mu_i(T, x_i) = f(T) + RT \ln x_i \\ &\Rightarrow \mu_i^*(T) = f(T) \end{aligned}$$

Notamment, puisque $f(T)$ est indépendant de la pression :

$$\begin{aligned} f(T) &= \mu_i^*(T) \text{ à } P^0 \Rightarrow f(T) = \mu_i^0(T) \\ &\Rightarrow \mu_i(T, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i \end{aligned}$$

– Gaz parfait pur : $\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$

– Mélange idéal de gaz parfaits :

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

– Solvant, liquide pur ou solide pur (précipité par exemple) : $\mu_i(T) = \mu_i^0(T)$

– Mélange idéal de liquides :

$$\mu_i(T, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$$

– Soluté de concentration molaire volumique C_i :

$$\mu_i(T, C_i) = \mu_{i \text{ réf}}(T, C_0) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C_0} \right) \text{ où } C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

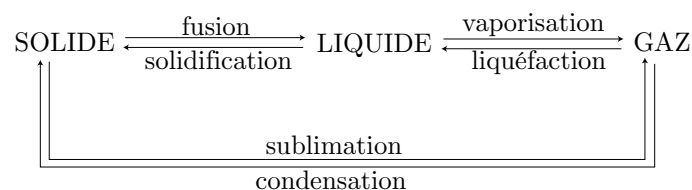
Définition 20. On appelle **état standard** de X_i l'état physique de X_i pur, à la température T et sous la pression standard P^0 .

En général, μ_i^0 désigne le potentiel chimique de l'état standard. Il convient toutefois de préciser l'état standard d'un soluté ; il s'agit de l'état de X_i à la température T , à la concentrations $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sous la pression standard P^0 et ayant le même comportement qu'en solution infiniment diluée (cet état n'est qu'hypothétique).

1.4 Changements d'état d'un corps pur

1.4.1 Définitions

Les changements de phase entre les états solide, liquide et gazeux portent des noms consignés dans le schéma ci-dessous :



Remarque : De la gauche vers la droite se trouvent les états physiques de moins en moins denses et aussi de moins en moins structurés (l'entropie molaire augmente de la gauche vers la droite).

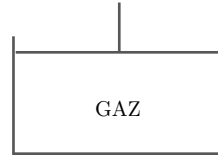
Définition 21. La **vapeur saturante** d'une espèce X_i pure représente la phase gazeuse de X_i en équilibre avec sa phase liquide.

La vapeur saturante se comporte comme un gaz parfait dont la quantité de matière n_{vap} varie de manière à ce que la pression P se maintienne à une valeur P_{sat} constante, qui ne dépend en fait que de la température.

Soit n_0 la quantité de matière d'un corps pur X enfermé dans un récipient (\mathcal{R}) dont le volume V peut être modifié.

- Lorsque X est totalement sous forme gazeuse, sa pression suit la loi des gaz parfaits :

$$PV = n_0 RT \Rightarrow P = \frac{n_0 RT}{V}$$

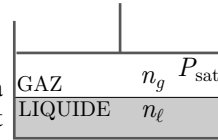


À température constante, une diminution de V entraîne une augmentation de P (cf. branche MG sur le diagramme de Clapeyron ci-dessous).

- Lorsque P atteint la valeur de la **pression de vapeur saturante** $P_{\text{sat}}(T)$ (V prend alors la valeur V_g), la première goutte de liquide se forme. Dès cet instant et tant que coexistent les phases liquide et gazeuse, la pression demeure égale à P_{sat} , même lorsque V varie (palier GL du diagramme de Clapeyron).

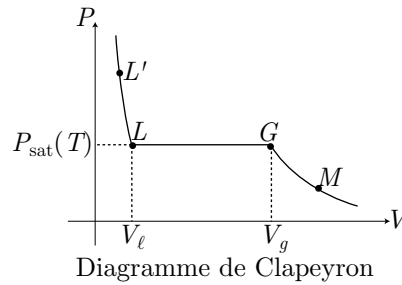
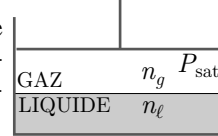
La phase gazeuse se comporte alors comme un gaz parfait :

$$P_{\text{sat}} V = n_g RT \Rightarrow P_{\text{sat}} = \frac{n_g}{V} \times RT$$



dont la quantité de matière diminue avec V , de manière à maintenir P_{sat} constant ; la quantité de liquide formée vaut alors $n_\ell = n_0 - n_g$.

- Dès que V atteint la valeur V_ℓ , la dernière bulle de gaz disparaît ; toute diminution supplémentaire de V entraîne une augmentation de P (cf. branche LL' du diagramme de Clapeyron), d'autant plus importante que le liquide est incompressible.



1.4.2 Chaleur de changement d'état

Soit X une espèce pouvant exister sous deux phases (α) et (β). Le **changement d'état** :

$$X_{(\alpha)} = X_{(\beta)}$$

se réalise à température T et à pression P fixées. Au cours de la transformation $X_{(\alpha)} \rightarrow X_{(\beta)}$, le système reçoit donc une quantité de chaleur $Q_{\alpha \rightarrow \beta}$ qui s'identifie à sa variation d'enthalpie $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H$; il s'agit de la **chaleur de changement d'état**.

Remarque : Si le système n'est composé que de X, les espèces $X_{(\alpha)}$ et $X_{(\beta)}$ sont pures dans leurs phases respectives.

Considérons alors un système (\mathcal{S}) contenant n_α moles de $X_{(\alpha)}$ et n_β moles de $X_{(\beta)}$. Chacune des phases a pour enthalpie respective :

$$H_\alpha^*(T, P) = n_\alpha \times H_{m\alpha}^*(T, P) \text{ et } H_\beta^*(T, P) = n_\beta \times H_{m\beta}^*(T, P)$$

où $H_{m\alpha}^*(T, P)$ et $H_{m\beta}^*(T, P)$ représentent les enthalpies molaires de $X_{(\alpha)}$ et $X_{(\beta)}$. Par suite, l'enthalpie du système (\mathcal{S}) vaut :

$$\begin{aligned} H(T, P, n_\alpha, n_\beta) &= H_\alpha^*(T, P) + H_\beta^*(T, P) \\ &= n_\alpha \times H_{m\alpha}^*(T, P) + n_\beta \times H_{m\beta}^*(T, P) \end{aligned}$$

La transformation $X_{(\alpha)} \rightarrow X_{(\beta)}$ est alors caractérisée par son avancement ξ , dont une variation $d\xi$ est associée aux variations $dn_\alpha = -d\xi$ et $dn_\beta = d\xi$. Ainsi, lors du changement d'état d'une quantité de matière $d\xi$, l'enthalpie du système varie de la quantité :

$$dH = d\xi \times [H_{m\beta}^*(T, P) - H_{m\alpha}^*(T, P)]$$

Définition 22. L'enthalpie molaire de changement d'état (ou chaleur molaire de changement d'état) est définie par :

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*(T, P) \triangleq H_{m\beta}^*(T, P) - H_{m\alpha}^*(T, P)$$

Cette définition permet de poser :

$$dH = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*(T, P) \times d\xi \quad (16)$$

Définition 23. On appelle **chaleur latente de changement d'état** $\ell_{\alpha \rightarrow \beta}$ la quantité de chaleur reçue pour qu'une unité de masse de $X_{(\alpha)}$ se transforme en $X_{(\beta)}$.

D'après cette définition, le changement d'état d'une masse δm de $X_{(\alpha)}$ s'accompagne d'une variation d'enthalpie¹³ :

$$dH = \ell_{\alpha \rightarrow \beta}(T, P) \times \delta m / \ell_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{1}{M} \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*(T, P)$$

où M désigne la masse molaire de l'espèce X.

¹³ Soit M la masse molaire d'une espèce X. Lorsque l'avancement ξ du changement d'état $X_{(\alpha)} \rightarrow X_{(\beta)}$ varie de $d\xi$, une masse $\delta m = M d\xi$ de $X_{(\alpha)}$ se transforme en $X_{(\beta)}$. Au cours de cette transformation, l'enthalpie du système $\{X_{(\alpha)}, X_{(\beta)}\}$ varie alors de la quantité :

$$dH = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*(T, P) \times d\xi = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*(T, P)}{M} \times \delta m$$

c'est-à-dire :

$$dH = \ell_{\alpha \rightarrow \beta}(T, P) \delta m \text{ où } \ell_{\alpha \rightarrow \beta} \triangleq \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*(T, P)}{M}$$

Remarque : Par abus de langage, on appelle parfois $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*$ la chaleur latente de changement d'état. Donc, lorsqu'un énoncé réclame le calcul de la chaleur latente d'un changement d'état, plusieurs cas peuvent se présenter :

- Si l'énoncé précise qu'il s'agit de $\ell_{\alpha \rightarrow \beta}$ ou de $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*$, aucune ambiguïté ne subsiste.
- Si l'énoncé attend un résultat en $J \cdot kg^{-1}$, il s'agit de $\ell_{\alpha \rightarrow \beta}$, tandis que $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*$ s'exprime en $J \cdot mol^{-1}$.
- Si l'énoncé omet la valeur de M , il s'agit sûrement de $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*$.

1.4.3 Entropie de changement d'état

Soit X une espèce pouvant se présenter sous deux phases (α) et (β) . Puisque chaque phase contient un nombre de moles n_α ou n_β d'un corps pur, chaque phase présente une entropie :

$$S_\alpha^*(T, P, n_\alpha) = n_\alpha S_{m\alpha}^*(T, P) \text{ et } S_\beta^*(T, P, n_\beta) = n_\beta S_{m\beta}^*(T, P)$$

où $S_{m\alpha}^*(T, P)$ et $S_{m\beta}^*(T, P)$ sont les **entropies molaires** de X dans les phases respectives (α) et (β) . En outre, si les phases sont non miscibles, l'entropie totale du système $\{X_{(\alpha)} + X_{(\beta)}\}$ vaut :

$$S(T, P, n_\alpha, n_\beta) = n_\alpha S_{m\alpha}^*(T, P) + n_\beta S_{m\beta}^*(T, P)$$

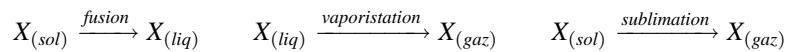
Au cours du changement d'état : $X_{(\alpha)} \rightarrow X_{(\beta)}$, pendant lequel l'avancement varie de $d\xi$, la variation de composition du système ($dn_\alpha = -d\xi$ et $dn_\beta = d\xi$) s'accompagne d'une variation de son entropie :

$$dS = d\xi \times [S_{m\beta}^*(T, P) - S_{m\alpha}^*(T, P)]$$

Définition 24. La variation d'entropie ΔS , qui accompagne le changement d'état : $X_{(\alpha)} \rightarrow X_{(\beta)}$ de $\Delta\xi$ moles, est proportionnelle à l'**entropie molaire de changement d'état** :

$$\Delta S = \Delta\xi \times \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m^* \text{ où } \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m^* = S_{m\alpha}^*(T, P) - S_{m\beta}^*(T, P) \quad (17)$$

Remarque : Lorsqu'un changement d'état fait évoluer une espèce vers une phase moins structurée, par exemple :



l'entropie augmente ($\Delta S > 0$), ce qui montre que (pour $\Delta\xi > 0$) l'entropie molaire de changement d'état $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m^*$ est positive. C'est pourquoi :

$$\Delta_{fus} S_m^* > 0 \quad \Delta_{vap} S_m^* > 0 \quad \Delta_{sub} S_m^* > 0 \quad (18)$$

Le changement d'état $X_{(\alpha)} = X_{(\beta)}$ ayant lieu à pression $P_{\alpha\beta}$ et à température $T_{\alpha\beta}$ constantes, il peut être effectué de manière réversible, auquel cas la chaleur $\delta Q_{\alpha\rightarrow\beta}^{(\text{rév})}$ reçue par le système est à l'origine de sa variation d'entropie :

$$dS_{\alpha\rightarrow\beta} = \frac{\delta Q_{\alpha\rightarrow\beta}^{(\text{rév})}}{T_{\alpha\beta}} = \frac{dH_{\alpha\rightarrow\beta}}{T_{\alpha\beta}}$$

où les relations (16) et (17) conduisent à :

$$\Delta S = \Delta\xi \times \Delta_{\alpha\rightarrow\beta} S_m^* = \frac{\Delta\xi \times \Delta_{\alpha\rightarrow\beta} H_m^*}{T_{\alpha\beta}} \Rightarrow \Delta_{\alpha\rightarrow\beta} S_m^* = \frac{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta} H_m^*}{T_{\alpha\beta}} \quad (19)$$

1.4.4 Diagrammes de changement d'état

Soit X une espèce pure qui peut subir le changement d'état $X_{(\alpha)} = X_{(\beta)}$, à la température T et sous la pression P , caractérisé par une enthalpie molaire de changement d'état : $\Delta_{\alpha\rightarrow\beta} H_m^*$ et un volume molaire de changement d'état : $\Delta_{\alpha\rightarrow\beta} V_m \triangleq V_{m\beta}^* - V_{m\alpha}^*$. La **relation de Clapeyron** (dont la démonstration est hors programme) permet de relier la pression P à la température T :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta} H_m^*}{T \times \Delta_{\alpha\rightarrow\beta} V_m^*} \text{ avec } \Delta_{\alpha\rightarrow\beta} V_m^* \triangleq V_{m\beta}^* - V_{m\alpha}^* \quad (20)$$

- Par exemple, la vaporisation ($X_{(\text{liq})} = X_{(\text{gaz})}$) s'accompagne d'une variation du volume molaire ¹⁴ :

$$\Delta_{\text{vap}} V_m \simeq \frac{RT}{P}$$

¹⁴Au cours de la vaporisation ($X_{(\text{liq})} = X_{(\text{gaz})}$), le volume molaire varie de la quantité :

$$\Delta_{\text{vap}} V_m^* \triangleq V_{m(\text{gaz})}^* - V_{m(\text{liq})}^*$$

Or, la masse volumique d'un gaz de masse molaire M : $\rho_{\text{gaz}}^* \triangleq \frac{M}{V_{m(\text{gaz})}^*}$ est en général beaucoup plus faible

que celle ($\rho_{\text{liq}}^* \triangleq \frac{M}{V_{m(\text{liq})}^*}$) du liquide, ce qui entraîne que :

$$\rho_{\text{gaz}}^* \ll \rho_{\text{liq}}^* \Rightarrow V_{m(\text{gaz})}^* \gg V_{m(\text{liq})}^* \Rightarrow \Delta_{\text{vap}} V_m^* \simeq V_{m(\text{gaz})}^*$$

Or, un volume $V_{m(\text{gaz})}^*$ de gaz contient une quantité de matière $n_{(\text{gaz})}^*$ qui vérifie l'équation d'état :

$$\begin{aligned} P V_{m(\text{gaz})}^* &= n_{(\text{gaz})}^* RT \Rightarrow V_{m(\text{gaz})}^* \triangleq \frac{V_{(\text{gaz})}^*}{n_{(\text{gaz})}^*} = \frac{RT}{P} \\ \Rightarrow \Delta_{\text{vap}} V_m^* &\simeq \frac{RT}{P} \end{aligned}$$

tandis que¹⁵ $\Delta_{\text{vap}}H_m^* > 0$. La relation de Clapeyron devient ainsi :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^*}{RT^2} \times P \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \kappa \times \frac{P}{T^2}$$

où $\kappa \triangleq \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^*}{R}$ est un paramètre positif que l'on peut considérer comme constant si P et T ne s'écartent pas trop de la pression P_T et de la température T_T du **point triple** (état dans lequel coexistent simultanément les phases solide, liquide et gazeuse). Ainsi :

$$\int_{P_T}^P \frac{dP}{P} = \kappa \int_{T_T}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln\left(\frac{P}{P_T}\right) = \kappa \times \left(\frac{1}{T_T} - \frac{1}{T}\right)$$

La **courbe de vaporisation** présente donc, au voisinage du point triple, une équation :

$$P(T) = P_T \times \exp\left[\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_T} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

En outre, puisque¹⁶ $\Delta_{\text{sub}}H_m^* > \Delta_{\text{vap}}H_m^*$, les courbes de vaporisation et de sublimation ont des pentes, au voisinage du point triple :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sub},T} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m^*}{R T_T^2} P_T \text{ et } \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap},T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^*}{R T_T^2} P_T$$

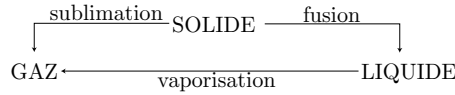
ce qui suffit à prouver qu'en (T), la courbe de sublimation a une pente plus importante que la courbe de vaporisation :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sub},T} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap},T}$$

¹⁵Les relations (18) : $\Delta_{\text{fus}}S_m > 0$, $\Delta_{\text{vap}}S_m > 0$, $\Delta_{\text{sub}}S_m > 0$, associées à l'identité (19) : $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta}H_m^* = T_{\alpha\beta} \times \Delta_{\alpha \rightarrow \beta}S_m^*$, fournissent :

$$\Delta_{\text{fus}}H_m^* > 0 \quad \Delta_{\text{vap}}H_m^* > 0 \quad \Delta_{\text{sub}}H_m^* > 0$$

¹⁶Considérons, au voisinage du point triple, un cycle de transformations :



qui vérifie :

$$\oint dH = 0 \Rightarrow \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H - \Delta_{\text{sub}}H = 0$$

où les variations d'enthalpie $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta}H$ sont proportionnelles à la variation d'avancement $\Delta\xi$ dans le cycle et aux enthalpies molaires de changement d'état :

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta}H = \Delta\xi \times \Delta_{\alpha \rightarrow \beta}H_m^*$$

Il s'ensuit que :

$$\Delta\xi \times (\Delta_{\text{fus}}H_m^* + \Delta_{\text{vap}}H_m^* - \Delta_{\text{sub}}H_m^*) = 0 \Rightarrow \Delta_{\text{sub}}H_m^* = \Delta_{\text{vap}}H_m^* + \Delta_{\text{fus}}H_m^*$$

Or, puisque $\Delta_{\text{fus}}H_m^* > 0$, il s'ensuit que :

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^* > \Delta_{\text{vap}}H_m^*$$

- Quant à la fusion ($X_{(\text{sol})} = X_{(\text{liq})}$), elle s'accompagne d'une variation de volume molaire :

$$\Delta_{\text{fus}} V_m^* \triangleq V_{m(\text{liq})}^* - V_{m(\text{sol})}^*$$

que l'on peut supposer indépendante de P et T , de même que l'enthalpie molaire de fusion $\Delta_{\text{vap}} H_m^*$. Par conséquent, la relation de Clapeyron (20) devient :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\kappa}{T} \Rightarrow dP = \kappa \frac{dT}{T} \quad (21)$$

où $\kappa \triangleq \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{\Delta_{\text{vap}} V_m^*}$ est une grandeur indépendante de T et P . Notamment :

$$\int_{P_T}^P dP = \kappa \int_{T_T}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow P(T) = P_T + \kappa \ln \left(\frac{T}{T_T} \right)$$

Non seulement cette relation représente l'équation de la courbe de fusion mais, de surcroît, la relation (21) montre que le signe de la pente $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{fus}}$ de la courbe de fusion dépend du signe de κ :

- De manière générale, la masse volumique $\rho_{(\text{sol})}^*$ de la phase solide est plus importante que celle, $\rho_{(\text{liq})}^*$, de la phase liquide :

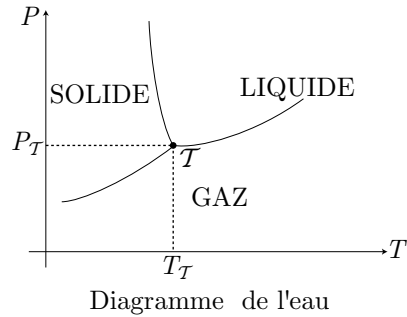
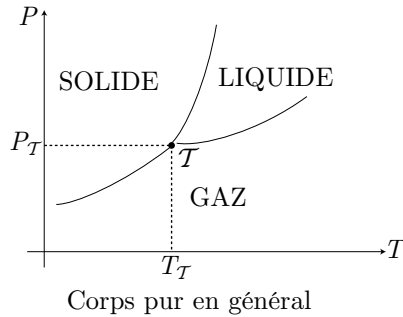
$$\begin{aligned} \rho_{(\text{sol})}^* > \rho_{(\text{liq})}^* &\Rightarrow \frac{M}{V_{m(\text{sol})}^*} > \frac{M}{V_{m(\text{liq})}^*} \Rightarrow V_{m(\text{liq})}^* > V_{m(\text{sol})}^* \\ &\Rightarrow \Delta_{\text{fus}} V_m^* = V_{m(\text{liq})}^* - V_{m(\text{sol})}^* > 0 \\ &\Rightarrow \kappa > 0 \Rightarrow \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{fus}} = \frac{\kappa}{T} > 0 \end{aligned}$$

- L'eau présente la singularité d'avoir une phase liquide plus dense que la phase solide (un glaçon flotte sur l'eau) :

$$\begin{aligned} \rho_{(\text{liq})}^* > \rho_{(\text{sol})}^* &\Rightarrow \frac{M}{V_{m(\text{liq})}^*} > \frac{M}{V_{m(\text{sol})}^*} \Rightarrow V_{m(\text{liq})}^* < V_{m(\text{sol})}^* \\ &\Rightarrow \Delta_{\text{fus}} V_m^* \triangleq V_{m(\text{liq})}^* - V_{m(\text{sol})}^* < 0 \\ &\Rightarrow \kappa < 0 \Rightarrow \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{fus}} = \frac{\kappa}{T} < 0 \end{aligned}$$

Cette singularité se traduit par la décroissance de la courbe de fusion.

