

الشعبية الديمقراطية الجزائرية الجمهورية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie D'Oran « Mohamed BOUDIAF

Faculté de Chimie

Département de Génie des Matériaux

COURS DE
THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE

Destiné aux étudiants de 2^{ème} année Génie des Procédés

Dr. Rachida OUARGLI-SAKER

2019-2020

SOMMAIRE

CHAPITRE I : RAPPELS EN THERMODYNAMIQUE

- I.1 Grandeurs et systèmes thermodynamiques
- I.2 Variables d'état
- I.3 Fonctions d'état
- I.4 Transformation ou évolution thermodynamique
- I.5 Les différents principes de la thermodynamique
- I.6 Rappel mathématique
- I.7 Coefficients calorimétriques
- I.8 Thermochimie (Application du Premier Principe à la Chimie)

CHAPITRE II : EQUILIBRES CHIMIQUES

- II.1 Fonction de Gibbs (ΔG)
- II.2 Fonction de HELMHOLTZ (ΔF)
- II.3 Potentiel chimique d'un corps pur
- II.4 Fonction de Gibbs et constante d'équilibre
- II.5 Constante d'équilibre des solutions
- II.6. Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température
- II.7 L'affinité chimique
- II.8 La variance (règle de Gibbs)

CHAPITRE III: PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SUBSTANCES PURES

- III.1 Introduction
- III.2 Comportement d'un gaz réel
- III.3 Les différentes équations d'état d'un gaz réel
- III.4 Les coordonnées du point critique et point triple
- III.5 L'équation réduite de Van der Waals
- III.6 Les coefficients thermoélastiques d'un gaz
- III.7 La fugacité d'un gaz réel

III.8 Le coefficient de fugacité

III.9 Equation de Clapeyron

CHAPITRE IV : Equilibres de phase d'une substance pure

IV.1 Relations générales d'équilibre (Clapeyron et Clapeyron-Clausius)

IV.2 Equilibres liquide-vapeur, liquide- solide et solide -vapeur

IV.3 Equilibres stables et instables et transition de phase

IV.4 Diagrammes généralisés

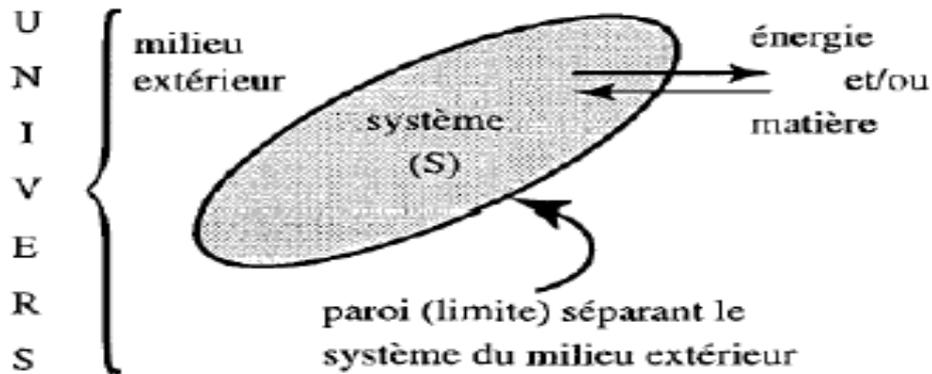
Mode d'évaluation: Contrôle continu: 40%; Examen final:60%.

CHAPITRE I
RAPPELS EN
THERMODYNAMIQUE

I.1 Grandeurs et systèmes thermodynamiques

Un système (S) est un ensemble de corps limité par une surface à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur.

L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'**univers**.



Il existe différents types de systèmes thermodynamiques qui sont représentés dans le tableau ci-dessous:

Système	Echange de matière	Echange d'énergie	Exemple
Ouvert	+	+	Océan
Fermé	-	+	Réfrigérateur
Isolé	-	-	Bombe Calorimétrique

I.2 Variables d'état

L'état du système est défini ou décrit par des variables d'état (m , P , T , V ,...etc) dites aussi **variables d'état**.

On distingue alors selon le cas entre des variables extensives et intensives.

a. Variables extensives

C'est des variables proportionnelles à la quantité de matière du système et elles sont additives.

Exemple : Masse (m), nombre de moles (n), volume (V), et toutes les fonctions d'état (U , H , S , G , F).

b. Variables intensives

C'est des variables indépendantes de la quantité de matière du système et elles ne sont pas additives.

Exemple : Température (T), pression (P), concentration (C), grandeurs molaires (V_m , U_m , S_m, \dots).

I.3 Fonctions d'état

Les fonctions d'état décrivent le système et permettent de prévoir son état d'évolution lorsqu'il passe de l'état initial vers l'état final.

Elles s'expriment en fonction des variables d'état (P, T, V, ...).