DIAGRAMMES DE CHANGEMENT D'ETAT



1.4.5 Équilibre entre deux phases

Soit une espèce X qui peut effectuer la transition de phase : $X_{(\alpha)} = X_{(\beta)}$. Si n_α et n_β désignent les quantités de matière dans chaque phase, celle-ci étant composée d'un corps pur ($X_{(\alpha)}$ pur ou $X_{(\beta)}$ pur), son enthalpie libre vaut :

$$G_\alpha^*(T, P, n_\alpha) = n_\alpha G_{\alpha m}^*(T, P) \text{ et } G_\beta^*(T, P, n_\beta) = n_\beta G_{\beta m}^*(T, P)$$

où les enthalpies libres molaires $G_{\alpha m}^*$ et $G_{\beta m}^*$ s'identifient aux potentiels chimiques $\mu_\alpha^*(T, P)$ et $\mu_\beta^*(T, P)$:

$$G_\alpha^*(T, P, n_\alpha) = n_\alpha \mu_\alpha^*(T, P) \text{ et } G_\beta^*(T, P, n_\beta) = n_\beta \mu_\beta^*(T, P)$$

Enfin, en supposant les phases (α) et (β) non miscibles, on suppose également que le système $\{X_{(\alpha)} + X_{(\beta)}\}$ a pour enthalpie libre :

$$\begin{aligned} G(T, P, n_\alpha, n_\beta) &= G_\alpha^*(T, P, n_\alpha) + G_\beta^*(T, P, n_\beta) \\ \Rightarrow G(T, P, n_\alpha, n_\beta) &= n_\alpha \mu_\alpha^*(T, P) + n_\beta \mu_\beta^*(T, P) \end{aligned}$$

Une variation élémentaire de la composition, due à la transformation : $X_{(\alpha)} \rightarrow X_{(\beta)}$ dont l'avancement varie de $d\xi$, telle que : $dn_\beta = d\xi$ et $dn_\alpha = -d\xi$, entraîne une variation de l'enthalpie libre :

$$dG = d\xi \times [\mu_\beta^*(T, P) - \mu_\alpha^*(T, P)]$$

au cours d'un changement d'état supposé isotherme et isobare. Plusieurs cas peuvent alors se présenter :

- Si $\mu_\beta^*(T, P) > \mu_\alpha^*(T, P)$, l'inégalité $dG \leq 0$ montre que :
 - soit $d\xi < 0$, ce qui signifie que le changement de phase se fait au profit de $X_{(\alpha)}$;
 - soit $d\xi = 0$, auquel cas un blocage cinétique (la vitesse de la réaction valant $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$) contrarie l'évolution du changement d'état. Dans ce cas, il s'agit d'un faux équilibre car, si l'on attend assez longtemps, le système finira par évoluer vers la formation de $X_{(\alpha)}$.

- Si $\mu_{\alpha}^*(T, P) > \mu_{\beta}^*(T, P)$, l'inégalité $dG \leq 0$ impose que :
 - soit $d\xi > 0$, de sorte que $X_{(\beta)}$ se forme au détriment de $X_{(\alpha)}$;
 - soit $d\xi = 0$ provient d'un simple blocage cinétique (la réaction peut former $X_{(\beta)}$ assez lentement pour qu'elle paraisse ne pas se produire).

Cette étude montre que, lorsque la cinétique le permet :

le système $\{X_{(\alpha)}, X_{(\beta)}\}$ produit toujours spontanément l'espèce dont le potentiel chimique est le plus faible.

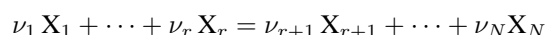
Par conséquent :

l'équilibre entre deux phases se produit lorsque les potentiels chimiques y sont identiques.

2 Grandeurs standard de réaction

2.1 Définitions

Dans la suite de ce cours, une réaction chimique pourra présenter une équation-bilan :



dans laquelle les coefficients ν_i désignent les **coefficients stœchiométriques** associés à chaque espèce X_i .

Définition 25. Le coefficient stœchiométrique peut être défini de manière algébrique :

$$\begin{cases} \bar{\nu}_i = \nu_i \text{ pour les produits } (i \in \{r+1, \dots, N\}) \\ \bar{\nu}_i = -\nu_i \text{ pour les réactifs } (i \in \{1, \dots, r\}) \end{cases}$$

Si n_{0i} désigne la quantité initiale d'une espèce X_i , la quantité $n_i(t)$, à toute date t , s'exprime facilement en fonction de l'**avancement** $\xi(t)$ de la réaction :

$$n_i(t) = n_{i0} + \bar{\nu}_i \times \xi(t) \Rightarrow dn_i = \bar{\nu}_i d\xi$$

Remarque : Désormais, la composition d'un système pourra être décrite soit par chaque paramètre $n_i(t)$, soit par l'unique paramètre ξ ; c'est pourquoi on écrira indifféremment qu'une grandeur $\psi(T, P, n_1, \dots, n_N)$ ou $\psi(T, P, \xi)$ dépend de la composition du système.

Définition 26. Soit $\psi(T, P, \xi)$ une fonction d'état extensive, appelée grandeur ; la **grandeur de réaction** associée, notée $\Delta_r \psi$, est définie par :

$$\Delta_r \psi \triangleq \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

L'opérateur $\Delta_r \equiv \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ est aussi appelé **opérateur de Lewis**.

On rencontrera, par exemple, des **enthalpies de réaction** $\Delta_r H \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$, des **entropies de réaction** $\Delta_r S \triangleq \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}, \dots$

Remarque : On veillera à ne pas confondre $\Delta_r \psi$ (où l'indice r fait référence à une réaction) avec $\Delta \psi$ qui représente une variation de ψ .

Au cours d'une transformation, la grandeur $\psi(T, P, \xi)$ peut varier de la quantité :

$$\begin{aligned} d\psi &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial \psi}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi \\ \Rightarrow d\psi &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial \psi}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \Delta_r \psi d\xi \end{aligned}$$

Notamment, si la transformation est isotherme et isobare :

$$d\psi_{T,P} = \Delta_r \psi d\xi$$

La grandeur de réaction peut s'exprimer¹⁷ aussi, directement, à partir des grandeurs molaires $\psi_{mi}(T, P, \xi)$ de chacune des espèces X_i :

$$\Delta_r \psi = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \times \psi_{mi}(T, P, \xi) \quad (23)$$

Définition 27. On appelle **grandeur standard de réaction** $\Delta_r \psi^0$ la grandeur :

$$\Delta_r \psi^0(T) \triangleq \left(\frac{\partial \psi^0}{\partial \xi} \right)_T$$

calculée pour un système dans lequel chaque espèce X_i est dans son état standard.

¹⁷Lors d'une transformation isobare et isotherme, la grandeur $\psi(T, P, n_1, \dots, n_N)$ varie de la quantité :

$$\begin{aligned} d\psi(T,P) &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} dn_i \text{ où } dn_i = \bar{\nu}_i d\xi \\ &= \left[\sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \psi_{mi}(T, P, \xi) \right] d\xi \text{ avec } \psi_{mi}(T, P, \xi) \triangleq \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \end{aligned} \quad (22)$$

c'est-à-dire, en remarquant que $\psi(T, P, \xi)$ dépend de ξ :

$$d\psi_{T,P} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \Delta_r \psi d\xi$$

L'identification avec la relation (22) fournit alors :

$$\Delta_r \psi = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \psi_{mi}(T, P, \xi)$$

Cette définition suppose que chaque espèce se trouve dans son état standard :

- chacune d'elles se comporte comme un corps pur, pour lequel :

$$\psi_i(T, P, n_i) = n_i \psi_{mi}^*(T, P) \text{ pour chaque espèce } X_i$$

les différents corps purs ne se mélangeant pas les uns aux autres.

- la pression de travail est la pression standard :

$$P = P^0 \Rightarrow \psi_i(T, P, n_i) = n_i \psi_{mi}^*(T, P^0) = n_i \psi_{mi}^0(T)$$

- l'absence de mélange des espèces X_i confère à la grandeur $\psi^0(T, n_1, \dots, n_N)$ du système la valeur :

$$\psi^0(T, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \psi_{mi}^0(T) \Rightarrow \psi^0(T, \xi) \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i \psi_{mi}^0(T)$$

Étant donné que $\frac{dn_i}{d\xi} = \bar{\nu}_i$, la grandeur standard de réaction se présente aussi sous la forme :

$$\Delta_r \psi^0(T) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \psi_{mi}^0(T) \quad (24)$$

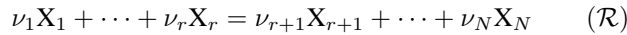
Remarque : Les expressions (23) et (24) montrent qu'on ne pourra pas simplement identifier $\Delta_r \psi^0(T)$ à $\Delta_r \psi(T, P^0, \xi)$ car, en général :

$$\psi_{mi}^0(T) \neq \psi_{mi}(T, P^0, \xi) \Rightarrow \Delta_r \psi^0(T) \neq \Delta_r \psi(T, P^0, \xi)$$

2.2 Enthalpie standard de réaction

2.2.1 Définitions

Soit un système (\mathcal{S}) composé d'espèces susceptibles de réagir selon l'équation-bilan :



On notera :

- $H_{mi}(T, P, \xi)$ l'enthalpie molaire partielle de l'espèce X_i , qui dépend, entre autres, de l'avancement ξ de la réaction (\mathcal{R}) ;
- $H(T, P, \xi)$ l'enthalpie de (\mathcal{S}) qui s'écrit, conformément au théorème d'Euler :

$$H(T, P, \xi) = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}(T, P, \xi) \text{ où } H_{mi}(T, P, \xi) \hat{=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

- $H^0(T, \xi)$ l'enthalpie qu'aurait (\mathcal{S}) si tous ses constituants étaient dans leur état standard, sous la pression standard, avec :

$$H^0(T, \xi) = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T) \text{ où } H_{mi}^0(T) \hat{=} H_{mi}^*(T, P^0)$$

Définition 28. L'enthalpie de réaction est définie par :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \hat{=} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}(T, P, \xi)$$

L'enthalpie standard de réaction est, quant à elle, définie par :

$$\Delta_r H^0(T) \hat{=} \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0(T)$$

2.2.2 Cas des mélanges idéaux

Puisque l'entropie S d'un système est liée à son enthalpie libre par la relation :

$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}$, la définition de l'enthalpie libre :

$$G(T, P, n_1, \dots, n_N) = H(T, P, n_1, \dots, n_N) - T \times S(T, P, n_1, \dots, n_N)$$

s'écrit :

$$\begin{aligned} G &= H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} \Rightarrow H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} \right] \\ &\Rightarrow H_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) = \mu_i(T, P, n_1, \dots, n_N) - T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} \end{aligned} \quad (25)$$

car le potentiel chimique $\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_N)$ d'une espèce X_i s'identifie à l'enthalpie libre molaire partielle $G_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N)$ de cette espèce.

En outre, la relation (25) prévaut également lorsque le système est pur (il contient n_i mole de X_i pur), avec :

$$\begin{cases} H(T, P, n_i) = n_i H_{mi}^*(T, P) \\ G(T, P, n_i) = n_i G_{mi}^*(T, P) = n_i \mu_i^*(T, P) \end{cases} \Rightarrow H_{mi}^*(T, P) = \mu_i^*(T, P) - T \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_P \quad (26)$$

Il s'ensuit que :

$$H_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) - H_{mi}^*(T, P) = \Delta \mu_i - T \left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j}$$

où $\Delta \mu_i \hat{=} \mu_i(T, P, n_1, \dots, n_N) - \mu_i^*(T, P)$.

Or, dans un mélange idéal, le potentiel chimique d'une espèce X_i vaut :

$$\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_N) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \Rightarrow \Delta \mu_i = RT \ln x_i$$

d'où il découle que :

$$\begin{aligned} H_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) - H_{mi}^*(T, P) &= RT \ln x_i - T \times \frac{\partial}{\partial T} (RT \ln x_i) = 0 \\ &\Rightarrow H_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) = H_{mi}^*(T, P) \end{aligned}$$

Comme, de surcroît, la fonction H_{mi}^* est (presque) indépendante de la pression¹⁸ :

$$H_{mi}^*(T, P, n_1, \dots, n_N) \simeq H_{mi}^*(T, P^0) \hat{=} H_{mi}^0(T) \quad (27)$$

il s'ensuit que :

$$\begin{aligned} \Delta_r H(T, P, \xi) &= \sum_{i=1}^N \bar{v}_i H_{mi}(T, P, \xi) \simeq \sum_{i=1}^N \bar{v}_i H_{mi}^0(T) \\ \Rightarrow \Delta_r H(T, P, \xi) &\simeq \Delta_r H^0(T) \end{aligned}$$

2.2.3 Transformations isobares

Le théorème d'Euler fournit l'expression de l'enthalpie d'un système (\mathcal{S}) de composition connue :

$$H(T, P, \xi) = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}(T, P, \xi)$$

c'est-à-dire, compte tenu de la relation (27) :

$$H_{mi}(T, P, \xi) \simeq H_{mi}^0(T) \Rightarrow H(T, P, \xi) = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T)$$

Au cours d'une transformation isobare, l'enthalpie de (\mathcal{S}) varie alors de la quantité :

$$dH = \sum_{i=1}^N dn_i H_{mi}^0(T) + \sum_{i=1}^N n_i dH_{mi}^0$$

Non seulement $dn_i = \bar{v}_i d\xi$, mais de surcroît¹⁹ : $dH_{mi}^0 = C_{pm_i}^0 dT$ permettent d'obtenir :

$$dH = \sum_{i=1}^N \bar{v}_i H_{mi}^0(T) d\xi + \sum_{i=1}^N n_i C_{pm_i}^0 dT$$

¹⁸La deuxième loi de Joule permet d'affirmer directement l'indépendance de l'enthalpie molaire d'un gaz parfait à l'égard de la pression :

$$H_{mi}^*(T, P) = H_{mi}^*(T, P^0) \text{ pour un gaz parfait.}$$

En revanche, l'enthalpie molaire d'une espèce composant une phase condensée vérifie la relation (26) :

$$H_{mi}^*(T, P) = \mu_i^*(T, P) - T \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial H_{mi}^*}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T \right)$$

où l'influence de P sur μ_i^* est caractérisée par le volume molaire V_{mi}^* :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T = V_{mi}^* \Rightarrow \left(\frac{\partial H_{mi}^*}{\partial P} \right)_T = V_{mi}^* - T \left(\frac{\partial V_{mi}^*}{\partial T} \right)_P$$

Or, le volume molaire d'une phase condensée peut être négligé par rapport à celui des phases gazeuses, en conséquence de quoi :

$$\left(\frac{\partial H_{mi}^*}{\partial P} \right)_T \simeq 0 \text{ pour les phases condensées.}$$

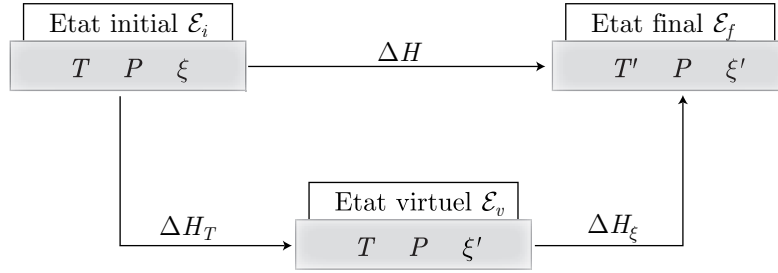
¹⁹La définition : $H_{mi}^0(T) \hat{=} H_{mi}^*(T, P^0)$ conduit à :

$$dH_{mi}^0 = dH_{mi}^* = C_{pm_i}^*(P^0) dT \hat{=} C_{pm_i}^0 dT$$

C'est pourquoi, en notant $C_p^0 \triangleq \sum_{i=1}^N n_i C_{pm_i}^0$ la **capacité thermique standard** du système :

$$dH = \Delta_r H^0(T) \times d\xi + C_p^0 dT / C_p^0 \triangleq \sum_{i=1}^N n_i C_{pm_i}^0 \quad (28)$$

Cette relation est souvent utilisée en thermochimie pour évaluer la température de fin de réaction ; supposons ainsi un système (S), de composition : $\{n_i = n_{i0} + \bar{\nu}_i \xi\}$, à la température T . À l'issue d'une réaction isobare, la température prend la valeur $T' = T + \Delta T$ tandis que la composition ($\{n'_i\}$) est caractérisée par la nouvelle valeur de l'avancement : $\xi' = \xi + \Delta\xi \Rightarrow n'_i = n_i + \bar{\nu}_i \xi'$. Au cours de cette transformation isobare, (S) reçoit une quantité de chaleur Q_P qui s'identifie à la variation ΔH de son enthalpie.



On peut alors imaginer un état virtuel (de température T , de pression P et caractérisé par l'avancement ξ') permettant d'écrire :

$$\Delta H = \Delta H_T + \Delta H_\xi \quad (29)$$

puisque l'enthalpie est une fonction d'état. Or :

- la transformation $\mathcal{E}_i \rightarrow \mathcal{E}_v$ représente une réaction chimique effectuée à température T constante, pour laquelle la loi (28) indique alors que :

$$\Delta H_T = \Delta_r H^0(T) \int_{\xi}^{\xi'} d\xi = \Delta_r H^0(T) \times \Delta\xi$$

- la transformation $\mathcal{E}_v \rightarrow \mathcal{E}_f$ est caractérisée par une composition constante, auquel cas la loi (28) s'écrit :

$$\Delta H_\xi = C_p'^0 \Delta T / C_p'^0 \triangleq \sum_{i=1}^N (n_i + \bar{\nu}_i \xi') C_{pm_i}^0$$

Par conséquent, la chaleur Q_P reçue par (S) vérifie la relation (29) :

$$\begin{aligned} Q_P &= \Delta_r H^0(T) \times \Delta\xi + C_p'^0 \times \Delta T \\ \Rightarrow \Delta T &= \frac{Q_P}{C_p'^0} - \frac{\Delta_r H^0(T)}{C_p'^0} \times \Delta\xi \end{aligned}$$

- Si la température (\mathcal{S}) est maintenue constante, la chaleur reçue par (\mathcal{S}) vaut :

$$Q_{T,P} = \Delta_r H^0(T) \times \Delta\xi \quad (30)$$

Définition 29. Une réaction est **endothermique** si $\Delta_r H^0 > 0$, **athermique** si $\Delta_r H^0 = 0$ et **exothermique** si $\Delta_r H^0 < 0$.

En supposant $\Delta\xi$ positif dans la relation (30), c'est-à-dire lors de son déroulement dans le sens réactifs \rightarrow produits, les définitions précédentes suggèrent que :

- lors d'une réaction endothermique, le système reçoit de la chaleur ($Q_{T,P} > 0$);
- pendant une réaction athermique, le système n'échange pas de chaleur;
- au cours d'une réaction exothermique, le système dégage de la chaleur ($Q_{T,P} < 0$).

- Si le système évolue de manière adiabatique :

$$Q_P = 0 \Rightarrow \Delta T = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{C_p^0} \Delta\xi \text{ où } \Delta\xi > 0$$

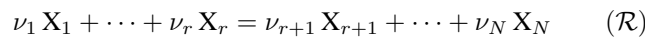
ce qui permet de conclure que :

au cours d'une réaction adiabatique la température du milieu réactionnel :

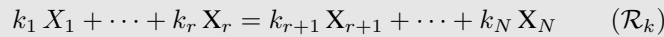
- augmente si la réaction est exothermique ($\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow \Delta T > 0$);
- diminue si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow \Delta T < 0$);
- reste constante si la réaction est athermique ($\Delta_r H^0 = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$).

2.3 Loi de Hess

Soit (\mathcal{R}) une réaction d'équation-bilan :



Définition 30. Soient \mathcal{R}_k des réactions d'équations-bilan :



La réaction \mathcal{R} est combinaison linéaire des équations \mathcal{R}_k si chaque coefficient stœchiométrique algébrique $\bar{\nu}_i$ est combinaison linéaire de ceux, \bar{k}_j , des \mathcal{R}_k :

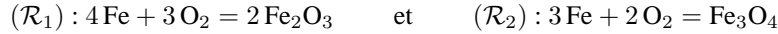
$$\mathcal{R} = \sum_{k=1}^K \alpha_k \times \mathcal{R}_k \Leftrightarrow \forall i \in \{1, \dots, N\}, \bar{\nu}_i = \sum_{k=1}^K \alpha_k \bar{k}_i$$

La loi de Hess²⁰ précise que :

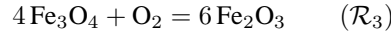
lorsqu'une réaction (\mathcal{R}) est combinaison d'autres réactions (\mathcal{R}_k), l'enthalpie standard de réaction de \mathcal{R} l'est aussi, avec les mêmes coefficients :

$$\mathcal{R} = \sum_{k=1}^K \alpha_k \mathcal{R}_k \Rightarrow \Delta_r H_{\mathcal{R}}^0 = \sum_{k=1}^K \alpha_k \Delta_r H_{\mathcal{R}_k}^0$$

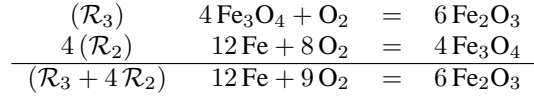
Par exemple, considérons les réactions d'oxydation du fer, d'équations-bilan :



d'enthalpies standard respectives $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r H_2^0$. Calculons, à partir de ces grandeurs, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_3^0$ de l'oxydation de Fe_3O_4 , d'équation-bilan :



Pour cela, remarquons que la combinaison linéaire :



permet de retrouver l'équation \mathcal{R}_1 :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_3 + 4\mathcal{R}_2 &= 3\mathcal{R}_1 \Rightarrow \mathcal{R}_3 = 3\mathcal{R}_1 - 4\mathcal{R}_2 \\ &\Rightarrow \Delta_r H_3^0 = 3\Delta_r H_1^0 - 4\Delta_r H_2^0 \end{aligned} \quad (31)$$

²⁰ Soit \mathcal{R} la réaction dont l'enthalpie standard s'écrit :

$$\Delta_r H_{\mathcal{R}}^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0$$

Par définition, \mathcal{R} est une combinaison linéaire des réactions \mathcal{R}_k si chacun de ses coefficients stœchiométriques l'est :

$$\forall i \in \{1, \dots, N\}, \bar{\nu}_i = \sum_{k=1}^K \alpha_k \bar{k}_i \Leftrightarrow \mathcal{R} = \sum_{k=1}^K \alpha_k \mathcal{R}_k$$

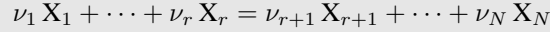
Il s'ensuit que :

$$\Delta_r H_{\mathcal{R}}^0 = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \alpha_k \bar{k}_i H_{mi}^0$$

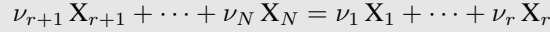
où l'on reconnaît l'expression des enthalpies standard de réaction :

$$\Delta_r H_{\mathcal{R}_k}^0 = \sum_{i=1}^N \bar{k}_i H_{mi}^0 \Rightarrow \Delta_r H_{\mathcal{R}}^0 = \sum_{k=1}^K \alpha_k \Delta_r H_{\mathcal{R}_k}^0$$

Corollaire 1. Soit la réaction d'équation-bilan :



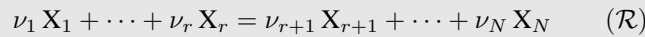
d'enthalpie standard $\Delta_r H_+^0$ et soit la réaction \mathcal{R}_- d'équation-bilan :



son enthalpie standard vérifie la relation :

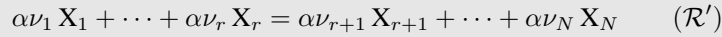
$$\Delta_r H_-^0 = -\Delta_r H_+^0$$

Corollaire 2. Soit la réaction d'équation-bilan :



et d'enthalpie standard $\Delta_r H_{\mathcal{R}}^0$.