La fonction d'état est une variable extensive et sa variable dF est une différentielle totale exacte.

Remarque :

L'énergie interne (**U**), l'enthalpie (**H**), l'entropie (**S**), la fonction de Gibbs (**G**) et la fonction de Helmholtz (**F**) sont des fonctions d'état par contre le travail (**W**) et la chaleur (**Q**) ne sont pas des fonctions d'état.

I.4 Transformation ou évolution thermodynamique

Si un système (S) fermé ou ouvert se trouve à l'état initial (E_1) au temps t_1 échange de l'énergie avec le milieu extérieur passe à l'état (E_2) au temps t_2 , on dit qu'il a subi une évolution thermodynamique.

Les transformations peuvent être classées en deux catégories :

Une transformation réversible : C'est une évolution parfaite qui est lente, idéale et imaginaire, constituée d'une suite continue d'état d'équilibre.

Une transformation irréversible : C'est une évolution réelle, naturelle, spontanée, rapide et brusque. Une transformation pour laquelle le passage du système de l'état initial à l'état final se fait sans retour à l'état initial.

Il existe différents types de transformations thermodynamiques :

Transformation	Signification
Isotherme	$T = \text{constante}$
Isobare	$P = \text{constante}$
Isochore	$V = \text{constante}$
Adiabatique/Isentropique	$Q = \text{constante} / S = \text{constante}$
Cyclique	Suite de transformations où L'état initial est identique à l'état final

I.5 Les différents principes de la thermodynamique

I.5.1 Principe zéro

L'expérience montre que chaque équilibre partiel (chimique, mécanique, électrique) constitue une condition nécessaire mais non suffisante pour qu'un système soit en équilibre thermodynamique. Pour que l'équilibre thermodynamique soit réalisé il faut en plus que le système s'équilibre avec son environnement par des échanges énergétiques. On parle alors **d'équilibre thermique**.

Enoncé du principe zéro de la thermodynamique :

« Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux ».

I.5.2 Premier principe

Le premier principe de la thermodynamique, encore appelé **principe de conservation de l'énergie** peut s'exprimer de plusieurs façons.

L'énergie se conserve : elle ne peut être ni créée, ni détruite, **elle ne peut que se transformer**.

Il existe une fonction d'état extensive appelée **énergie interne (U)**.

La variation de l'énergie interne (ΔU) d'un système au cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées (**W** et **Q**).

$$\Delta U = Q_{\text{échangée}} + W_{\text{échangé}}$$

Si la transformation est élémentaire (infinitésimale) : $dU = \partial W + \partial Q$

Remarque :

- dU est une différentielle totale exacte.
- ∂W et ∂Q ne sont pas des différentielles totales exactes.

I.5.3 Deuxième principe

Le deuxième principe de la thermodynamique traduit l'effet du facteur de **désordre** pour une transformation spontanée.

Ce principe affirme que tout système est caractérisé par une fonction d'état extensive appelée **entropie (S)**.

Lors d'une transformation infinitésimale, la variation de l'entropie du système est comme suit :

$$dS = \frac{\partial Q}{T}$$

Alors la variation d'entropie :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\partial Q_{rev}}{T}$$

En effet, toute transformation réelle d'un système doit s'effectuer dans le sens d'un bilan entropique global sur le système et son échange avec le milieu extérieur positif, autrement dit d'une création d'entropie.

L'entropie créée ne peut pas être calculée directement mais simplement déduite des deux entropies (du système et celle échangée avec le milieu extérieur).

$$\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{système}} - \Delta S_{\text{échangée}}$$

$\Delta S_{\text{créée}}$: La variation d'entropie créée.

$\Delta S_{\text{ystème}}$: La variation d'entropie du système.

$\Delta S_{\text{échangée}}$: La variation d'entropie échangée avec le milieu extérieur.

Or :

$$\Delta S_{\text{ystème}} = \int_1^2 \frac{\partial Q_{\text{rev}}}{T}$$

et :

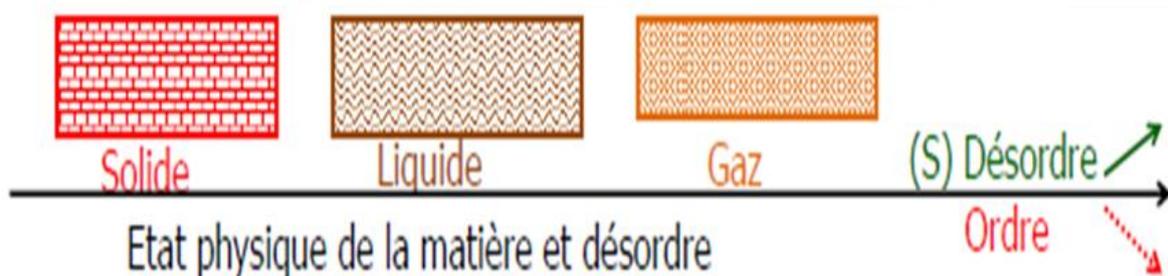
$$\Delta S_{\text{échangée}} = \int_1^2 \frac{\partial Q_{\text{échangée}}}{T_{\text{échangée}}} = \frac{Q_{\text{irrev}}}{T_{\text{échangée}}}$$

Avec :

$T_{\text{échangée}}$: Température du milieu extérieur échangée avec le système, généralement elle est constante.