La réaction dont l'équation-bilan est multipliée par un réel α :

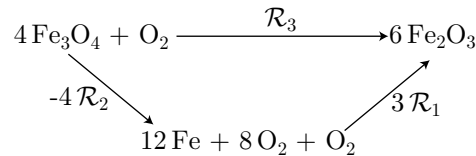


a une enthalpie standard $\Delta_r H_{\mathcal{R}'}^0$ qui vérifie :

$$\Delta_r H_{\mathcal{R}'}^0 = \alpha \times \Delta_r H_{\mathcal{R}}^0 \text{ car } \mathcal{R}' = \alpha \mathcal{R}$$

Corollaire 3. S'il est possible d'obtenir les produits d'une réaction \mathcal{R} (d'enthalpie standard $\Delta_r H_{\mathcal{R}}^0$) à partir de plusieurs autres réactions \mathcal{R}_i (d'enthalpies standard $\Delta_r H_{\mathcal{R}_i}^0$) représentées par un cycle, alors $\Delta_r H_{\mathcal{R}}^0$ vaut la somme des enthalpies standard de réaction rencontrées dans le cycle.

Par exemple, la réaction \mathcal{R}_3 d'oxydation de Fe_3O_4 peut être envisagée comme étant la réduction (\mathcal{R}_2) de Fe_3O_4 en Fe, suivie de l'oxydation (\mathcal{R}_1) de Fe en Fe_2O_3 :



Ce cycle permet alors de poser directement :

$$\mathcal{R}_3 = -4 \mathcal{R}_2 + 3 \mathcal{R}_1 \Rightarrow \Delta_r H_3^0 = 3 \Delta_r H_1^0 - 4 \Delta_r H_2^0$$

résultat compatible avec l'identité (31)

2.4 Grandeurs standard de formation

Définition 31. L'état standard de référence d'une espèce X_i est l'état du corps simple X_i , pris pur, le plus stable thermodynamiquement à la température d'étude T et sous la pression standard $P^0 = 1$ bar.

Par exemple, à la température $T = 298 \text{ K}$ (25°C), $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ n'est pas dans un état standard de référence (H_2O n'est pas un corps simple), tandis que $\text{O}_{2(\text{gaz})}$ l'est.

Par convention :

L'enthalpie molaire standard et l'enthalpie libre molaire standard d'un corps pur, dans son état standard de référence (noté dorénavant R_q) sont nulles :

$$H_m^0(\text{R}_q) \hat{=} 0 \text{ et } G_m^0(\text{R}_q) \hat{=} 0 \quad (32)$$

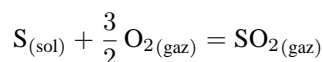
Par convention, on attribue également à l'ion $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ les propriétés thermodynamiques suivantes :

$$H_m^0(\text{H}_{(\text{aq})}^+) = 0 \quad G_m^0(\text{H}_{(\text{aq})}^+) = 0 \quad S_m^0(\text{H}_{(\text{aq})}^+) = 0 \quad C_{pm}^0(\text{H}_{(\text{aq})}^+) = 0$$

Définition 32. On appelle **réaction standard de formation** de l'espèce X_i la réaction (éventuellement fictive) dont :

- X_i est le seul produit de l'équation-bilan, de surcroît accompagné d'un coefficient stœchiométrique égal à 1 ;
- les réactifs sont tous dans leur état standard de référence.

Par exemple, la réaction standard de formation de $\text{SO}_{2(\text{gaz})}$ s'écrit, à 25°C :



Définition 33. L'**enthalpie standard de formation** $\Delta_f H^0(\text{X}_i)$ d'une espèce X_i est l'enthalpie standard associée à sa réaction standard de formation.

Notamment, si la réaction standard de formation de X_i s'écrit à partir des états standard de référence :



on pourra poser :

$$\Delta_f H^0(\text{X}_i) \hat{=} \Delta_r H_{\mathcal{R}_f}^0$$

Définition 34. L'**enthalpie libre standard de formation** de X_i est l'enthalpie libre standard de sa réaction standard de formation :

$$\Delta_f G^0(\text{X}_i) \hat{=} \Delta_r G_{\mathcal{R}_f}^0$$

L'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard de toute réaction :

$$\nu_1 X_1 + \dots + \nu_r X_r = \nu_{r+1} X_{r+1} + \dots + \nu_N X_N$$

peuvent généralement se calculer²¹ à partir des enthalpies standard de formation et des enthalpies libres standard de formation de chacune des espèces X_i , consignées dans les tables de données numériques (en général pour $T = 298 \text{ K}$) :

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i) \quad \text{et} \quad \Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f G^0(X_i)$$

Remarque : En revanche, pour calculer les valeurs $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r C_p^0$ d'une réaction, on se servira des grandeurs molaires standard $S_m^0(X_i)$ et $C_{pm}^0(X_i)$ fournies par les tables numériques (généralement pour $T = 298 \text{ K}$) :

$$\Delta_r S^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_m^0(X_i) \quad \text{et} \quad \Delta_r C_p^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i C_{pm}^0(X_i)$$

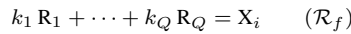
2.5 Influence de la température

2.5.1 Loi de Kirchoff pour $\Delta_r H^0$

L'enthalpie standard de réaction est définie par :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0(T) \Rightarrow \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \frac{dH_{mi}^0}{dT}$$

²¹La réaction standard de formation d'une espèce X_i :



défini l'enthalpie standard de formation de X_i et son enthalpie libre standard de formation :

$$\Delta_f H^0(X_i) \triangleq \Delta_r H_{\mathcal{R}_f}^0 \quad \text{et} \quad \Delta_f G^0(X_i) \triangleq \Delta_r G_{\mathcal{R}_f}^0$$

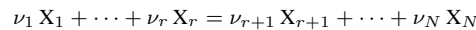
où, par définition :

$$\Delta_r H_{\mathcal{R}_f}^0 = H_m^0(X_i) - \sum_{q=1}^Q k_q H_m^0(R_q) \quad \text{et} \quad \Delta_r G_{\mathcal{R}_f}^0 = G_m^0(X_i) - \sum_{q=1}^Q k_q G_m^0(R_q)$$

Les conventions (32) permettent alors de simplifier ces identités :

$$H_m^0(X_i) = \Delta_r H_{\mathcal{R}_f}^0 \triangleq \Delta_f H^0(X_i) \quad \text{et} \quad G_m^0(X_i) = \Delta_r G_{\mathcal{R}_f}^0 \triangleq \Delta_f G^0(X_i) \quad (33)$$

de sorte que la réaction d'équation-bilan :



a pour enthalpie standard de réaction et pour enthalpie libre standard de réaction :

$$\begin{cases} \Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_m^0(X_i) \\ \Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i G_m^0(X_i) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i) \\ \Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f G^0(X_i) \end{cases}$$

où $H_{mi}^0(T) \hat{=} H_{mi}^*(T, P^0)$, tandis que la définition de la capacité thermique molaire à pression constante fournit :

$$\begin{aligned} dH_{mi}^* &= C_{pm_i}^* dT \Rightarrow \frac{dH_{mi}^*(T, P^0)}{dT} = C_{pm_i}^*(T, P^0) = C_{p_i}^0(T) \\ &\Rightarrow \frac{dH_{mi}^0}{dT} = C_{p_i}^0(T) \Rightarrow \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i C_{p_i}^0(T) \end{aligned}$$

d'où découle la loi de Kirchoff relative à $\Delta_r H^0$:

$$\frac{\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0(T) \quad (34)$$

Cette relation permet de calculer $\Delta_r H^0(T)$ connaissant $\Delta_r H^0(T_0)$ à une température T_0 donnée (par exemple : $T_0 = 298$ K, température pour laquelle sont souvent fournies les valeurs numériques des enthalpies standard de formation) :

$$\int_{\Delta_r H^0(T_0)}^{\Delta_r H^0(T)} d\Delta_r H^0 = \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0(T) dT \Rightarrow \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0(T) dT \quad (35)$$

Remarque : Le programme de MP limite l'étude aux cas où $\Delta_r C_p^0$ est indépendant de la température²², ce qui rend $\Delta_r H^0(T)$ dépendant linéairement de la température :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \Delta_r C_p^0 \times (T - T_0) \quad (36)$$

2.5.2 Loi de Kirchoff pour $\Delta_r G^0$

La définition du potentiel chimique comme enthalpie libre molaire :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i G_{mi}^0(T) \hat{=} \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i G_{mi}^*(T, P^0) \hat{=} \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mu_i^*(T, P^0)$$

conduit à :

$$d(\Delta_r G^0) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i d\mu_i^*(T, P^0) \quad (37)$$

²²En dépit de cette limitation du programme, de nombreux exercices fournissent les enthalpies molaires standard $C_{pm_i}^0$ en fonction de la température. Dans ce cas, il conviendra de présenter $\Delta_r C_p^0(T)$ comme une fonction de T , généralement sous la forme :

$$\Delta_r C_p^0(T) = a + bT + \frac{c}{T} + \dots$$

La dépendance de $\Delta_r H^0(T)$ sera alors donnée en intégrant la loi (35) ; par exemple :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + a \times (T - T_0) + \frac{b}{2} \times (T^2 - T_0^2) + c \times \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \dots$$

Or, les relations : $\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T}\right)_P = -S_{mi}^*$ et $\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_T = V_{mi}^*$ fournissent :

$$d\mu_i^*(T, P) = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_T dP = -S_{mi}^*(T, P) dT + V_{mi}^*(T, P) dP$$

Notamment, si la pression demeure égale à la pression standard P^0 :

$$d\mu_i^*(T, P^0) = -S_{mi}^*(T, P^0) dT \hat{=} -S_{mi}^0(T) dT$$

La relation (37) fournit alors la loi de Kirchoff relative à $\Delta_r G^0$:

$$d(\Delta_r G^0) = -\sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_{mi}^0(T) dT \Rightarrow \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0(T) \quad (38)$$

2.5.3 Loi de Kirchoff pour $\Delta_r S^0$

La définition de l'enthalpie libre entraîne²³ que :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \times \Delta_r S^0(T) \quad (39)$$

ce qui conduit à :

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dT} = \frac{d\Delta_r H^0}{dT} - \Delta_r S^0(T) - T \frac{d\Delta_r S^0}{dT}$$

Les lois de Kirchoff (34) et (38) fournissent alors :

$$-\Delta_r S^0(T) = \Delta_r C_p^0(T) - \Delta_r S^0(T) - T \times \frac{d\Delta_r S^0}{dT} \Rightarrow \frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}$$

À nouveau, cette relation permet d'obtenir $\Delta_r S^0(T)$ à partir de la valeur $\Delta_r S^0(T_0)$ obtenue pour une température particulière (en général $T_0 = 298 \text{ K}$) :

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} dT$$

Notamment, si $\Delta_r C_p^0$ est indépendant de la température :

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T_0) + \Delta_r C_p^0 \times \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

²³Puisque l'enthalpie libre molaire vérifie :

$$\begin{aligned} G_{mi}^*(T, P) &= H_{mi}^*(T, P) - T \times S_{mi}^*(T, P) \\ \Rightarrow G_{mi}^0(T) &= H_{mi}^0(T) - T \times S_{mi}^0(T) \text{ avec } P = P^0 = 1 \text{ bar} \end{aligned}$$

il s'ensuit que :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(T) &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i G_{mi}^0(T) = \sum_{i=1}^N H_{mi}^0(T) - T \times \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_{mi}^0(T) \\ \Rightarrow \Delta_r G^0(T) &= \Delta_r H^0(T) - T \times \Delta_r S^0(T) \end{aligned}$$

2.5.4 Relation de Gibbs-Helmholtz

Compte tenue de l'identité (38), la relation (39) devient :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 + T \times \frac{d\Delta_r G^0}{dT} \text{ car } \Delta_r S^0(T) = -\frac{d\Delta_r G^0}{dT} \\ \Rightarrow \Delta_r G^0 - T \times \frac{d\Delta_r G^0}{dT} &= \Delta_r H^0 \\ \Rightarrow -\frac{1}{T^2} \times \Delta_r G^0 + \frac{1}{T} \times \frac{d\Delta_r G^0}{dT} &= -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}\end{aligned}$$

d'où découle la **relation de Gibbs-Helmholtz** :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

2.5.5 Approximation d'Ellingham

La relation (36) : $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \Delta_r C_p^0 \times (T - T_0)$ montre que si, pour une variation de température $\Delta T = T - T_0$, le produit $\Delta_r C_p^0 \times \Delta T$ est négligeable devant $\Delta_r H^0(T_0)$, l'enthalpie standard de réaction demeure constante :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} \simeq 0$$

L'identification avec la loi de Kirchoff montre que cette approximation revient à poser : $\Delta_r C_p^0 = 0$; il s'agit de l'**approximation d'Ellingham** :

L'approximation d'Ellingham consiste à négliger l'influence de $\Delta_r C_p^0$ dans les lois de Kirchoff, qui se simplifient alors :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} \simeq 0 \text{ et } \frac{d\Delta_r S^0}{dT} \simeq 0$$

Dans le cadre de cette approximation, les grandeurs $\Delta_r H^0 = \Delta_r H^0(T_0)$ et $\Delta_r S^0 = \Delta_r S^0(T_0)$ apparaissent comme indépendantes de la température T ; la relation (39) :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) - T \times \Delta_r S^0(T_0)$$

indique que la représentation graphique de $\Delta_r G^0$ en fonction de T doit s'apparenter à une droite de pente $-\Delta_r S^0(T_0)$, tant qu'aucun changement d'état n'intervient.

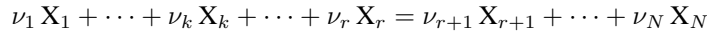
2.6 Changement d'état

Considérons une espèce X_k pouvant se présenter sous les phases (α) et (β) , la transition $X_{k(\alpha)} = X_{k(\beta)}$ se produisant à la température $T_{\alpha\beta}$.

Définition 35. On appelle **enthalpie standard de changement d'état** $\Delta_{\alpha\beta}H^0$ et **entropie standard de changement d'état** $\Delta_{\alpha\beta}S^0$, les grandeurs standard relatives à la réaction :

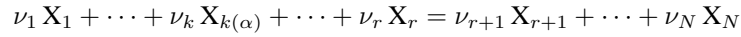
$$X_{k(\alpha)} = X_{k(\beta)} \Rightarrow \begin{cases} \Delta_{\alpha\beta}H^0 \triangleq H_m^0(X_{k(\beta)}) - H_m^0(X_{k(\alpha)}) \\ \Delta_{\alpha\beta}S^0 \triangleq S_m^0(X_{k(\beta)}) - S_m^0(X_{k(\alpha)}) \end{cases}$$

Considérons une réaction d'équation-bilan :



dans laquelle l'espèce X_k est la seule à changer d'état au voisinage de la température $T_{\alpha\beta}$. Nous pouvons alors distinguer :

- la réaction qui se produit pour $T < T_{\alpha\beta}$:



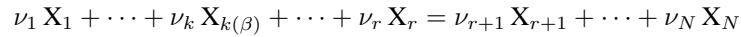
Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction sont indépendantes de la température :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^0 &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i) = \sum_{i \neq k}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i) + \bar{\nu}_k \Delta_f H^0(X_{k(\alpha)}) \\ \Delta_r S_1^0 &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_m^0(X_i) = \sum_{i \neq k}^N \bar{\nu}_i S_m^0(X_i) + \bar{\nu}_k S_m^0(X_{k(\alpha)}) \end{aligned}$$

Ce faisant, pour $T < T_{\alpha\beta}$, l'enthalpie libre standard de cette réaction dépend linéairement de la température :

$$\Delta_r G^0(T < T_{\alpha\beta}) = \Delta_r H_1^0 - T \times \Delta_r S_1^0$$

- Lorsque $T > T_{\alpha\beta}$ la réaction qui se produit a pour équation-bilan :



À nouveau, l'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction sont indépendantes de la température :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_2^0 &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i) = \sum_{i \neq k}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i) + \bar{\nu}_k \Delta_f H^0(X_{k(\beta)}) \\ \Delta_r S_2^0 &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_m^0(X_i) = \sum_{i \neq k}^N \bar{\nu}_i S_m^0(X_i) + \bar{\nu}_k S_m^0(X_{k(\beta)}) \end{aligned}$$

Quant à l'enthalpie libre standard, elle vérifie :

$$\Delta_r G^0(T > T_{\alpha\beta}) = \Delta_r H_2^0 - T \times \Delta_r S_2^0$$

En remarquant que :

$$\Delta_f H^0(X_{k(\alpha)}) = H_m^0(X_{k(\alpha)}) \text{ et } \Delta_f H^0(X_{k(\beta)}) = H_m^0(X_{k(\beta)})$$

on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0 &= \bar{\nu}_k [\Delta_f H^0(\mathbf{X}_{k(\beta)}) - \Delta_f H^0(\mathbf{X}_{k(\alpha)})] \\ &= \bar{\nu}_k \times [H_m^0(\mathbf{X}_{k(\beta)}) - H_m^0(\mathbf{X}_{k(\alpha)})] \\ \Rightarrow \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0 &= \bar{\nu}_k \times \Delta_{\alpha\beta} H^0\end{aligned}$$

De même, on montre²⁴ que :

$$\Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_1^0 = \bar{\nu}_k \times \Delta_{\alpha\beta} S^0 / \Delta_{\alpha\beta} S^0 = \frac{\Delta_{\alpha\beta} H^0}{T_{\alpha\beta}}$$

Cette relation révèle que les pentes $\Delta_r S_1^0$ et $\Delta_r S_2^0$ des segments de droite $\Delta_r G^0(T < T_{\alpha\beta})$ et $\Delta_r G^0(T > T_{\alpha\beta})$ sont discontinues en $T = T_{\alpha\beta}$. En revanche :

$$\begin{aligned}\lim_{T \rightarrow T_{\alpha\beta}^+} \Delta_r G^0(T) - \lim_{T \rightarrow T_{\alpha\beta}^-} \Delta_r G^0(T) &= \lim_{T \rightarrow T_{\alpha\beta}^+} [\Delta_r H_2^0 - T \Delta_r S_2^0] - \lim_{T \rightarrow T_{\alpha\beta}^-} [\Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0] \\ &= \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0 - T_{\alpha\beta} \times (\Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_1^0) \\ &= \bar{\nu}_k \Delta_{\alpha\beta} H^0 - T_{\alpha\beta} \times \bar{\nu}_k \times \frac{\Delta_{\alpha\beta} H^0}{T_{\alpha\beta}} = 0\end{aligned}$$

ce qui prouve la continuité de la fonction $\Delta_r G^0(T)$ en $T = T_{\alpha\beta}$.

2.7 Énergie interne standard de réaction

2.7.1 Enthalpie et énergie interne standard

Soient V_g et V_c les volumes de la phase gazeuse et des phases condensées (liquides et solides) d'un système (S), de volume total $V = V_g + V_c$, soumis à la pression P . La définition de l'enthalpie de (S) :

$$H = U + PV \Rightarrow U = H - P \times (V_g + V_c)$$

associée à l'expression de $H = \sum_{n=1}^N n_i H_{mi}^0(T)$, conduit à :

$$U = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T) - P V_g - P V_c$$

²⁴Puisque $\Delta S_{\alpha\beta}^*(T, P) = \frac{\Delta_{\alpha\beta} H_m^*(T, P)}{T_{\alpha\beta}}$, on peut en déduire que :

$$\Delta_{\alpha\beta} S^0 = \frac{\Delta_{\alpha\beta} H^0}{T_{\alpha\beta}} \text{ car } \begin{cases} \Delta_{\alpha\beta} S^0 \triangleq \Delta_{\alpha\beta} S_m^*(T, P^0) \\ \Delta_{\alpha\beta} H^0 \triangleq \Delta_{\alpha\beta} H_m^*(T, P^0) \end{cases}$$

C'est pourquoi :

$$\begin{aligned}\Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_1^0 &= \bar{\nu}_k [S_m^0(\mathbf{X}_{k(\beta)}) - S_m^0(\mathbf{X}_{k(\alpha)})] \\ \Rightarrow \Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_1^0 &= \bar{\nu}_k \Delta_{\alpha\beta} S^0 \text{ avec } \Delta_{\alpha\beta} S^0 = \frac{\Delta_{\alpha\beta} H^0}{T_{\alpha\beta}}\end{aligned}$$

L'énergie interne de réaction est alors définie par :

$$\Delta_r U \triangleq \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0(T) - P \times \left[\left(\frac{\partial V_g}{\partial \xi} \right)_{T,P} + \left(\frac{\partial V_c}{\partial \xi} \right)_{T,P} \right]$$

c'est-à-dire, en négligeant les variations du volume des phases condensées par rapport à celui des gaz :

$$\Delta_r U = \Delta_r H^0(T) - P \left(\frac{\partial V_g}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r H^0(T) - \left(\frac{\partial PV_g}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Notamment, si (\mathcal{S}) contient n_{1g} mole de gaz X_1, \dots, n_{ig} mole de gaz X_i, \dots , l'équation d'état des gaz parfaits fournit :

$$\begin{aligned} PV_g &= \sum_{i_g} n_{i_g} RT \Rightarrow \left(\frac{\partial PV_g}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i_g} \bar{\nu}_{i_g} RT \\ \Rightarrow \Delta_r U &= \Delta_r H^0(T) - RT \sum_{i_g} \bar{\nu}_{i_g} \end{aligned}$$

Enfin, puisque ²⁵ $U_{mi}(T, P, \xi) = U_{mi}^*(T, P)$, il s'ensuit que :

$$\Delta_r U = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i U_{mi}(T, P, \xi) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i U_{mi}^*(T, P)$$

²⁵ Soit un mélange idéal (\mathcal{M}) d'espèces X_i dont l'enthalpie est définie à l'aide de la pression de (\mathcal{M}) : $H \triangleq U + PV \Rightarrow U = H - PV$. On définit l'énergie interne molaire $U_{mi}^*(T, P)$ à partir des valeurs $U_i^*(T, P) = n_i U_{mi}^*(T, P)$ qu'aurait l'énergie interne si X_i était pur dans le milieu ; dans ces conditions, l'enthalpie $H_i^*(T, P)$ et le volume $V_i = n_i V_{mi}^*(T, P)$ permettraient de définir :

$$\begin{aligned} U_i^*(T, P) &= H_i^*(T, P) - P V_i^*(T, P) \Rightarrow n_i U_{mi}^*(T, P) = n_i H_{mi}^*(T, P) - n_i P V_{mi}^*(T, P) \\ \Rightarrow U_{mi}^*(T, P) &= H_{mi}^*(T, P) - P V_{mi}^*(T, P) \end{aligned} \quad (40)$$

Quant aux grandeurs molaires partielles :

$$\begin{aligned} H_{mi} &= H_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \\ V_{mi} &= V_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) \triangleq \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \\ U_{mi} &= U_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) \triangleq \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \end{aligned}$$

la relation qui les lie découle de la définition de H :

$$U = H - PV \Rightarrow U_{mi} = H_{mi} - P V_{mi} \quad (41)$$

Les identités (40) et (41) conduisent alors à :

$$U_{mi} - U_{mi}^* = H_{mi} - H_{mi}^* - P (V_{mi} - V_{mi}^*) \quad (42)$$

En considérant l'énergie interne du système (S) comme indépendante de la pression, on trouve finalement :

$$\begin{aligned} U_{mi}^*(T, P) &= U_{mi}^*(T, P^0) \triangleq U_{mi}^0(T) \\ \Rightarrow \Delta_r U &= \sum_{i=1}^N \bar{v}_i U_{mi}^0(T) \\ \Rightarrow \Delta_r U &= \Delta_r U^0(T) \end{aligned} \quad (43)$$

$$\Rightarrow \Delta_r U^0(T) = \Delta_r H^0(T) - RT \sum_{i_g} \bar{v}_{i_g} \quad (44)$$

2.7.2 Transformations isochores

À l'issue de variations dT , dV et $d\xi$ de la température, du volume et de l'avancement, l'énergie interne d'un système varie de la quantité :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi$$

Or, l'énergie interne U_{GP} d'un gaz parfait ne dépendant ni de P ni de V , il s'ensuit que :

$$\left(\frac{\partial U_{GP}}{\partial \xi} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial U_{GP}}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta_r U_{GP}$$

Cette identification peut être étendue, avec une bonne approximation, aux phases condensées ; on retiendra que, compte tenu du résultat (43) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} \simeq \Delta_r U = \Delta_r U^0(T)$$

la définition de V_{mi} :

$$\begin{aligned} V_{mi} &\triangleq \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \text{où } V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) \right]_{T, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} \end{aligned}$$

associée à la relation : $V_{mi}^* = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T$ conduit à :

$$V_{mi} - V_{mi}^* = \frac{\partial}{\partial P} [\mu_i(T, P, x_i) - \mu_i^*(T, P)]_{T, x_j}$$

Notamment, si le mélange est idéal : $H_{mi} = H_{mi}^*$, tandis que :

$$\mu_i(T, P, x_j) - \mu_i^*(T, P) = RT \ln x_i \Rightarrow V_{mi} - V_{mi}^* = \frac{\partial}{\partial P} (RT \ln x_i)_{T, x_j} = 0$$

il s'ensuit que, dans un mélange idéal :

$$U_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) = U_{mi}^*(T, P)$$

Enfin, puisque²⁶ $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} = C_V^0$, au cours d'une transformation isochore, l'énergie interne varie de la quantité :

$$dU = C_V^0 dT + \Delta_r U^0(T) d\xi \quad (45)$$

Cette relation sera souvent utilisée au cours de transformations isochores, telles que les explosions. Il conviendra alors de suivre le protocole ci-dessous :

- Écrire l'équation-bilan de la réaction à partir de laquelle seront évaluées la variation d'avancement $\Delta\xi = \xi_f - \xi_i$ ainsi que l'énergie interne standard de la réaction, à l'aide de la loi (44) :

$$\Delta_r U^0(T_0) = \Delta_r H^0(T_0) - RT_0 \sum_{i_g} \bar{\nu}_{i_g}$$

où T_0 est la température initiale du milieu réactionnel ; en général, l'énoncé permettra de calculer $\Delta_r H^0(T_0)$, notamment si $T_0 = 298$ K.

- Considérer que la transformation se produit en deux étapes : réaction chimique isotherme (au cours de laquelle l'avancement passe de ξ_i à ξ_f), puis variation de la température du milieu réactionnel (la température T passe de T_0 à T_f) :

²⁶Le volume V d'un système polyphasé peut s'identifier au volume V_g de sa phase gazeuse, en conséquence de quoi :

$$\begin{aligned} U &= H - PV \simeq \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T) - PV_g \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} &\simeq \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial H_{mi}^0}{\partial T}\right)_{V,n_i} - \left(\frac{\partial PV_g}{\partial T}\right)_{V,n_i} \end{aligned}$$

Pour un gaz parfait, l'enthalpie H ne dépendant ni de la pression P ni du volume V , on trouve :

$$\left(\frac{\partial H_{mi}^0}{\partial T}\right)_{V,n_i} = \left(\frac{\partial H_{mi}^0}{\partial T}\right)_{P,n_i} = C_{pm_i}^0$$

Cette identité est approximativement réalisée dans le cas des phases condensées, tandis que :

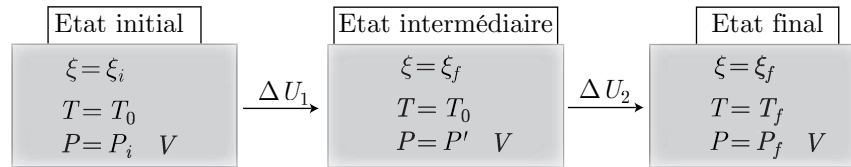
$$PV_g = \sum_{i_g} n_{i_g} RT \Rightarrow \left(\frac{\partial PV_g}{\partial T}\right)_{V,n_i} = \sum_{i_g} n_{i_g} R$$

Il s'ensuit que, si n_{i_c} désigne la quantité de matière de X_i dans une phase condensée :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} = \sum_{i=1}^N n_i C_{pm_i}^0 - \sum_{i_g} n_{i_g} R = \sum_{i_g} (C_{pm_{i_g}}^0 - R) + \sum_{i_c} n_{i_c} C_{pm_{i_c}}^0$$

où la **relation de Mayer** impose : $C_{pm_{i_g}}^0 - R = C_{Vm_{i_g}}^0$, tandis que les capacités thermiques à volume constant ou à pression constante, pour une phase condensée, s'identifient mutuellement :

$$\begin{aligned} C_{pm_{i_c}}^0 \simeq C_{Vm_{i_c}}^0 &\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} = \sum_{i_g} n_{i_g} C_{Vm_{i_g}}^0 + \sum_{i_c} n_{i_c} C_{Vm_{i_c}}^0 \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} = C_V^0 \text{ où } C_V^0 \triangleq \sum_{i=1}^N n_i C_{Vm_i}^0 \end{aligned}$$



- La loi (45) montre qu’au cours de la première étape, l’énergie interne du système varie de la quantité :

$$dU = \Delta_r U^0(T_0) d\xi \Rightarrow \Delta U_1 = \Delta_r U^0(T_0) \times (\xi_f - \xi_i)$$

- La même loi révèle qu’au cours de la deuxième étape, l’énergie interne du milieu réactionnel varie de la quantité :

$$dU = C_V^0 dT \Rightarrow \Delta U_2 = C_V^0 \times (T_f - T_0) \text{ où } C_V^0 = \sum_{i=1}^N n_i(\xi_f) \times C_{V_{m_i}}^0$$

- En connaissant la chaleur Q_V reçue par le milieu (à volume constant), au cours de la réaction état initial \rightarrow état final, poser :

$$Q_V = \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta_r U^0(T_0) \times (\xi_f - \xi_i) + C_V^0 \times (T_f - T_0)$$

En général, la résolution de cette équation fournit T_f .

Remarque : Dans le cas d’une explosion, on admet généralement que la transformation est trop rapide pour qu’un échange de chaleur puisse s’effectuer avec l’extérieur : $Q_V = 0$.

- L’équation d’état du gaz parfait, appliquée à l’état final, fournit alors la pression P_f , souvent appelée **pression d’explosion**.

3 Évolution et équilibre d’un système

3.1 Évolution d’un système chimique

3.1.1 Affinité chimique

Définition 36. L’affinité chimique $\mathcal{A}(T, P, \xi)$ d’une réaction chimique s’identifie à l’opposé de l’enthalpie libre de réaction :

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) \hat{=} -\Delta_r G(T, P, \xi)$$

de même que son **affinité chimique standard** $\mathcal{A}^0(T)$ s’identifie à l’opposé de son enthalpie libre standard de réaction :

$$\mathcal{A}^0(T) \hat{=} -\Delta_r G^0(T)$$

Définition 37. Une équation-bilan :

$$\nu_1 X_1 + \cdots + \nu_r X_r = \nu_{r+1} X_{r+1} + \cdots + \nu_N X_N$$

est associée à un **quotient de réaction** Q défini par :

$$Q(T, P, \xi) \triangleq \prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_i}$$

où a_i désigne l'activité de chaque espèce X_i .

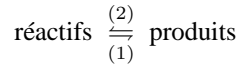
Considérons un système qui évolue chimiquement, en équilibre thermique ($T = T_{\text{ext}} = \text{cte}$) et mécanique $P = P_{\text{ext}} = \text{cte}$ avec l'extérieur. Son enthalpie libre varie alors de la quantité :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \Delta_r G d\xi = \Delta_r G d\xi$$

ce qui montre que :

$$\Delta_r G d\xi = -T_{\text{ext}} \delta S_{cr} \Rightarrow \mathcal{A}(T, P, \xi) \times d\xi = T_{\text{ext}} \delta S_{cr} \quad (46)$$

Cette relation prouve que, dans un cas général, toute réaction chimique s'accompagne d'une création d'entropie ($\delta S_{cr} \geq 0$). Notons (1) et (2) les deux sens d'évolution d'un système :



et distinguons plusieurs cas :

- Si $\mathcal{A}(T, P, \xi) > 0$, la relation (46) conduit à :

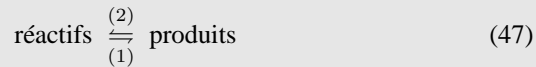
$$\mathcal{A}(T, P, \xi) d\xi > 0 \Rightarrow d\xi > 0$$

- Si $\mathcal{A}(T, P, \xi) < 0$, la relation (46) montre, au contraire, que :

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) d\xi < 0 \Rightarrow d\xi < 0$$

On pourra alors retenir que :

le signe de $\mathcal{A}(T, P, \xi)$ détermine le sens d'une réaction chimique :



- Si $\mathcal{A}(T, P, \xi) > 0$, la réaction évolue dans le sens (1) ;
- Si $\mathcal{A}(T, P, \xi) < 0$, la réaction évolue dans le sens (2).

Le potentiel chimique d'une espèce X_i pouvant s'exprimer en fonction de son activité :

$$\mu_i = \mu_{i, \text{réf}}^0 + RT \ln a_i$$

il s'ensuit que :

$$\begin{aligned}\Delta_r G(T, P, \xi) &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mu_i = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mu_{i, \text{réf}}^0 + RT \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \ln a_i \\ &= \Delta_r G^0(T) + RT \ln \left(\prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_i} \right) \\ \Rightarrow \mathcal{A}(T, P, \xi) &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln Q(T, P, \xi)\end{aligned}$$

On peut dès lors définir une constante $K^0(T)$, ne dépendant que de T , telle que :

$$\Delta_r G^0(T) \hat{=} -RT \ln K^0(T) \Leftrightarrow K^0(T) = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} \right]$$

à partir de laquelle l'affinité chimique s'écrit :

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) = RT \ln \left[\frac{K^0(T)}{Q(T, P, \xi)} \right] \quad (48)$$

La grandeur $K^0(T)$ est appelée **constante de réaction**.

Remarque : Cette dernière expression de $\mathcal{A}(T, P, \xi)$ montre que :

- si $Q(T, P, \xi) < K^0(T)$, la réaction (47) évolue dans le sens (1) ;
- si $Q(T, P, \xi) > K^0(T)$, la réaction (47) évolue dans le sens (2).

3.1.2 Équilibres chimiques

Le signe de \mathcal{A} détermine le sens d'évolution de la transformation réactifs $\xrightleftharpoons[(1)]{(2)}$ produits.

Or, l'équilibre caractérisant l'absence d'évolution, il correspond nécessairement à l'annulation de \mathcal{A} :

$$\mathcal{A}(T, P, \xi_e) = 0 \Rightarrow \text{équilibre.}$$

Remarque : La réciproque n'est pas nécessairement vraie : un système peut ne pas évoluer sans présenter une configuration d'équilibre :

- l'évolution est parfois tellement lente qu'elle semble ne pas se produire (c'est le cas de la transformation du diamant en graphite) ; il s'agit d'un **blocage cinétique**.
- la quantité de réactifs (ou de produits) n'est pas suffisante pour que la réaction se produise ; il s'agit d'une **rupture d'équilibre**.

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, la relation (48) montre que le quotient de réaction $Q(T, P, \xi_e)$ s'identifie à $K^0(T)$; il s'agit de la relation de **Guldberg et Waage** :

$$Q(T, P, \xi_e) = K^0(T) \text{ à l'équilibre.}$$

Définition 38. On appelle **température d'inversion** la température T_i pour laquelle l'enthalpie standard d'une réaction est nulle :

$$\Delta_r G^0(T_i) = 0$$

Remarque : Lorsque $T = T_i$:

$$K^0(T_i) = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T_i)}{RT_i} \right] \Rightarrow K^0(T_i) = 0$$

3.1.3 Relation de Van't Hoff

Dans la relation de Gibbs-Helmholtz : $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$, $\Delta_r G^0$ peut être substitué par $-RT \ln K^0$, auquel cas apparaît la **relation de Van't Hoff** qui indique comment la constante d'équilibre $K^0(T)$ dépend de la température :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (49)$$

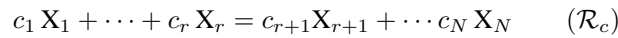
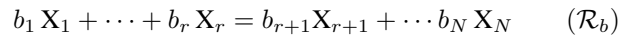
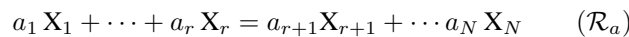
Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température ; la relation de Van't Hoff fournit alors :

$$\int_{\ln K^0(T_0)}^{\ln K^0(T)} d \ln K^0 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln K^0(T) = \ln K^0(T_0) + \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (50)$$

Remarque : Une réaction exothermique est caractérisée par $\Delta_r H^0 < 0$; la relation (49) montre que $K^0(T)$ est alors une fonction décroissante de la température si bien qu'une augmentation de la température ne favorise pas le déroulement d'une réaction exothermique.

3.1.4 Cas de plusieurs réactions

Considérons trois réactions, dont les équations-bilan :



sont combinaisons linéaires les unes des autres ; par exemple :

$$\mathcal{R}_a = \beta \mathcal{R}_b + \gamma \mathcal{R}_c$$

La loi de Hess précise alors que les enthalpies standard de ces réactions vérifient :

$$\Delta_r G_a^0 = \beta \Delta_r G_b^0 + \gamma \Delta_r G_c^0$$

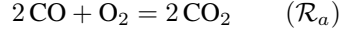
Les constantes des réactions vérifient donc :

$$-RT \ln K_a^0 = -RT (\beta \ln K_b^0 + \gamma \ln K_c^0)$$

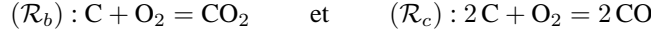
d'où il découle que :

$$\mathcal{R}_a = \beta \mathcal{R}_b + \gamma \mathcal{R}_c \Rightarrow K_a^0 = (K_b^0)^\beta \times (K_c^0)^\gamma$$

Par exemple l'équation d'oxydation du monoxyde de carbone :



peut être considérée comme une combinaison linéaire des équations :



$$\begin{array}{rcl} (\mathcal{R}_a) & 2 \text{CO} + \text{O}_2 & = 2 \text{CO}_2 \\ (\mathcal{R}_c) & 2 \text{C} + \text{O}_2 & = 2 \text{CO} \\ \hline (\mathcal{R}_a + \mathcal{R}_c) & 2 \text{C} + 2 \text{O}_2 & = 2 \text{CO}_2 \end{array}$$

Cette combinaison linéaire s'exprime alors par :

$$\mathcal{R}_a + \mathcal{R}_c = 2 \mathcal{R}_b \Rightarrow \mathcal{R}_a = 2 \mathcal{R}_b - \mathcal{R}_c \Rightarrow K_a^0 = \frac{(K_b^0)^2}{K_c^0} \quad (51)$$

Or, en notant a_{CO} , a_{O_2} , a_{CO_2} , a_{C} les activités de CO, O₂, CO₂ et C, lorsque les équilibres \mathcal{R}_a , \mathcal{R}_b et \mathcal{R}_c sont atteints, la relation de Guldberg et Waage impose :

$$K_a^0 = \frac{a_{\text{CO}_2}^2}{a_{\text{CO}}^2 a_{\text{O}_2}} \quad K_b^0 = \frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{C}} a_{\text{O}_2}} \quad K_c^0 = \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}}^2 a_{\text{O}_2}}$$

Il s'ensuit que :

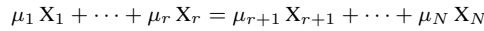
$$\frac{(K_b^0)^2}{K_c^0} = \frac{a_{\text{CO}_2}^2}{a_{\text{C}}^2 a_{\text{O}_2}^2} \times \frac{a_{\text{C}}^2 a_{\text{O}_2}}{a_{\text{CO}}^2} = \frac{a_{\text{CO}_2}^2}{a_{\text{O}_2} a_{\text{CO}}^2} = K_a^0$$

ce qui confirme la relation (51).

Si, dans un système, peuvent se produire M réactions caractérisées par leurs affinités chimiques \mathcal{A}_μ et par leurs avancements ξ_μ , l'équilibre chimique est réalisé²⁷ lorsque :

$$\sum_{\mu=1}^M \mathcal{A}_\mu d\xi_\mu = 0 \Rightarrow \mathcal{A}_\mu(T, P, \xi_{\mu\text{éq}}) = 0$$

²⁷Considérons un système constitué des espèces X_1, \dots, X_N pouvant réagir selon M réactions d'équations-bilan :



chacune des réactions $(\mathcal{R}_\mu, \mu \in \{1, \dots, M\})$ étant caractérisée par son avancement ξ_μ , son enthalpie libre $\Delta_r G_\mu$ et son affinité chimique \mathcal{A}_μ :

$$\Delta_r G_\mu = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = -\mathcal{A}_\mu$$

À température et à pression constantes, une évolution de ce système produit une variation de son enthalpie libre :

$$dG = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

3.2 Déplacement des équilibres

Définition 39. On appelle **déplacement d'un équilibre** la modification d'un paramètre d'état (température, pression ou composition) à partir d'un état d'équilibre ; la relaxation du système fera alors apparaître un nouvel état d'équilibre.