Remarque :

- L'entropie créée est toujours positive pour une transformation irréversible ($\Delta S_{\text{créée}} > 0$).
- L'entropie créée est nulle pour une transformation réversible ($\Delta S_{\text{créée}} = 0$).
- L'entropie mesure l'état d'ordre ou de désordre d'un système, plus le désordre d'un système augmente plus l'entropie croît.
- Pour une substance donnée, les particules sont plus ordonnées à l'état solide qu'à l'état liquide. Le désordre est maximal à l'état gazeux.



I.5.4 Troisième principe

Le troisième principe de la thermodynamique a été suggéré par Nerst en 1906 et repris par la suite par Planck en 1912.

A la température zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$), l'entropie de tout corps pur sous forme d'un cristal parfait est nulle.

$$S_{(0\text{K, corps pur})} = 0 \text{ Joule/kelvin}$$

I.6 Rappel mathématique

I.6.1 Définitions

On appelle fonction réelle de n variables réelles, une application f de l'espace vectoriel \mathbb{R}^n dans \mathbb{R} .

$$\begin{aligned} f : \mathbb{R}^n &\longrightarrow \mathbb{R} \\ (x_1, \dots, x_n) &\longrightarrow y = f(x_1, \dots, x_n) \end{aligned}$$

Exemple :

Fonction à 2 variables : $f(x, y) = 5x^2 + 3xy + 7y^3$

Fonction à 3 variables : $f(x, y, z) = x + 2y + 3z$

I.6.2 Dérivées partielles

a. Dérivée première

On appelle dérivée partielle d'une fonction à plusieurs variables $f(x, y, \dots)$ par rapport à la variable x la fonction définie par :

$$f'_x = \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{f(x+h, y, \dots) - f(x, y, \dots)}{h} \right) = \frac{\partial f}{\partial x}$$

On la calcule en considérant que f est une fonction de la seule variable x , les autres étant constantes, par dérivation directe.

Remarque :

On utilise alors la notation "d rond", ∂ , à différentier de la différentielle totale exacte $\frac{df}{dx}$

b. Dérivée d'ordre supérieur

La dérivée partielle du premier ordre d'une fonction à plusieurs variables est elle-même une fonction à plusieurs variables.

On peut donc considérer les dérivées partielles de cette nouvelle fonction et ainsi de suite, jusqu'au dérivées partielles d'ordre n .

$$\frac{\partial^n f}{\partial x_1 \partial x_2 \dots \partial x_n} = \frac{\partial}{\partial x^n} \left(\frac{\partial^{n-1}}{\partial x_1 \dots \partial x_{n-1}} \right)$$

I.6.3 Différentielle totale

On appelle différentielle totale de la fonction à 3 variables $f(x, y, z)$, la fonction df définie par :

$$df = f(x+dx, y+dy, z+dz) - f(x, y, z)$$

Pour une fonction à une seule variable, on a :

$$df = f(x+dx) - f(x) = f' dx$$

Dans le cas de fonctions à plusieurs variables, on introduit alors les dérivées partielles :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

Remarque :

Si on prend une fonction f à 3 variables (x, y, z) telle que $df = 0$, on peut montrer que :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Exemple : Equation d'état d'un gaz parfait ($PV = nRT$).

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

I.6.4 Relation de Cauchy

Soit f une fonction dépendant de deux variables x et y ; si :

$$df = A dx + B dy$$

On peut alors écrire que f ne dépend que de x et y et on a :

$$A = \frac{\partial f}{\partial x} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad \text{et} \quad B = \frac{\partial f}{\partial y} = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

Selon l'égalité de Schwarz (l'ordre des secondes dérivées partielles n'a pas d'importance dans les dérivées mixtes) :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)$$

Ce qui implique que :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

Cette équation est connue sous le nom de Relation de Cauchy.