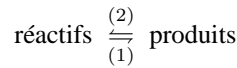
Remarque : *Il ne faut pas confondre déplacement d'équilibre et rupture d'équilibre ; dans ce dernier cas, l'absence d'évolution du système ne traduit pas l'apparition d'un équilibre.*

3.2.1 Influence de la température

Considérons un système à la température T_e , sous la pression P et d'avancement ξ_e à l'équilibre ; cet équilibre chimique impose l'identité entre la constante $K^0(T_e)$ et le quotient de la réaction :

$$Q(T_e, P, \xi_e) = K^0(T_e)$$

Si l'on modifie la température (qui prend alors la valeur T) sans modifier la pression P et l'avancement ξ_e de la réaction :



le système sort de son état d'équilibre ; son évolution est prévisible à partir de l'expression de son affinité chimique :

$$\mathcal{A}(T, P, \xi_e) = RT \ln \left[\frac{K^0(T)}{Q(T, P, \xi_e)} \right]$$

Or, en l'absence de changement d'état entre T et T_e , le quotient de réaction ne dépend pas de la température, ce qui a pour conséquence :

$$\begin{aligned} Q(T, P, \xi_e) &= Q(T_e, P, \xi_e) = K^0(T_e) \\ \Rightarrow \mathcal{A}(T, P, \xi_e) &= RT \ln \left[\frac{K^0(T)}{K^0(T_e)} \right] \end{aligned}$$

où l'espèce X_i est impliquée à priori dans les M réactions :

$$\begin{aligned} dn_i &= \sum_{\mu=1}^M \bar{\mu}_i d\xi_\mu \\ \Rightarrow dG &= \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} d\xi_\mu \\ \Rightarrow dG &= \sum_{\mu=1}^M d\xi_\mu \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_{\mu=1}^M \Delta_r G_\mu d\xi_\mu = - \sum_{\mu=1}^M \mathcal{A}_\mu d\xi_\mu \end{aligned}$$

Par suite, l'équilibre d'un tel système est caractérisé par :

$$dG = 0 \Rightarrow \sum_{\mu=1}^M \mathcal{A}_\mu d\xi_\mu = 0$$

Il découle alors de la relation (50) de la page 49 que :

$$\begin{aligned}\ln K^0(T) - \ln K^0(T_e) &= \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T} \right) = \ln \left[\frac{K^0(T)}{K^0(T_e)} \right] \\ \Rightarrow \mathcal{A}(T, P, \xi_e) &= \Delta_r H^0 \times \left(\frac{T}{T_e} - 1 \right)\end{aligned}$$

Plusieurs cas peuvent dès lors se présenter :

- Si la réaction est exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$), une augmentation de la température ($T > T_e$) rend $\mathcal{A}(T, P, \xi_e)$ négatif ; la réaction évolue dans le sens (2). En revanche, une diminution de la température ($T < T_e$) rend $\mathcal{A}(T, P, \xi_e)$ positif, ce qui signifie que la réaction évolue dans le sens (1).
- Si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$) les conclusions s'inversent : une augmentation de la température ($T > T_e$) produit le déplacement de l'équilibre dans le sens (1) (car $\mathcal{A}(T, P, \xi_e) > 0$) tandis qu'un abaissement de température ($T < T_e$) provoque son déplacement dans le sens (2) (car $\mathcal{A}(T, P, \xi_e) < 0$).

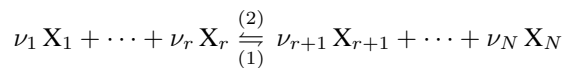
	Réaction exothermique	Réaction endothermique
$T > T_e$	réactif $\xleftarrow{(2)}$ produits	réactifs $\xrightarrow{(1)}$ produits
$T < T_e$	réactifs $\xrightarrow{(1)}$ produits	réactifs $\xleftarrow{(2)}$ produits

L'influence de la température sur le déplacement d'un équilibre peut se traduire en termes d'**effet modérateur**, énoncé par la **loi de Van't Hoff** :

une variation isobare de température provoque le déplacement d'un équilibre dans le sens qui s'oppose à cette variation. Par exemple, une augmentation de la température produit un déplacement de l'équilibre dans le sens de l'absorption de chaleur.

3.2.2 Influence de la pression

Considérons un équilibre, d'équation chimique :



atteint à la pression P_e , à la température T et caractérisé par l'avancement ξ_e . Cet état d'équilibre est décrit par l'identité :

$$Q(T, P_e, \xi_e) = K^0(T)$$

où le quotient de réaction s'exprime en fonction des activités des phases condensées (d'indice i_c) et des espèces gazeuses (d'indice i_g) :

$$Q(T, P_e, \xi_e) = \prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_i} = \prod_{i_c} a_{i_c}^{\bar{\nu}_{i_c}} \times \prod_{i_g} a_{i_g}^{\bar{\nu}_{i_g}}$$

ces dernières activités pouvant s'exprimer en fonction des fractions molaires x_{i_g} des espèces X_{i_g} dans la phase gazeuse et de la pression P_e :

$$a_{i_g} = x_{i_g} \times \frac{P}{P^0} \Rightarrow Q(T, P_e, \xi_e) = \prod_{i_c} a_{i_c}^{\bar{\nu}_{i_c}} \times \prod_{i_g} \left(\frac{x_{i_g}}{P^0} \right)^{\bar{\nu}_{i_g}} \times P_e^{\bar{\nu}_{i_g}} \quad (52)$$

Depuis cet état d'équilibre, envisageons une modification de la pression (qui prend la valeur P) à température constante et à composition constante ($\xi = \xi_e$).

Par analogie avec le résultat (52), le quotient de réaction vaut désormais :

$$Q(T, P, \xi_e) = \prod_{i_c} a_{i_c}^{\bar{\nu}_{i_c}} \times \prod_{i_g} \left(\frac{x_{i_g}}{P^0} \right)^{\bar{\nu}_{i_g}} \times P^{\bar{\nu}_{i_g}}$$

tandis que l'affinité chimique vaut :

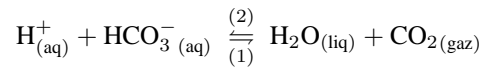
$$\mathcal{A}(T, P, \xi_e) = RT \ln \left[\frac{K^0(T)}{Q(T, P, \xi_e)} \right] = RT \ln \left[\frac{Q(T, P_e, \xi_e)}{Q(T, P, \xi)} \right]$$

où :

$$\begin{aligned} \frac{Q(T, P_e, \xi_e)}{Q(T, P, \xi_e)} &= \prod_{i_g} \left(\frac{P_e}{P} \right)^{\bar{\nu}_{i_g}} \Rightarrow \mathcal{A}(T, P, \xi_e) = RT \ln \left[\prod_{i_g} \left(\frac{P_e}{P} \right)^{\bar{\nu}_{i_g}} \right] \\ &\Rightarrow \mathcal{A}(T, P, \xi_e) = RT \ln \left(\frac{P_e}{P} \right) \times \sum_{i_g} \bar{\nu}_{i_g} \end{aligned}$$

À nouveau, plusieurs cas peuvent se présenter :

- Si $\sum_{i_g} \bar{\nu}_{i_g} > 0$, une diminution de pression ($P < P_e$) provoquera un déplacement de l'équilibre dans le sens (1), c'est-à-dire dans le sens de la production de gaz (car $\sum_{i_g} \bar{\nu}_{i_g} > 0$). Par exemple, le gaz carbonique contenu dans une boisson gazeuse peut participer à la réaction d'équation-bilan :

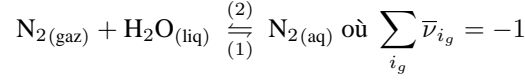


En débouchant la bouteille, on abaisse la pression du milieu réactionnel qui évolue alors dans le sens (1) (car $\sum_{i_g} \bar{\nu}_{i_g} = 1 > 0$), ce qui produit l'effervescence.

En revanche, une augmentation de la pression ($P > P_e$) déplacera l'équilibre dans le sens (2) ; il est ainsi possible de gazéifier une boisson en la maintenant à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

- Si $\sum_{i_g} \bar{\nu}_{i_g} < 0$, une diminution de pression ($P < P_e$) déplacera l'équilibre dans le sens (2) (car $\sum_{i_g} \bar{\nu}_{i_g} < 0 \Rightarrow \mathcal{A}(T, P, \xi_e) < 0$), c'est-à-dire à nouveau dans le

sens de la production de gaz. Par exemple, un abaissement de la pression entraîne la libération d'azote gazeux par la réaction d'équation :



C'est cette libération d'azote gazeux dans le sang des plongeurs qui peut leur être fatale lors de leur montée vers la surface de l'eau. En revanche, une augmentation de pression provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens (1) de la disparition des espèces gazeuses.

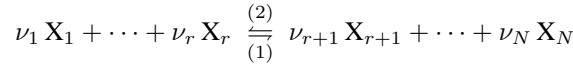
En conclusion, l'effet modérateur d'un équilibre se manifeste également à l'égard de la pression, ce que traduit la **loi de Le Châtelier** :

Une variation isotherme de pression provoque le déplacement d'un équilibre dans le sens qui produit ou qui consomme des espèces gazeuses, de manière à s'opposer à la variation de pression.

Remarque : L'effet modérateur évoqué par la loi de Le Châtelier n'est prévisible que lorsque la température du milieu demeure constante ; par exemple, lors d'une transformation adiabatique, seul le détail des calculs permettra de conclure.

3.2.3 Modification de la composition

Considérons un système (S) homogène, siège d'une réaction en phase gazeuse, d'équation :



Lorsque l'équilibre est atteint, le quotient de réaction Q_e s'identifie à la constante $K^0(T)$ de la réaction :

$$K^0(T) = Q_e = \prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_i}$$

où les activités a_i des espèces gazeuses X_i s'expriment en fonction des quantités de matière n_{ie} de X_i , de la quantité totale n_e de gaz et de la pression P du milieu réactionnel :

$$a_i = \frac{n_{ie}}{n_e} \times \frac{P}{P^0} \Rightarrow K^0(T) = \prod_{i=1}^N \left(\frac{n_{ie} P}{P^0} \right)^{\bar{\nu}_i} \times \left(\frac{1}{n_e} \right)^{\bar{\nu}_i}$$

En maintenant la température T , la pression P et les quantités de matière n_{ie} à l'équilibre, étudions l'influence de l'introduction de ε mol d'un gaz inerte ; la quantité totale de gaz devient alors : $n' = n_e + \varepsilon$ tandis que le quotient de réaction vaut :

$$Q' = \prod_{i=1}^N \left(\frac{n_{ie} P}{P^0} \right)^{\bar{\nu}_i} \times \left(\frac{1}{n'} \right)^{\bar{\nu}_i} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{n_{ie} P}{P^0} \right)^{\bar{\nu}_i} \times \left(\frac{1}{n_e + \varepsilon} \right)^{\bar{\nu}_i}$$

Ce faisant, l'affinité chimique du système vaut :

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= RT \ln \left[\frac{K^0(T)}{Q'} \right] = RT \ln \left[\prod_{i=1}^N \left(\frac{n_e + \varepsilon}{n_e} \right)^{\bar{\nu}_i} \right] \\ \Rightarrow \mathcal{A} &= RT \ln \left(1 + \frac{\varepsilon}{n_e} \right) \times \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i\end{aligned}$$

Si $\sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i > 0$, $\mathcal{A} > 0$ indique que la réaction est déplacée dans le sens (1) où elle

produit du gaz tandis que si $\sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i < 0$, $\mathcal{A} < 0$ signifie que la réaction évolue dans

le sens (2), à nouveau dans le sens de la production de gaz ; l'effet modérateur de l'équilibre est encore mis en évidence par son opposition à la dilution induite par un ajout de ε mol de gaz inerte.

4 Équilibres binaires liquide-vapeur

4.1 Paramètres du système

Le **système binaire** est composé de deux espèces A et B qui peuvent se présenter en phase gazeuse ou liquide. Un tel système peut être décrit par :

– LES FRACTIONS MOLAIRES

Soient n_{Av} , $n_{A\ell}$ et n_A les quantités de matière de l'espèce A respectivement dans la phase vapeur, dans la phase liquide et dans le système ; on adoptera des notations analogues pour l'espèce B. Soient enfin n_v , n_ℓ et n les quantités de matière dans la phase vapeur, dans la phase liquide et dans le système :

VAPEUR	
n_{Av}	n_{Bv}
LIQUIDE	
$n_{A\ell}$	$n_{B\ell}$

$$\begin{cases} n_v = n_{Av} + n_{Bv} \\ n_\ell = n_{A\ell} + n_{B\ell} \\ n = n_v + n_\ell \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} n_A = n_{Av} + n_{A\ell} \\ n_B = n_{Bv} + n_{B\ell} \end{cases}$$

Ces quantités de matière sont à l'origine des fractions molaires de A et B dans chacune des phases et dans le système :

$$\begin{array}{lll} x_A \hat{=} \frac{n_A}{n} & x_B \hat{=} \frac{n_B}{n} & x_A + x_B = 1 \\ x_{A\ell} \hat{=} \frac{n_{A\ell}}{n_\ell} & x_{B\ell} \hat{=} \frac{n_{B\ell}}{n_\ell} & x_{A\ell} + x_{B\ell} = 1 \\ x_{Av} \hat{=} \frac{n_{Av}}{n_v} & x_{Bv} \hat{=} \frac{n_{Bv}}{n_v} & x_{Av} + x_{Bv} = 1 \end{array}$$

– LES FRACTIONS MASSIQUES

Notons m_{Av} , $m_{A\ell}$ et m_A les masses de A respectivement dans la phase vapeur, dans la phase liquide et dans le système, de même que m_{Bv} , $m_{B\ell}$ et m_B désignent les masses respectives dans la phase vapeur, dans la phase liquide et dans le système.

Le système possède alors une masse m , dont m_v de phase vapeur et m_ℓ de phase liquide :

VAPEUR	
m_{Av}	m_{Bv}
LIQUIDE	
$m_{A\ell}$	$m_{B\ell}$

$$\begin{cases} m_v = m_{Av} + m_{Bv} \\ m_\ell = m_{A\ell} + m_{B\ell} \\ m = m_v + m_\ell \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} m_A = m_{Av} + m_{A\ell} \\ m_B = m_{Bv} + m_{B\ell} \end{cases}$$

Les fractions massiques de A et B sont alors définies, dans le système ou dans les phases liquide et vapeur, par les rapports :

$$\begin{aligned} w_A &\hat{=} \frac{m_A}{m} & w_B &\hat{=} \frac{m_B}{m} & w_A + w_B &= 1 \\ w_{A\ell} &\hat{=} \frac{m_{A\ell}}{m_\ell} & w_{B\ell} &\hat{=} \frac{m_{B\ell}}{m_\ell} & w_{A\ell} + w_{B\ell} &= 1 \\ w_{Av} &\hat{=} \frac{m_{Av}}{m_v} & w_{Bv} &\hat{=} \frac{m_{Bv}}{m_v} & w_{Av} + w_{Bv} &= 1 \end{aligned}$$

Il est possible d'exprimer²⁸ les fractions massiques en fonction des fractions molaires :

²⁸ Soient M_A et M_B les masses molaires des espèces A et B, à partir desquelles peuvent s'exprimer les masses de A et de B dans la phase liquide :

$$m_\ell = m_{A\ell} + m_{B\ell} \quad \text{où} \quad \begin{cases} m_{A\ell} = n_{A\ell} M_A = x_{A\ell} n_\ell M_A \\ m_{B\ell} = n_{B\ell} M_B = x_{B\ell} n_\ell M_B \end{cases}$$

La fraction massique $w_{A\ell}$ de A dans la phase liquide vaut alors :

$$\begin{aligned} w_{A\ell} &\hat{=} \frac{m_{A\ell}}{m_\ell} = \frac{m_{A\ell}}{m_{A\ell} + m_{B\ell}} = \frac{x_{A\ell} M_A}{x_{A\ell} M_A + x_{B\ell} M_B} \\ \Rightarrow w_{A\ell} &= \frac{x_{A\ell} M_A}{x_{A\ell} M_A + (1 - x_{A\ell}) M_B} \quad \text{car } x_{B\ell} + x_{A\ell} = 1 \end{aligned} \quad (53)$$

La fraction massique de B dans la phase liquide s'en déduit alors :

$$\begin{aligned} w_{B\ell} &= 1 - w_{A\ell} = 1 - \frac{x_{A\ell} M_A}{x_{A\ell} M_A + x_{B\ell} M_B} = \frac{x_{B\ell} M_B}{x_{B\ell} M_B + x_{A\ell} M_A} \\ \Rightarrow w_{B\ell} &= \frac{x_{B\ell} M_B}{x_{B\ell} M_B + (1 - x_{B\ell}) M_A} \end{aligned}$$

La relation (53) conduit à :

$$\begin{aligned} x_{A\ell} M_A &= x_{A\ell} w_{A\ell} M_A + w_{A\ell} M_B - x_{A\ell} w_{A\ell} M_B \\ \Rightarrow x_{A\ell} [M_A (1 - w_{A\ell}) + M_B w_{A\ell}] &= w_{A\ell} M_B \\ \Rightarrow x_{A\ell} &= \frac{w_{A\ell} M_B}{M_A (1 - w_{A\ell}) + M_B w_{A\ell}} \end{aligned}$$

$$w_{A\ell} = \frac{x_{A\ell} M_A}{x_{A\ell} M_A + (1 - x_{A\ell}) M_B} \text{ et } w_{B\ell} = \frac{x_{B\ell} M_B}{x_{B\ell} M_B + (1 - x_{B\ell}) M_A}$$

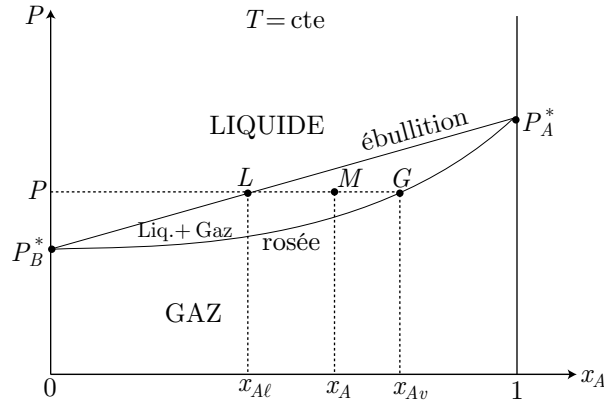
et réciproquement :

$$x_{A\ell} = \frac{w_{A\ell} M_B}{M_A (1 - w_{A\ell}) + M_B w_{A\ell}} \text{ et } x_{B\ell} = \frac{w_{B\ell} M_A}{M_B (1 - w_{B\ell}) + M_A w_{B\ell}}$$

4.2 Diagrammes binaires isothermes

4.2.1 Présentation

Un diagramme binaire isotherme représente, pour une température fixée, la pression d'équilibre en fonction de la composition du système (la fraction molaire x_A de A, par exemple). Un mélange idéal présente un diagramme binaire dont l'allure est la suivante :



Dans un tel diagramme, on rencontre :

- une **courbe d'ébullition**, d'équation²⁹

$$P(x_{A\ell}) = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) \times x_{A\ell} \quad (54)$$

²⁹Intéressons-nous à l'espèce A qui peut exister dans la phase liquide ou dans la phase gazeuse ; lorsque l'équilibre : $A_{(liq)} \rightleftharpoons A_{(gaz)}$ est réalisé pour A, le quotient de réaction s'identifie à la constante $K^0(T)$ de cet équilibre :

$$K^0(T) = Q = \frac{a_{A(gaz)}}{a_{A(liq)}}$$

où les activités de $A_{(gaz)}$ et de $A_{(liq)}$ sont données par :

$$\begin{cases} a_{A(gaz)} = \frac{P_A}{P^0} \\ a_{A(liq)} = x_{A\ell} \end{cases} \Rightarrow \frac{P_A}{P^0} \times \frac{1}{x_{A\ell}} = K^0(T) \Rightarrow P_A = K^0(T) P^0 \times x_{A\ell}$$

Or, lorsque $x_{A\ell} = 1$, la pression partielle de A est aussi la pression de vapeur saturante P_A^* :

$$P_A^* = K^0(T) P^0 \times 1 \Rightarrow P_A = x_{A\ell} P_A^*$$

Cette loi, qui constitue la **loi de Raoult**, précise que la pression partielle de A est proportionnelle à la fraction molaire de A dans la phase liquide.

où P_B^* et P_A^* représentent les pressions de vapeur saturante de B (pur) et de A (pur) respectivement. Cette courbe décrit la pression d'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse du mélange binaire, en fonction de la fraction molaire $x_{A\ell}$ de A dans la phase liquide, ce qui signifie également que, pour une pression P donnée, son point caractéristique (L) permet de connaître $x_{A\ell}$. Si la pression du milieu dépasse la valeur $P(x_{A\ell})$, pour $x_{A\ell}$ fixé, le système devient complètement liquide.

- une **courbe de rosée**, dont l'équation découle de la relation (54) dans laquelle la pression partielle P_A dépend simultanément de $x_{A\ell}$ ($P_A = x_{A\ell} P_A^*$) et de x_{Av} ($P_A = x_{Av} P$) :

$$\begin{aligned} x_{A\ell} P_A^* &= x_{Av} P \Rightarrow x_{A\ell} = x_{Av} \times \frac{P}{P_A^*} \\ &\Rightarrow P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) \times \frac{P}{P_A^*} x_{Av} \\ &\Rightarrow P P_A^* = P_A^* P_B^* + P \times (P_A^* - P_B^*) x_{Av} \\ &\Rightarrow P(x_{Av}) = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) x_{Av}} \end{aligned}$$

Cette courbe représente la pression $P(x_{Av})$ d'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse, en fonction de x_{Av} : pour x_{Av} fixé, si la pression P est supérieure à celle du point L de la courbe d'ébullition, la phase liquide apparaît.

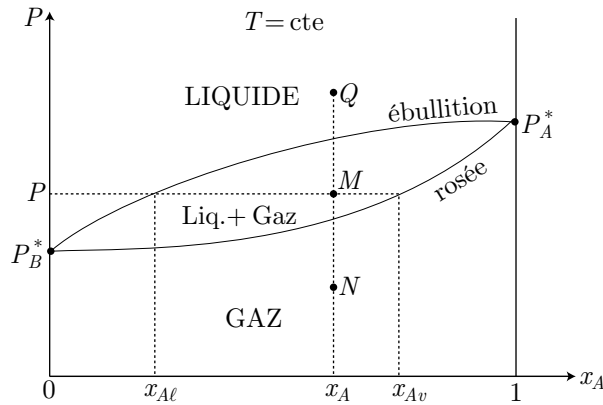
Ces deux courbes délimitent trois domaines :

- En dessous de la courbe de rosée, le système est exclusivement gazeux quel que soit le point représentatif du système.
- Entre la courbe de rosée et la courbe d'ébullition, le système binaire est composé d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. Pour une pression P donnée, la composition du système peut être décrite par :
 - la proportion totale en A : $x_A = \hat{=}\frac{n_A}{n}$;
 - la composition en A de sa phase gazeuse : $x_{Av} \hat{=}\frac{n_{Av}}{n_v}$, qui est l'abscisse du point G de la courbe de rosée ;
 - la composition en A de sa phase liquide : $x_{A\ell} \hat{=}\frac{n_{A\ell}}{n_\ell}$, qui est l'abscisse du point L de la courbe d'ébullition.

Dans un mélange réel, la courbe d'ébullition n'est plus linéaire :

Un raisonnement analogue permet d'exprimer la pression partielle $P_B = x_{B\ell} P_B^*$, et donc la pression totale du système :

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B = x_{A\ell} P_A^* + x_{B\ell} P_B^* = x_{A\ell} P_A^* + (1 - x_{A\ell}) P_B^* \\ &\Rightarrow P(x_{A\ell}) = P_B^* + x_{A\ell} \times (P_A^* - P_B^*) \end{aligned}$$

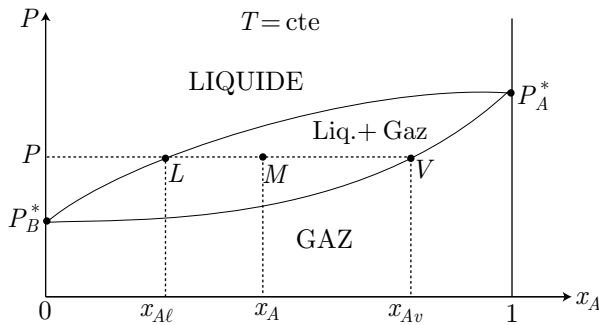


mais l'interprétation du diagramme reste la même :

- Si le point représentatif $N(x_A, P)$ se trouve sous la courbe de rosée, le système est complètement gazeux (x_A vaut x_{Av}).
- Si le point représentatif $M(x_A, P)$ se trouve entre les courbes de rosée et d'ébullition, le système est diphasé liquide+vapeur ; la composition des phases liquide ($x_{A\ell}$) et vapeur (x_{Av}) est fournie par les courbes de changement d'état.
- Si le point représentatif $Q(x_A, P)$ se trouve au-dessus de la courbe d'ébullition, le système est complètement liquide ($x_A = x_{A\ell}$).

4.2.2 Théorème des moments

Considérons un système binaire diphasé, décrit à la pression P par sa fraction molaire $x_A \hat{=} \frac{n_A}{n}$ dans le système, sa fraction molaire $x_{A\ell} \hat{=} \frac{n_{A\ell}}{n_\ell}$ dans la phase liquide et sa fraction molaire $x_{Av} \hat{=} \frac{n_{Av}}{n}$ dans la phase gazeuse.



Soient $M(x_A, P)$ le point représentatif du système, $V(x_{Av}, P)$ le point figuratif de la phase gazeuse et $L(x_{A\ell}, P)$ celui de la phase liquide. La quantité de matière en A

vaut :

$$\begin{aligned}
 n_A &= n_{A\ell} + n_{Av} \Rightarrow n x_A = n_\ell x_{A\ell} + n_v x_{Av} \\
 &\Rightarrow n x_A = n_\ell x_{A\ell} + (n - n_\ell) x_{Av} \\
 &\Rightarrow n (x_{Av} - x_A) = n_\ell (x_{Av} - x_{A\ell}) \\
 &\Rightarrow n_\ell = n \times \frac{x_{Av} - x_A}{x_{Av} - x_{A\ell}}
 \end{aligned}$$

tandis que :

$$n_v = n - n_\ell = n \times \left(1 - \frac{x_{Av} - x_A}{x_{Av} - x_{A\ell}} \right) = n \times \frac{x_A - x_{A\ell}}{x_{Av} - x_{A\ell}}$$

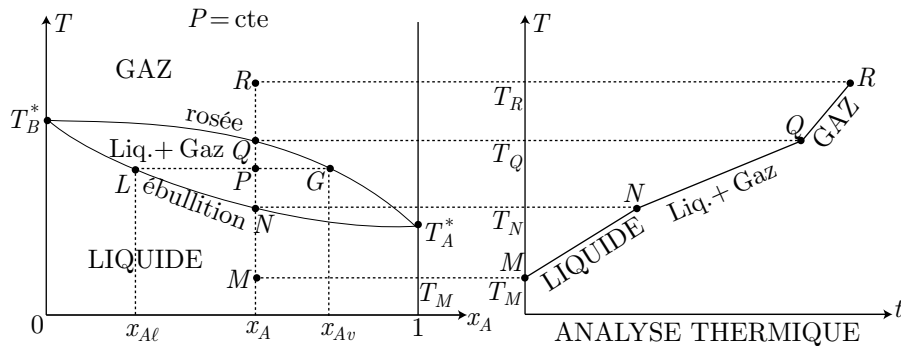
En remarquant que $x_{Av} - x_A = MV$, $x_A - x_{A\ell} = ML$ et $x_{Av} - x_{A\ell} = LV$, ces relations constituent le **théorème du moment** qui permet de connaître les quantités de matière dans les phases liquide et gazeuse, par simple lecture du diagramme :

$$n_\ell = n \times \frac{MV}{LV} \text{ et } n_v = \frac{ML}{LV}$$

4.3 Diagrammes binaires isobares

4.3.1 Présentation du diagramme

Dans un diagramme isobare sont représentées, pour une pression P fixées, les températures d'équilibre d'un système binaire en fonction des fractions molaires d'un constituant (par exemple A) dans chacune des phases :



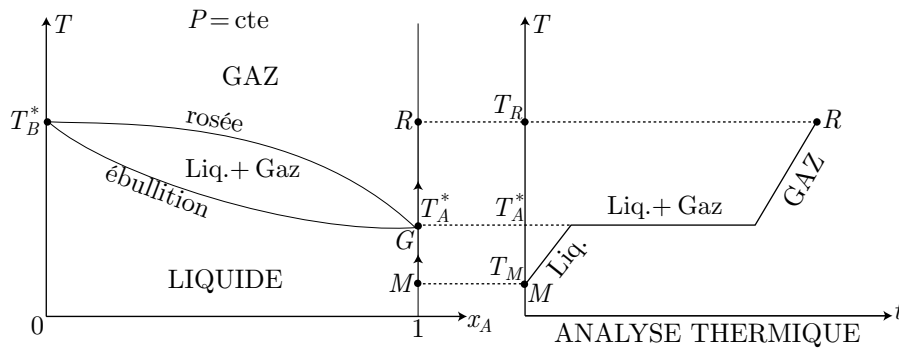
Les états situés au dessus de la courbe de rosée $T(x_{Av})$ correspondent aux états strictement gazeux du système tandis qu'en dessous de la courbe d'ébullition $T(x_{A\ell})$ se trouvent les points caractéristiques des états strictement liquides du système.

Depuis un point $M(x_A, T_M)$ figuratif d'un état liquide du système binaire, apportons régulièrement de la chaleur en maintenant la composition (x_A) constante ; une **analyse thermique** (suivi de la température T avec le temps t) permet d'étudier la composition du système :

- Du point M au point N , le système demeure liquide (avec $x_A = x_{A\ell}$) et sa température varie régulièrement de T_M à T_N .

- À partir du point N apparaît la première bulle de vapeur (ce qui justifie le nom de *courbe de rosée* donné à l'ensemble des points N). La température du système binaire ($A + B$) diphasé (liquide+gaz) augmente régulièrement de T_N à T_Q . Si la composition relative $x_A = \frac{n_A}{n}$ demeure constante, en revanche les compositions de chaque phase évoluent en même temps que les points caractéristiques G et L des phases gazeuse et liquide se rapprochent de Q ($x_{Av} \rightarrow x_A$) ou s'éloignent de N .
- Lorsque le système atteint l'état représenté par le point Q , $x_A \simeq x_{Av}$ et le système devient intégralement gazeux ; jusqu'au point R , la température de ce gaz augmente régulièrement de T_Q à T_R .

En comparaison, on peut également étudier la courbe d'analyse thermique du corps pur A :



Ce diagramme révèle que :

- du point M au point G , le système ne contient que $A_{(\text{liq})}$ dont la température augmente régulièrement jusqu'à T_A^* ;
- au point G se produit la transformation $A_{(\text{liq})} \rightarrow A_{(\text{gaz})}$ à la température T_A^* constante ; tant que les phases liquide et gazeuse coexistent, la température demeure constante contrairement à ce qui est observé pour un mélange binaire.
- lorsque la totalité de A a été vaporisée, le point représentatif du système ($A_{(\text{gaz})}$) se déplace de G à R , tandis que la température augmente régulièrement.

4.3.2 Équation des courbes

Les courbes de rosée ($T(x_{Av})$) ou d'ébullition ($T(x_{Al})$) correspondent à l'équilibre $A_{(\text{liq})} \rightleftharpoons A_{(\text{gaz})}$ établi, auquel cas le quotient de réaction s'identifie à la constante $K_A^0(T)$:

$$K_A^0(T) = Q = \frac{a(A_{(\text{gaz})})}{a(A_{(\text{liq})})} \left/ \begin{cases} a(A_{(\text{gaz})}) = x_{Av} \times \frac{P}{P^0} \\ a(A_{(\text{liq})}) = x_{Al} \end{cases} \right.$$

$$\Rightarrow K_A^0(T) = \frac{x_{Av} P}{x_{Al} P^0}$$

dont la dépendance en température est donnée par la loi (49) de la page 49 :

$$\frac{d \ln K_A^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_A^0}{RT^2} \Rightarrow d \ln K_A^0 = \frac{\Delta_r H_A^0}{R} \frac{dT}{T^2}$$

où $\Delta_r H_A^0$ désigne l'enthalpie standard du changement d'état ($A_{(liq)} \rightleftharpoons A_{(gaz)}$).

En notant $K_A^{*0}(T) = \frac{P}{P^0}$ la valeur de $K_A^0(T)$ lorsque A est pur ($x_{A\ell} = 1$ et $x_{Av} = 1$) et donc lorsque $T = T_A^*$, cette équation conduit à :

$$\begin{aligned} \int_{\ln K_A^{*0}}^{\ln K_A^0} d \ln K_A^0 &= \frac{\Delta_r H_A^0}{R} \int_{T_A^*}^T \frac{dT}{T^2} \\ \Rightarrow \ln \left(\frac{K_A^0}{K_A^{*0}} \right) &= \frac{\Delta_r H_A^0}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \\ \Rightarrow \ln \left(\frac{x_{Av}}{x_{A\ell}} \right) &= \frac{\Delta_r H_A^0}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \end{aligned}$$

En réitérant les calculs pour l'équilibre $B_{(liq)} \rightleftharpoons B_{(gaz)}$, on obtient finalement quatre équations dont x_{Av} , $x_{A\ell}$, x_{Bv} , $x_{B\ell}$ et T sont solutions :

$$\begin{cases} \ln \left(\frac{x_{Av}}{x_{A\ell}} \right) = \frac{\Delta_r H_A^0}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \\ \ln \left(\frac{x_{Bv}}{x_{B\ell}} \right) = \frac{\Delta_r H_B^0}{R} \left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} \right) \\ x_{Av} + x_{Bv} = 1 \\ x_{A\ell} + x_{B\ell} = 1 \end{cases}$$

de sorte que les courbes $T(x_{Av})$ et $T(x_{A\ell})$ peuvent être tracées.

4.3.3 Liquide et vapeur saturés

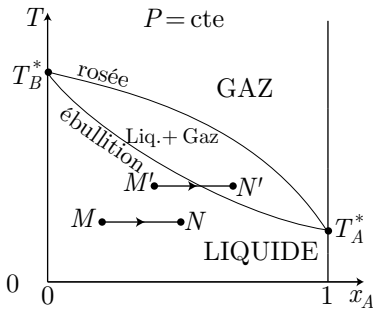
Définition 40. Le liquide est **saturé** en espèce A si de la vapeur apparaît à la suite de tout ajout d'une quantité élémentaire de A dans le milieu liquide homogène. De même, la vapeur est saturée en espèce A si tout ajout élémentaire de A dans le milieu y provoque l'apparition de liquide.

Considérons un système binaire exclusivement liquide, dans lequel l'espèce A est plus volatile que l'espèce B. Par définition :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

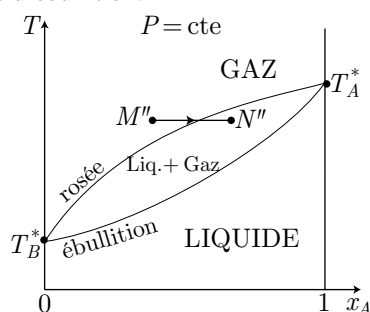
si bien qu'un ajout isotherme de A dans le milieu se traduit par une variation de la fraction molaire en A :

$$dx_A = \frac{(n_A + n_B) - n_A}{(n_A + n_B)^2} dn_A = \frac{n_B}{(n_A + n_B)^2} dn_A > 0$$



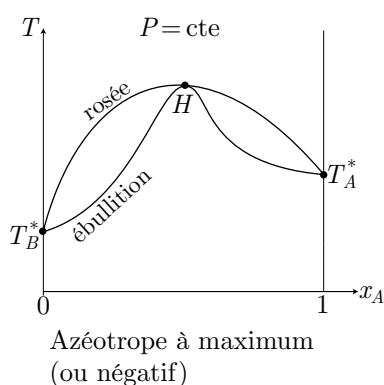
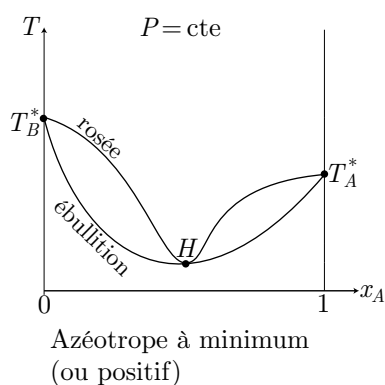
et donc par un déplacement du point figuratif vers la droite du diagramme isobare ; si le point M est assez éloigné de la courbe d'ébullition, le système demeure liquide. En revanche, pour que la vapeur apparaisse quelle que soit la valeur de $dn_A > 0$, il faut que le point M' soit infiniment proche de la courbe d'ébullition.

Considérons maintenant un système exclusivement gazeux, dans lequel l'espèce A est moins volatile que l'espèce B. À nouveau, un ajout de A se traduit par un déplacement ($M'' \rightarrow N''$) du point figuratif dans le diagramme, qui montre que le liquide peut apparaître, quel que soit $dn_A > 0$, si M'' est infiniment proche de la courbe de rosée.



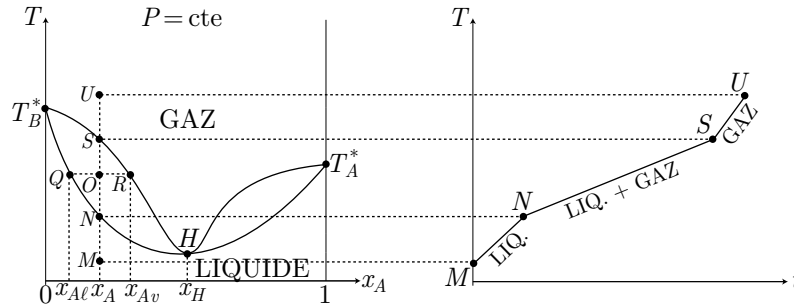
4.3.4 Azéotropisme

Définition 41. Un mélange est un **azéotrope** si les courbes de rosée et d'ébullition admettent le même extremum H ; s'il s'agit d'un minimum, l'azéotrope est **positif** (ou à **minimum**) et s'il s'agit d'un maximum, l'azéotrope est **négatif** (ou à **maximum**).



L'interprétation du diagramme est la même qu'en l'absence d'azéotrope, même si l'on doit distinguer trois cas :

– **Lorsque $x_A < x_H$:**



Un apport régulier de chaleur à pression (P) et composition (x_A) constantes permet l'analyse thermique du mélange azéotrope :

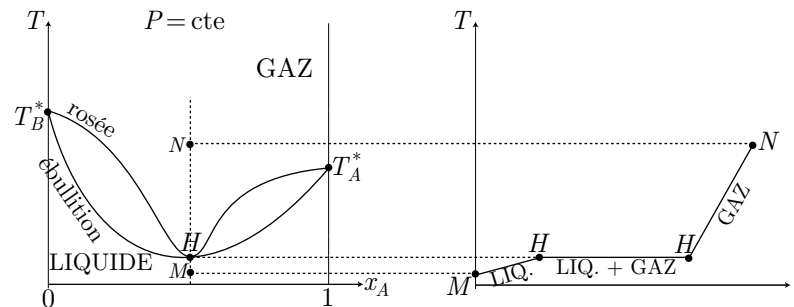
- Lorsque le point représentatif du système se déplace de M à N , le mélange est intégralement liquide .
- À partir du point N , qui appartient à la courbe d'ébullition, apparaît la première bulle de gaz ; la température du système diphasé (liquide+gaz) peut encore augmenter. Par exemple, le point O donne la composition des phases liquide (x_{Al}) et gazeuse (x_{Av}). On remarque que :

dans le cas d'un azéotrope à minimum, lorsque $x_A < x_H$, la vapeur est plus riche en A que le liquide.

La température peut encore augmenter jusqu'à ce que le système soit caractérisé par le point S de la courbe de rosée, où disparaît la dernière goutte de liquide.

- Le point caractéristique du système se déplace de S et U , tandis que la température de l'unique phase gazeuse augmente.

– **Lorsque $x_A = x_H$:**



Le point H étant le point d'intersection de la courbe de rosée $T(x_{Av})$ et de la courbe d'ébullition $T(x_{Al})$, on constate que :

$$x_A = x_H \Rightarrow x_{Al} = x_{Av}$$

Il s'ensuit que :

$$x_H = x_{Av} = \frac{n_{Av}}{n_v} = \frac{n_{Av}}{n_{Av} + n_{Bv}}$$

Or, les pressions partielles de A et B vérifient :

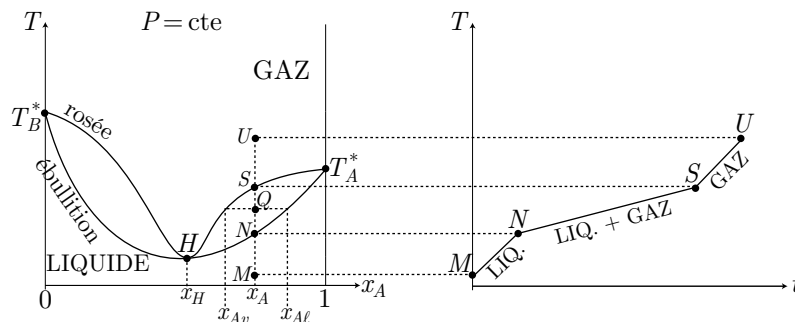
$$\begin{cases} P_A = \frac{n_{Av}}{n_v} P \\ P_B = \frac{n_{Bv}}{n_v} P \end{cases} \Rightarrow x_H = \frac{P_A}{P_A + P_B}$$

Quant à l'analyse thermique obtenue par un chauffage régulier du système, elle révèle que :

- tant que le mélange est intégralement liquide (points $M \rightarrow H$), sa température peut augmenter ;
- lorsque la température atteint la valeur T_H de l'azéotrope, les phases liquide et gazeuse coexistent et un chauffage ne peut pas modifier T_H ;
- quand la phase liquide a totalement disparu, le point figuratif du système peut à nouveau se déplacer de H à N , tandis que la température augmente de nouveau.

Remarque : L'analyse thermique d'un azéotrope ressemble à celle d'un corps pur. Cependant, une modification de la pression se traduit par un déplacement, voire une disparition, de H ; c'est ce qui distingue l'azéotrope du corps pur.

– Lorsque $x_A > x_H$:



- Tant que le système demeure liquide (son point figuratif se déplace de M à N), sa température peut augmenter consécutivement à un apport de chaleur.
- Lorsque le point représentatif du système atteint la courbe d'ébullition (N), la première bulle de gaz apparaît. À partir de cet état, les deux phases liquide et gazeuse coexistent tandis que le point figuratif du système (Q) se déplace verticalement ; la température du mélange augmente et le diagramme révèle que :

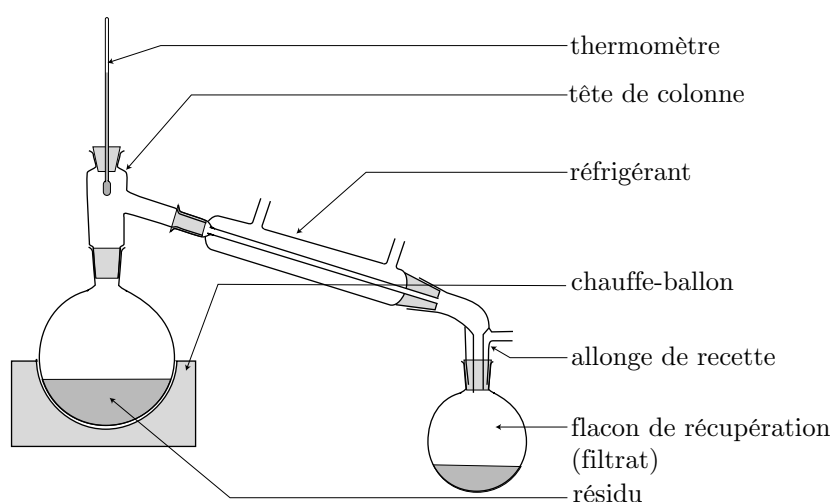
dans le cas d'un mélange azéotrope à minimum, lorsque $x_A > x_H$, la phase liquide est plus riche en A que la phase gazeuse, tandis que sa température continue à augmenter.

4.4 La distillation

4.4.1 Distillation simple

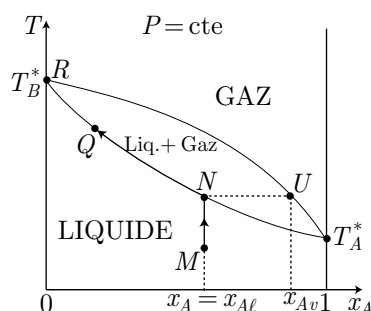
Une distillation simple consiste à porter un mélange à ébullition, puis à refroidir les vapeurs ainsi isolées du mélange initial.

Définition 42. À l'issue d'une distillation, la partie restant dans le récipient, qui contenait le mélange initial, s'appelle le **résidu**, tandis que le **filtrat** constitue la phase liquide qui a été séparée du mélange initial puis liquéfiée par refroidissement).



La composition du résidu et du filtrat dépend étroitement de l'existence ou non d'un azéotrope.

- En l'absence d'azéotrope, le chauffage du mélange, initialement liquide, à pression et composition constantes, se traduit par un déplacement vertical $M \rightarrow N$ de son point représentatif dans le diagramme. Dès que ce point atteint la courbe d'ébullition, la vapeur se forme, plus riche en espèce plus volatile (par exemple A) que la phase gazeuse, car $x_{Av} > x_{A\ell}$.



Aussi, le départ de la vapeur est-il suivi d'un appauvrissement de la phase liquide en espèce la plus volatile : le point N se déplace vers le point R pendant que $x_A = x_{A\ell}$ diminue. À la fin de la distillation :

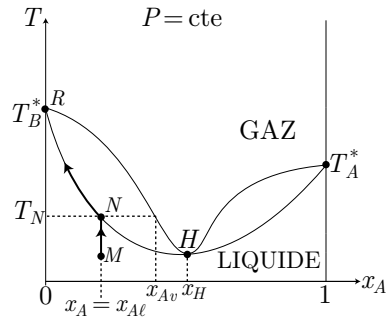
- le résidu contient le composé le moins volatile (ici B), presque pur ;
- le filtrat est un mélange des deux espèces (A et B) de composition :

$$0 < x_A < x_{Av}(U)$$

Remarque : Cette étude montre qu'une distillation simple ne permet pas d'isoler le composé le plus volatile d'un mélange.

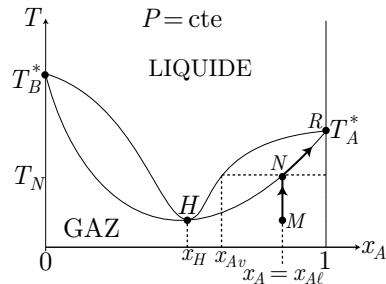
- La présence d'un azéotrope contraint à distinguer deux cas :

- Si $x_A < x_H$, la température du mélange liquide monte jusqu'à la valeur T_N où commence l'ébullition. Les premières bulles de gaz sont alors plus riches en A que la phase liquide ($x_{Av} > x_A = x_{A\ell}$) qui s'appauvrit ainsi progressivement en A. Le point figuratif du système se déplace alors vers le point R , ce qui montre qu'en fin de distillation :



- le résidu contient le composé B ($x_A = x_{A\ell} \simeq 0$) presque pur ;
- le filtrat est un mélange des deux espèces A et B.

- Si $x_A > x_H$, les premières bulles de vapeur produites lors de l'ébullition sont moins riches en A que le liquide ($x_{A\ell} = x_A > x_{Av}$). Dès lors, la phase liquide s'enrichit progressivement en A, tandis que le point représentatif du système se déplace vers R . C'est pourquoi, en fin de distillation :



- le résidu contient le composé A ($x_A = x_{A\ell} \simeq 1$) presque pur ;
- le filtrat est un mélange des deux espèces A et B.

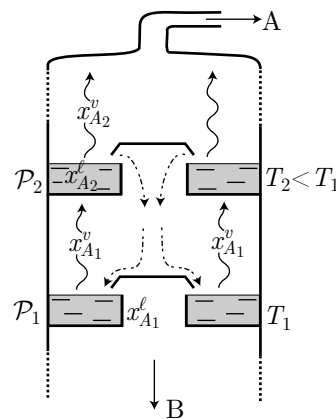
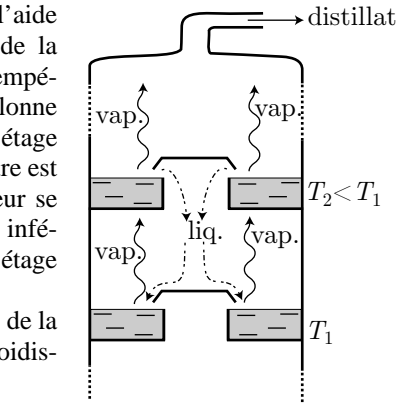
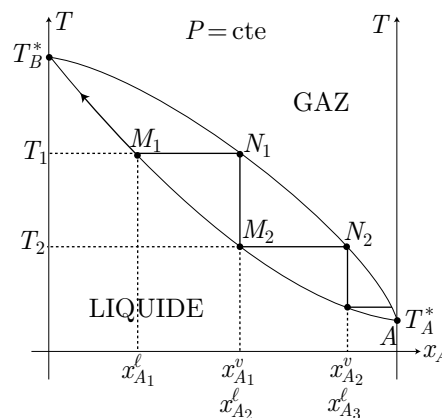
4.4.2 Distillation fractionnée

Une distillation fractionnée peut être réalisée à l'aide d'une **colonne à plateaux** : à chaque étage de la colonne se trouvent des plateaux dont la température décroît du bas vers le haut de la colonne ($T_1 > T_2 > \dots$). Les vapeurs formées à un étage s'élèvent jusqu'à l'étage suivant où la température est plus basse ($T_2 < T_1$) ; une partie de cette vapeur se liquéfie et retombe, éventuellement, sur l'étage inférieur, tandis que l'autre partie s'élève jusqu'à l'étage supérieur.

Les vapeurs récupérées dans la partie supérieure de la colonne constituent alors le distillat, après refroidissement et liquéfaction.

Le principe de fonctionnement de la distillation fractionnée dépend du mélange binaire utilisé :

MÉLANGE BINAIRE SANS AZÉOTROPE



Considérons le plateau \mathcal{P}_1 à la température T_1 , où la phase vapeur est représentée par le point N_1 lorsqu'elle quitte \mathcal{P}_1 . Cependant, arrivées sur \mathcal{P}_2 , ces vapeurs sont portées à la température T_2 ; le liquide ainsi obtenu sur \mathcal{P}_2 est plus riche en A que celui sur \mathcal{P}_1 ($x_{A2}^l > x_{A1}^l$), tandis que la vapeur portée à la température T_2 (représentée par le point N_2) s'élève vers le plateau \mathcal{P}_3 suivant. Ce faisant, plus la gaz monte dans la colonne, plus il s'enrichit en espèce volatile A ($x_{A1}^v < x_{A2}^v < x_{A3}^v \dots$), ce qui signifie aussi que le liquide restant s'appauvrit en A. Ce liquide est renvoyé sur les plateaux inférieurs de manière à y subir de nouvelles distillations ; plus le liquide est bas dans la colonne, plus il est riche en B ($x_A \rightarrow 0$). On retiendra ainsi que :

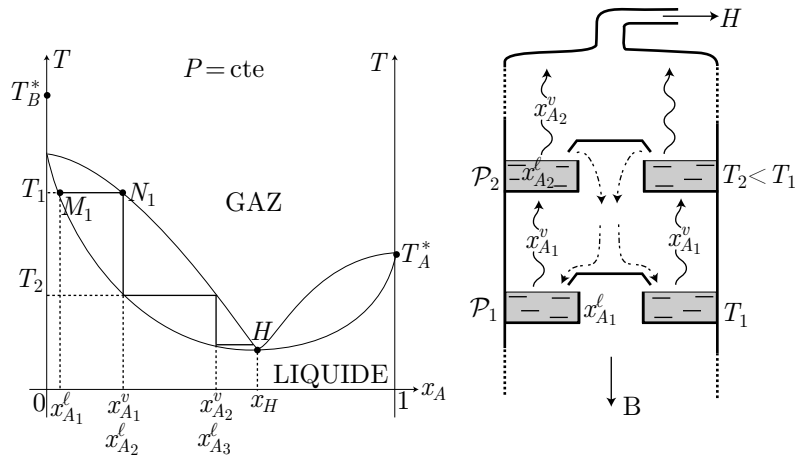
le distillat contient l'espèce la plus volatile (ici A pure) et le résidu contient l'autre espèce.

Remarque : Le nombre de plateaux que doit comporter la colonne correspond au nombre de paliers horizontaux (M_1N_1 , M_2N_2, \dots) que l'on peut dénombrer dans le diagramme binaire entre M_1 et A .

MÉLANGE BINAIRE AVEC AZÉOTROPE

La composition du résidu dépend de la composition initiale du mélange binaire :

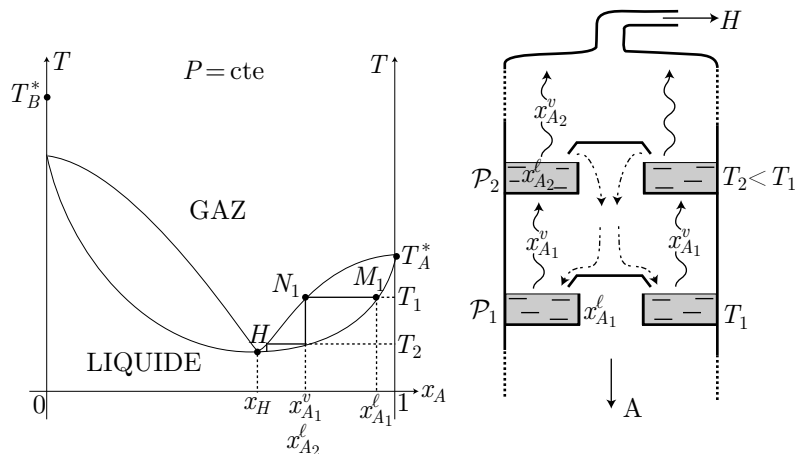
- Si $x_A < x_H$



La vapeur qui quitte le plateau \mathcal{P}_1 est plus riche que le liquide qui s'y trouve ($x_{A1}^v > x_{A1}^l$) et cette vapeur, ramenée à la température T_2 , constitue le liquide du plateau \mathcal{P}_2 . Donc, plus le plateau est élevé dans la colonne, plus son état est proche de l'azéotrope. C'est pourquoi :

le distillat a la composition de l'azéotrope H , tandis que le résidu contient une partie de B .

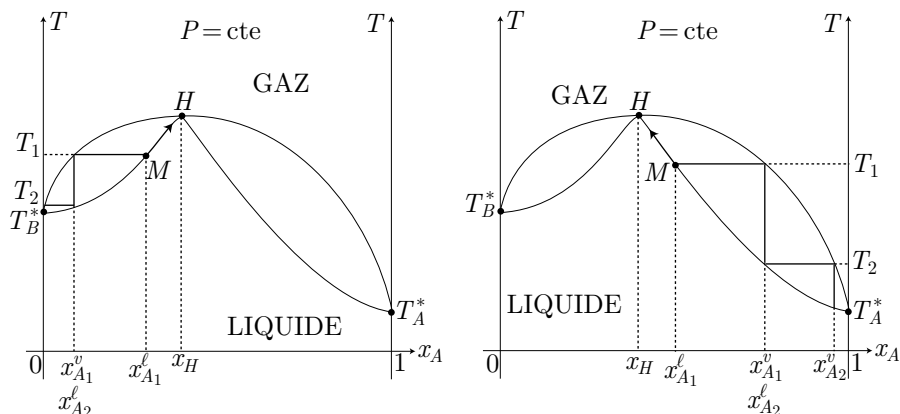
- Si $x_A > x_H$



La vapeur qui s'élève de \mathcal{P}_1 est moins riche en A que le liquide qui y demeure ($x_{A_1}^v < x_{A_1}^\ell$) et constitue le liquide en \mathcal{P}_2 (de composition $x_{A_2}^\ell$) après abaissement de sa température à la valeur T_2 . Par suite, plus les plateaux sont élevés dans la colonne, plus leur composition est proche de celle de l'azéotrope tandis que le liquide situé sur les plateaux inférieurs s'enrichit en espèce A. Par conséquent :

le distillat a la composition de l'azéotrope H , tandis que le résidu contient une partie de A.

Lorsque le mélange binaire présente un azéotrope à maximum, le résidu possède la même composition que l'azéotrope H .



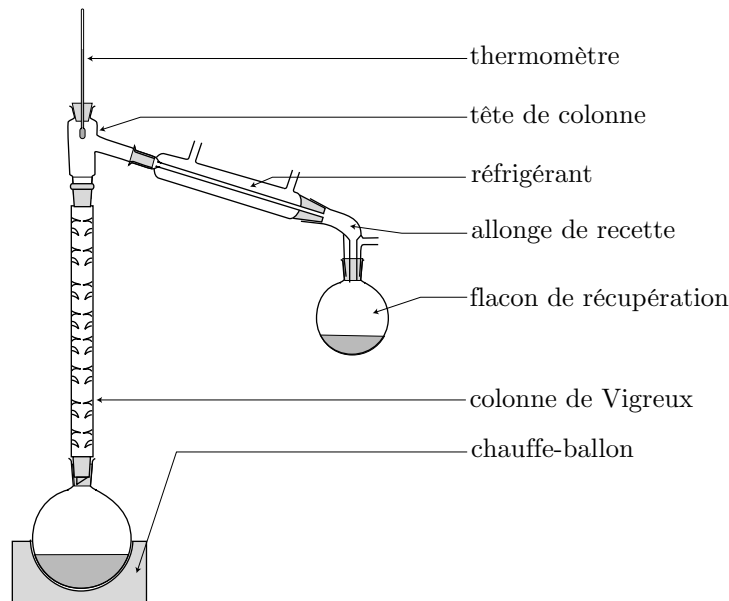
Si, sur un plateau, la phase liquide est moins riche en A que l'azéotrope ($x_{A_1}^\ell < x_H$), la vapeur s'enrichit en B au fur et à mesure qu'elle monte dans la colonne ($x_{A_2}^v < x_{A_1}^v$). C'est pourquoi :

le distillat contient une partie de B presque pur tandis que le résidu a la composition de l'azéotrope.

Au contraire si, sur un plateau, le liquide est plus riche en A que l'azéotrope ($x_{A_1}^\ell > x_H$), la vapeur s'enrichit en A lorsqu'elle monte dans la colonne ($x_{A_2}^v > x_{A_1}^v \dots$). Par conséquent :

le distillat contient une partie de A presque pur tandis que le résidu présente la composition de l'azéotrope.

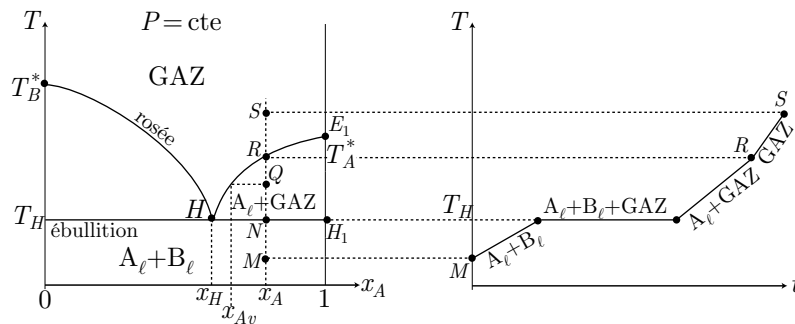
Au laboratoire, la colonne de distillation est remplacée par une **colonne de Vigreux**, tube de verre rempli d'aspérités ou de billes en verre, sur lesquelles se produit la liquéfaction des vapeurs aux différentes températures :



4.5 Liquides à miscibilité nulle

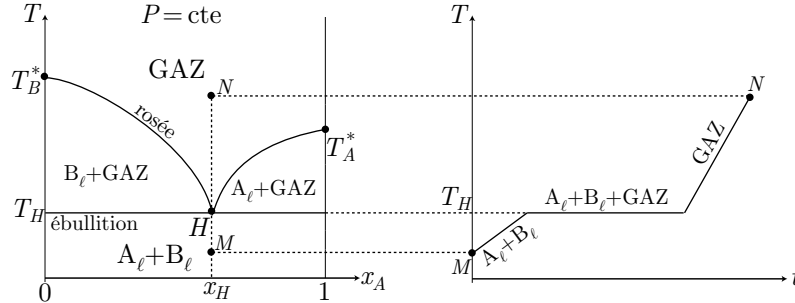
Lorsque les phases liquides d'un système binaire ($A_{(liq)} + B_{(liq)}$) ne peuvent se mélanger, la courbe de rosée admet à nouveau un minimum en un point H qui constitue un **hétéroazéotrope** (ou simplement azéotrope par abus de langage). Le comportement du système dépend de sa composition relative par rapport à l'azéotrope.

– Si $x_A > x_H$



La température du système binaire ($A_\ell + B_\ell$) peut monter jusqu'à une valeur T_H ($M \rightarrow N$) à laquelle commence l'ébullition ; le système devient triphasé (deux phases liquides A_ℓ , B_ℓ et un mélange gazeux $A_{(gaz)} + B_{(gaz)}$). Sa température demeure constante tant que coexistent les trois phases. Dès la disparition de la phase liquide B_ℓ , la température du système diphasé ($A_\ell + \text{Gaz}$) peut à nouveau augmenter ($N \rightarrow R$). La composition d'un état intermédiaire Q (x_{Av} et $x_{A\ell} = 1$) peut être lue directement sur le diagramme. Enfin, lorsque la courbe de rosée est

– Si $x_A = x_H$

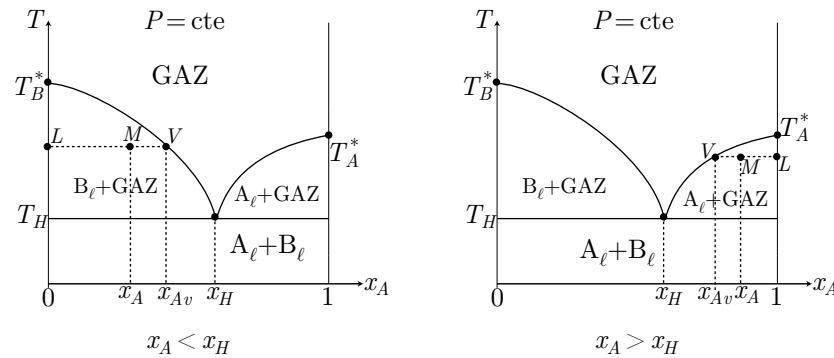


Avec la composition de l'azéotrope ($x_A = x_H$), la phase liquide ($A_\ell + B_\ell$) peut être chauffée ($M \rightarrow H$) jusqu'à atteindre la température T_H de l'azéotrope. L'ébullition s'y produit alors et la température y demeure constante tant que coexistent les trois phases ($A_\ell + B_\ell + \text{Gaz}$). Lorsque la phase liquide a disparu, la température de la phase gazeuse peut à nouveau augmenter ($H \rightarrow N$).

Remarque : Le mélange azéotrope se comporte comme un corps pur dont il peut toutefois se distinguer par une modification de la pression qui entraîne le déplacement du point H.

4.5.1 Théorème des moments

La quantité de matière que comporte la phase vapeur d'un système s'obtient facilement à l'aide de son diagramme binaire isobare.



– Si $x_A < x_H$, l'espèce A disparaît totalement de la phase liquide lorsque $T > T_H$, ce qui se traduit par :

$$n_A = n_{Av} \Rightarrow n x_A = n_v x_{Av} \Rightarrow n_v = \frac{x_A}{x_{Av}} n$$

$$\Rightarrow n_v = n \times \frac{LM}{LV} \text{ et } n_\ell = n - n_v = n \times \frac{MV}{LV}$$

- Si $x_A > x_H$, lorsque $T > T_H$, la phase liquide est totalement débarrassée de l'espèce B qui se trouve alors intégralement dans la phase gazeuse :

$$\begin{aligned}
 n_B = n_{Bv} &\Rightarrow x_B n = x_{Bv} n_v \Rightarrow (1 - x_A) n = (1 - x_{Av}) n_v \\
 &\Rightarrow n_v = \frac{1 - x_A}{1 - x_{Av}} n \Rightarrow n_v = n \times \frac{LM}{LV} \\
 &\Rightarrow n_\ell = n - n_v = n \times \frac{MV}{LV}
 \end{aligned}$$

4.5.2 Équation des courbes

- Pour $x_A < x_H$, la phase liquide ne contient que l'espèce B, dont l'équilibre : $B_{(liq)} \rightleftharpoons B_{(gaz)}$ est caractérisé par la courbe de rosée. Soit $\Delta_{\text{vap}} H_B^0$ l'enthalpie standard de vaporisation de B ; la relation de Van't Hoff indique que :

$$\frac{d \ln K_B^0}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_B^0}{RT^2} \quad / \quad K_B^0 = \frac{a_{B(gaz)}}{a_{B(liq)}} \quad (55)$$

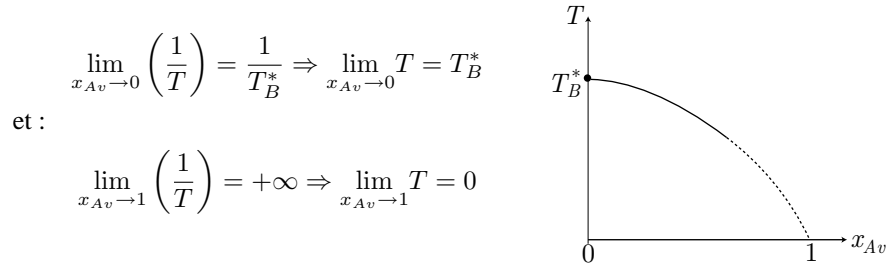
les activités de $B_{(gaz)}$ et $B_{(liq)}$ à l'équilibre valant :

$$\begin{aligned}
 \begin{cases} a_{B(gaz)} = x_{Bv} \times \frac{P}{P^0} \\ a_{B(liq)} = 1 \end{cases} &\Rightarrow K_B^0 = x_{Bv} \times \frac{P}{P^0} \\
 &\Rightarrow K_B^{0*} = \frac{P}{P^0} \text{ lorsque } x_{Bv} = 1 \text{ (} T = T_B^* \text{)}
 \end{aligned}$$

La relation (55) devient ainsi :

$$\begin{aligned}
 \int_{K_B^{0*}}^{K_B^0} d \ln K_B^0 &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H_B^0}{R} \int_{T_B^*}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_B^0}{K_B^{0*}} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_B^0}{R} \times \left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} \right) \\
 &\Rightarrow \frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} = \frac{R}{\Delta_{\text{vap}} H_B^0} \ln x_{Bv} / x_{Bv} = 1 - x_{Av} \\
 &\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{1}{T_B^*} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}} H_B^0} \ln(1 - x_{Av})
 \end{aligned}$$

Cette loi donne l'équation de la courbe de rosée, pour $x_{Av} < x_H$, avec :



- Pour $x_A > x_H$, la courbe de rosée correspond à l'équilibre :

$$A_{(liq)} \rightleftharpoons A_{(gaz)} / K_A^0 = \frac{a_{A(gaz)}}{a_{A(liq)}}$$

En notant $\Delta_{\text{vap}}H_A^0$ l'enthalpie standard de cette vaporisation, la relation de Van't Hoff indique que :

$$\frac{d \ln K_A^0}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_A^0}{RT^2} \quad (56)$$

avec :

$$\begin{cases} a_{A(\text{gaz})} = x_{Av} \times \frac{P}{P^0} \\ a_{A(\text{liq})} = 1 \end{cases} \Rightarrow K_A^0 = \frac{x_{Av} P}{P^0}$$

$$\Rightarrow K_A^{0*} = \frac{P}{P^0} \text{ lorsque } x_{Av} = 1 \text{ (} T = T_A^* \text{)}$$

La relation de Van't Hoff (56) conduit alors à :

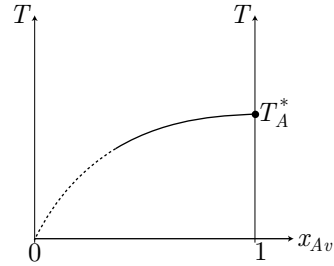
$$\begin{aligned} \int_{K_A^{0*}}^{K_A^0} d \ln K_A^0 &\Rightarrow \frac{\Delta_{\text{vap}}H_A^0}{R} \int_{T_A^*}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_A^0}{K_A^{0*}} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_A^0}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \\ &\Rightarrow \frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} = \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H_A^0} \ln x_{Av} \\ &\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{1}{T_A^*} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H_A^0} \ln x_{Av} \end{aligned}$$

La courbe de rosée $T(x_{Av} > x_H)$ se déduit alors de cette relation :

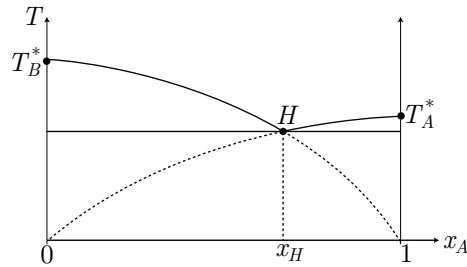
$$\lim_{x_{Av} \rightarrow 1} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T_A^*} \Rightarrow \lim_{x_{Av} \rightarrow 1} T = T_A^*$$

et :

$$\lim_{x_{Av} \rightarrow 0} \left(\frac{1}{T} \right) = +\infty \Rightarrow \lim_{x_{Av} \rightarrow 0} T = 0$$



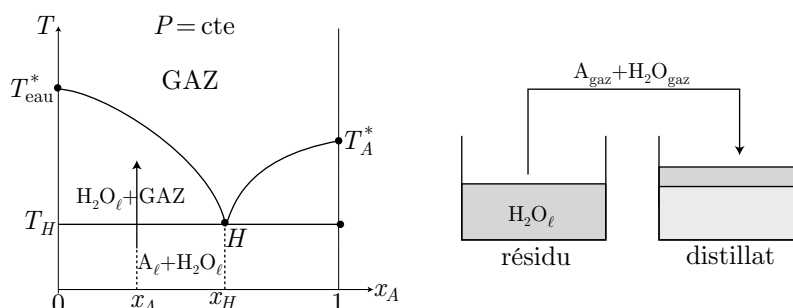
L'intersection de ces deux courbes donne finalement les coordonnées de l'azéotrope H :



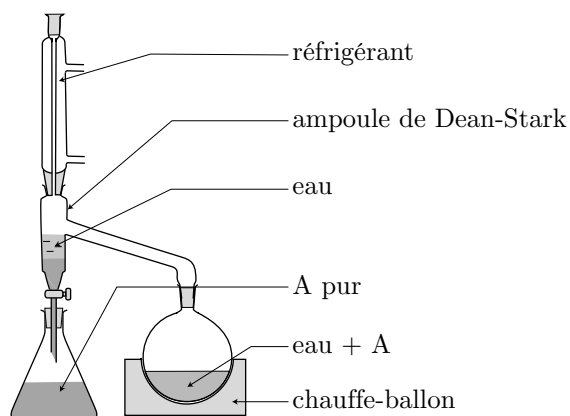
4.5.3 Entraînement à la vapeur

Considérons un composé A qui donne, avec l'eau, un mélange azéotrope et dont les phases liquides ne sont pas miscibles.

- Si $x_A < x_H$, dès que l'ébullition se produit (à $T = T_H$), la phase liquide s'appauvrit en A jusqu'à ne contenir que de l'eau.

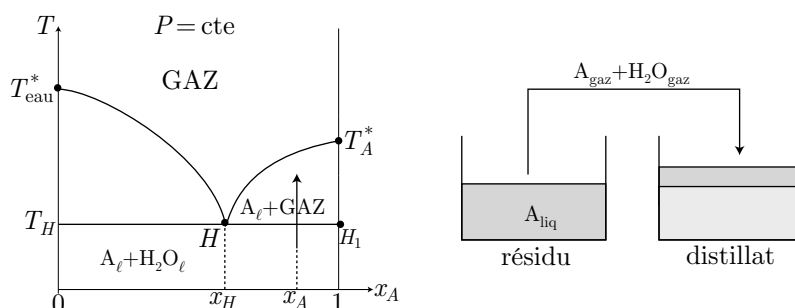


Dans le même temps la vapeur, composée de $A_{(\text{gaz})}$ et $H_2O_{(\text{gaz})}$, est refroidie afin de constituer le distillat. Par ce moyen, le composé A est extrait du milieu initial. Une telle distillation peut être effectuée dans un montage équipé d'une ampoule de **Dean-Stark**, où l'eau est en permanence renvoyée vers le milieu initial, tandis que le composé A est récupéré par décantation.

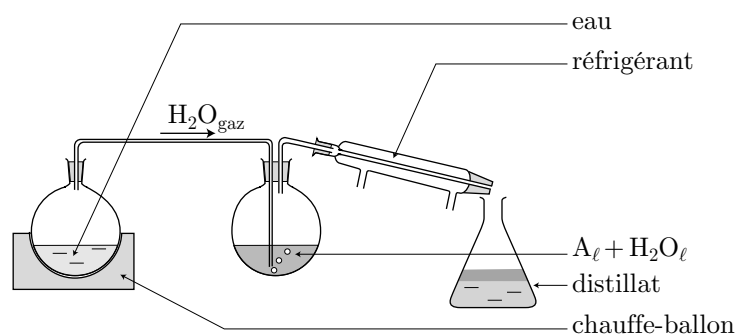


Un tel procédé présente plusieurs intérêts :

- lorsque A est contenu dans un mélange d'autres composés moins volatiles (en général organiques), il peut ainsi être isolé de ce mélange ;
- la température d'ébullition (T_H) à laquelle commence la distillation est inférieure à la température d'ébullition (T_A^*) de A pur, à laquelle le composé A peut parfois se dégrader.
- Si $x_A > x_H$, l'ébullition du mélange traduit la vaporisation totale de l'eau :



Ce faisant, le résidu ne contient que $A_{(liq)}$, tandis que le distillat est un mélange d'eau et de A, que l'on peut ensuite séparer par décantation. Il s'agit, à nouveau d'un entraînement de A par de la vapeur d'eau, que l'on peut aussi produire à l'extérieur de A :



Par ce moyen :

- il est possible de débarrasser un mélange de son eau, à une température (T_H) inférieure à celle d'ébullition de l'eau (T_{eau}^*) ;
- une partie de l'espèce A peut être entraînée par l'eau, puis isolée par décantation, à l'aide d'un courant de vapeur d'eau ; c'est la température de la vapeur d'eau arrivant dans le mélange qui produit l'ébullition.

Formulaire

GRANDEURS MOLAIRES ET MOLAIRES PARTIELLES

- Grandeur molaire :

$$\psi_{mi}^*(T, P) \hat{=} \frac{1}{n_i} \psi^*(T, P, n_i) \Rightarrow \psi^*(T, P, n_i) = n_i \times \psi_{mi}^*(T, P)$$

- Grandeur molaire partielle : $\psi_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N) \hat{=} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

- Théorème d'Euler : $\psi(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \times \psi_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N)$

ÉNERGIE INTERNE

- $dU^* = \delta Q - P_{\text{ext}} dV^* + \delta W'$
- $\delta Q_V = dU^* \Rightarrow Q_V = \Delta U^*$
- $C_V^* \hat{=} \left(\frac{\partial U^*}{\partial T} \right)_{V^*} \Rightarrow C_V^* = n_i \times C_{Vmi}^* / C_{Vmi}^* = \left(\frac{\partial U_{mi}^*}{\partial T} \right)_V$
- $\begin{cases} dU^* = n_i C_{Vmi}^* dT \text{ pour un gaz parfait} \\ dU^* \simeq n_i C_{Vmi}^* dT \text{ pour une phase condensée} \end{cases}$

ENTHALPIE

- Définition : $H^* \hat{=} U^* + PV^*$
- $Q_{\text{monobare}} = \Delta H^*$ et $Q_P = \Delta H^*$
- $C_P^* \hat{=} \left(\frac{\partial H^*}{\partial T} \right)_P \Rightarrow C_P^* = n_i \times C_{Pmi}^* / C_{Pmi}^* = \left(\frac{\partial H_{mi}^*}{\partial T} \right)_P$
- $\begin{cases} dH^* = n_i C_{Pmi}^* dT \text{ pour un gaz parfait} \\ dH^* \simeq n_i C_{Pmi}^* dT \text{ pour une phase condensée} \end{cases}$

ENTROPIE

- Définition : $dS^* \hat{=} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$
- Inégalité de Clausius : $dS^* \geq \frac{\delta Q}{T}$
- $dS^* = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i$ ou $dS^* = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{créée}} / \delta S_{\text{échange}} \hat{=} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$
- Transformation réversible $\Rightarrow \delta S_i = 0$ ou $\delta S_{\text{créée}} = 0$

ENTHALPIE LIBRE

- Définition : $G^* \triangleq H^* - TS^*$
- $dG^* = -T \delta S_i + \delta W' + V^* dP - S^* dT$ si $P = P_{\text{ext}}$
- $W'_{\text{reçue}} \leq -dG^*$
- $dG^* = -T \delta S_i \leq 0$ si $P = \text{cte}$, $T = \text{cte}$ et $\delta W' = 0$.

CORPS PUR

- $dU^* = T dS^* - P dV^*$; $dH^* = T dS^* + V^* dP$; $dG^* = V^* dP - S^* dT$
- Variation des fonctions d'état :

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U^*}{\partial S^*} \right)_{V^*} & P &= - \left(\frac{\partial U^*}{\partial V^*} \right)_{S^*} & T &= \left(\frac{\partial H^*}{\partial S^*} \right)_P \\ V^* &= \left(\frac{\partial H^*}{\partial P} \right)_{S^*} & S^* &= - \left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_P & V^* &= \left(\frac{\partial G^*}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

MÉLANGE

- $dU = \delta Q - P_{\text{ext}} dT + \delta W'$; $\Delta U = Q_V$ (T isobare)
- $H \triangleq U + PV$; $\Delta H = Q_{\text{monobare}}$; $\Delta H = Q_P$ (T isobare)
- $dS \triangleq \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$; $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i$; $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}}$
- $G \triangleq H - TS$; $dG = -T \delta S_i + \delta W' + V dP - S dT$ si $P = P_{\text{ext}}$
- $dU = T dS - P dV$; $dH = T dS + V dP$; $dG = V dP - S dT$
- Variation des fonctions d'état :

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} & P &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} & T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, n_i} \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, n_i} & S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} & V &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} \end{aligned}$$

POTENTIEL CHIMIQUE D'UN CORPS PUR

- $\mu_i^*(T, P) \triangleq G_{mi}^*(T, P)$
- $G^*(T, P, n_i) = n_i \times \mu_i^*(T, P)$
- $\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_P = -S_{mi}^*$; $\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T = V_{mi}^*$

POTENTIEL CHIMIQUE DANS UN MÉLANGE

- $\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_N) \hat{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$
- $dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$
- $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S_{mi}; \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_{mi}$

EXPRESSION DES POTENTIELS CHIMIQUES

- Gaz parfait pur : $\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$
- Mélange de gaz parfaits : $\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$
- Phase condensée pure : $\mu_i(T) = \mu_i^0(T)$
- Mélange de phases condensées : $\mu_i(T, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$
- Soluté : $\mu_i(T, C_i) = \mu_{i \text{ réf}}(T, C_0) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C_0} \right)$
- Mélange idéal : $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$
- Activité : $\mu_i = \mu_{i \text{ réf}}^0 + RT \ln a_i$

CHALEUR DE CHANGEMENT D'ÉTAT

- $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*(T, P) \hat{=} H_{m\beta}^*(T, P) - H_{m\alpha}^*(T, P)$
- $\Delta H(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*(T, P) \times \Delta \xi$
- $\Delta H(\alpha \rightarrow \beta) = \ell_{\alpha \rightarrow \beta}(T, P) \times \Delta m$ avec :

$$\ell_{\alpha \rightarrow \beta}(T, P) = \frac{1}{M} \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*(T, P)$$

ENTROPIE DE CHANGEMENT D'ÉTAT

- $S(T, P, n_\alpha, n_\beta) = n_\alpha S_{m\alpha}^*(T, P) + n_\beta S_{m\beta}^*(T, P)$
- $\Delta S = \Delta \xi \times \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m^* / \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m^* = S_{m\alpha}^*(T, P) - S_{m\beta}^*(T, P)$
- $\Delta_{\text{fus}} S_m^* > 0; \Delta_{\text{vap}} S_m^* > 0; \Delta_{\text{sub}} S_m^* > 0$
- $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m^* = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*}{T_{\alpha\beta}}$

CHANGEMENT D'ÉTAT

- Relation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*}{T \times \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m^*} / \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m^* \hat{=} V_{m\beta}^* - V_{m\alpha}^*$$

- Équilibre si : $\mu_\alpha^*(T, P) = \mu_\beta^*(T, P)$

LA RÉACTION CHIMIQUE

DÉFINITIONS

– Réaction : $\nu_1 \mathbf{X}_1 + \dots + \nu_r \mathbf{X}_r = \nu_{r+1} \mathbf{X}_{r+1} + \dots + \nu_N \mathbf{X}_N$

– $n_i(t) = n_i(t=0) + \bar{\nu}_i \times \xi(t) \Rightarrow dn_i = \bar{\nu}_i d\xi$

– grandeur de réaction : $\Delta_r \psi(T, P) \triangleq \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)_{T, P}$

– Variation :

$$d\psi = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial \psi}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \Delta_r \psi d\xi \Rightarrow d\psi_{T, P} = \Delta_r \psi d\xi$$

– $\Delta_r \psi(T, P, \xi) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \psi_{mi}(T, P, \xi) / \psi_{mi}(T, P, \xi) \triangleq \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

– Grandeurs standard de réaction :

$$\begin{aligned} \Delta_r \psi^0(T) &\triangleq \left(\frac{\partial \psi^0}{\partial \xi} \right)_T / \psi^0(T, \xi) \triangleq \sum_{i=1}^N n_i \psi_{mi}^0(T) \\ \Delta_r \psi^0(T) &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \psi_{mi}^0(T) / \psi_{mi}^0(T) \triangleq \psi_{mi}^*(T, P^0) \end{aligned}$$

ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION

– Enthalpie de réaction : $\Delta_r H(T, P, \xi) \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}(T, P, \xi)$

– Enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^0(T) \triangleq \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0(T)$$

– $\Delta_r H(T, P, \xi) \simeq \Delta_r H^0(T)$

– $dH = \Delta_r H^0(T) \times d\xi + C_p^0 dT / C_p^0 \triangleq \sum_{i=1}^N n_i C_{pm_i}^0$

– Loi de Hess : $\mathcal{R} = \sum_{k=1}^K \alpha_k \mathcal{R}_k \Rightarrow \Delta_r H_{\mathcal{R}}^0 = \sum_{k=1}^K \alpha_k \Delta_r H_{\mathcal{R}_k}^0$

GRANDEURS STANDARD DE FORMATION

- $H_m^0(\mathbf{R}_q) \hat{=} 0$ et $G_m^0(\mathbf{R}_q) \hat{=} 0$
- $H_m^0(\mathbf{H}_{(\text{aq})}^+) \hat{=} 0$; $G_m^0(\mathbf{H}_{(\text{aq})}^+) \hat{=} 0$; $S_m^0(\mathbf{H}_{(\text{aq})}^+) \hat{=} 0$; $C_{pm}^0(\mathbf{H}_{(\text{aq})}^+) \hat{=} 0$
- $\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(\mathbf{X}_i)$ et $\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f G^0(\mathbf{X}_i)$
- $\Delta_r S^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_m^0(\mathbf{X}_i)$ et $\Delta_r C_p^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i C_{pm}^0(\mathbf{X}_i)$
- $H_m^0(\mathbf{X}_i) = \Delta_f H^0(\mathbf{X}_i)$ et $G_m^0(\mathbf{X}_i) = \Delta_f G^0(\mathbf{X}_i)$

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

- Lois de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 \quad \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0(T) \quad \frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$$

- $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \times \Delta_r S^0(T)$
- Relation de Gibbs-Helmholtz : $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$
- $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \times \Delta_r S^0(T)$
- Approximation d'Ellingham : $\Delta_r C_p^0 \simeq 0$
- Dans l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) - T \times \Delta_r S^0(T_0)$
- Changement d'état $\mathbf{X}_{k(\alpha)} = \mathbf{X}_{k(\beta)}$:

$$\Delta_{\alpha\beta} H^0 \hat{=} H_m^0(\mathbf{X}_{k(\beta)}) - H_m^0(\mathbf{X}_{k(\alpha)}) \quad \Delta_{\alpha\beta} S^0 \hat{=} S_m^0(\mathbf{X}_{k(\beta)}) - S_m^0(\mathbf{X}_{k(\alpha)})$$

ÉNERGIE INTERNE STANDARD DE RÉACTION

- $\Delta_r U = \Delta_r U^0(T)$ dans un mélange idéal.
- $\Delta_r U^0(T) = \Delta_r H^0(T) - RT \sum_{i_g} \bar{\nu}_{i_g}$
- $dU = C_V^0 dT + \Delta_r U^0(T) d\xi / C_V^0 \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i(\xi_f) C_{Vm_i}^0$

ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

- Quotient de réaction : $Q(T, P, \xi) \hat{=} \prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_i}$
- $\mathcal{A}(T, P, \xi) \hat{=} -\Delta_r G(T, P, \xi)$ et $\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T)$
- Pour la réaction réactifs $\xrightleftharpoons[(1)]{(2)}$ produits :

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) > 0 \Rightarrow \text{sens (1)} \text{ et } \mathcal{A}(T, P, \xi) < 0 \Rightarrow \text{sens (2)}$$
- $K^0(T) \hat{=} \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} \right] \Leftrightarrow \Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$
- $\mathcal{A}(T, P, \xi) = RT \ln \left[\frac{K^0(T)}{Q(T, P, \xi)} \right]$

ÉQUILIBRE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

- $\mathcal{A}(T, P, \xi_e) = 0 \Rightarrow$ équilibre
- Relation de Guldberg et Waage : $Q(T, P, \xi_e) = K^0(T)$ à l'équilibre
- Température d'inversion : $K^0(T_i) = 1$
- Relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$
- Combinaison linéaire de réactions :

$$\mathcal{R}_a = \beta \mathcal{R}_b + \gamma \mathcal{R}_c \Rightarrow K_a^0 = (K_b^0)^\beta \times (K_c^0)^\gamma$$