I.6.5 Applications aux fonctions thermodynamiques

Premier principe de la thermodynamique : $dU = \partial W + \partial Q = -P dV + \partial Q$

Deuxième principe de la thermodynamique : $dS = \frac{\partial Q}{T}$

Premier principe et deuxième principe de la thermodynamique : $dU = -P dV + TdS$

et : $dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = -P dV + TdS + PdV + VdP$

donc : $dH = TdS + VdP$

I.7 Coefficients calorimétriques

La quantité de chaleur est reliée à l'unité de poids et les trois caractéristiques (P, V et T) sont nécessairement reliées à cette quantité :

$$\partial Q = A dP + B dV + C dT$$

Donc on peut écrire ∂Q sous les trois formes :

$$\partial Q = C_v dT + l dV ; \text{ en éliminant la pression}$$

$$\partial Q = C_p dT + h dP ; \text{ en éliminant le volume}$$

$$\partial Q = \lambda dP + \mu dV ; \text{ en éliminant la température}$$

avec C_p et C_v les capacités calorifiques du système et (l , h , λ et μ) sont les coefficients calorimétriques.

Tableau récapitulatif :

Coefficient calorimétrique	Gaz réel	Gaz parfait	Gaz parfait monoatomique
$l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$	$l = (C_p - C_v) \left(\frac{1}{\alpha V}\right)$	$l = P$	$l = P$
$h = - (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$	$h = - (C_p - C_v) \left(\frac{x_T}{\alpha}\right)$	$h = - V$	$h = - V$
$\mu = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$	$\mu = \frac{C_p}{\alpha V}$	$\mu = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P$	$\mu = \frac{5}{2} P$
$\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$	$\lambda = \left(\frac{x_T}{\alpha}\right) C_v$	$\lambda = \frac{V}{\gamma - 1}$	$\lambda = \frac{3}{2} V$

Remarque:

La valeur de la constante adiabatique dépend de la nature du gaz selon le tableau ci-dessous :

Nature du gaz	C_p	C_v	$\gamma = C_p/C_v$
Monoatomique	$5/2 nR$	$3/2 nR$	$5/3 \approx 1,6$
Diatomique	$7/2 nR$	$5/2 nR$	$7/5 = 1,4$
polyatomique	$8/2 nR$	$6/2 nR$	$4/3 \approx 1,33$

Exemple :

Pour un gaz monoatomique considéré comme un gaz parfait, son énergie interne est donnée par la relation suivante :

$$U = 3/2 PV = 3/2 nRT$$

I.8 Thermochimie (Application du Premier Principe à la Chimie)

Dans le cas général où les réactions chimiques sont effectuées à volume constant ou à pression constante, la quantité de chaleur absorbée ne dépend que de l'état initial et l'état final.

La quantité de chaleur est donnée comme suit: $Q_v = \Delta U$ et $Q_p = \Delta H$

Par définition, on appelle enthalpie standard de formation d'un corps dans un état physique donné, la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de sa formation dans les conditions standards d'une mole de ce corps.

L'enthalpie standard de formation des corps purs simples est nulle :

$$\Delta H_f^\circ(\text{Fe})_s = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2)_g = \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)_g = \Delta H_f^\circ(\text{N}_2)_g = 0$$

I.8.1. Loi de HESS

L'enthalpie standard de la réaction est notée $\Delta H_{(298,15)}^\circ$; ceci représente donc **la variation d'enthalpie d'une réaction** effectuée à la température de **298,15 K** ainsi que les réactifs et les produits sont pris dans leurs états standards à 298 K.

$$\Delta H_R^\circ(298,15\text{K}) = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs})$$

Donc, à partir de cette équation dite la **Loi de HESS**, on remarque que l'enthalpie standard d'une réaction chimique peut être aussi égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celle des réactifs sans oublier les coefficients stœchiométriques.

Remarque :

➤ La réaction est **endothermique** si l'enthalpie de la réaction standard $\Delta H_R^\circ > 0$, et elle est **exothermique** si $\Delta H_R^\circ < 0$.

I.8.2. Loi de KIRCHOFF

Soit une transformation faisant passer un système thermodynamique d'un état initial (1) à une température (T) à un autre état final (2). Supposant qu'elle s'effectue à pression constante où elle absorbe une quantité de chaleur Q.

Si on considère que ce système thermodynamique est une réaction chimique, la quantité de chaleur (Q) n'est que la variation d'enthalpie (ΔH_R°) et si on fait un bilan énergétique sur ce système, on peut obtenir la loi de Kichoff :

$$\frac{d\Delta H_R^\circ}{dT} = \Delta C_p$$

Si on fait l'intégral on obtient:

$$\Delta H_R^\circ(T_2) = \Delta H_R^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

➤ Si $C_p = f(T)$; $\Delta C_p = a + bT + cT^2 + \dots$

$$\text{On obtient : } \Delta H_R^\circ(T_2) = \Delta H_R^\circ(T_1) + a \int_{T_1}^{T_2} dT + b \int_{T_1}^{T_2} T dT + c \int_{T_1}^{T_2} T^2 dT$$

➤ Si $C_p \neq f(T)$;

$$\text{On obtient : } \Delta H_R^\circ(T_2) = \Delta H_R^\circ(T_1) + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

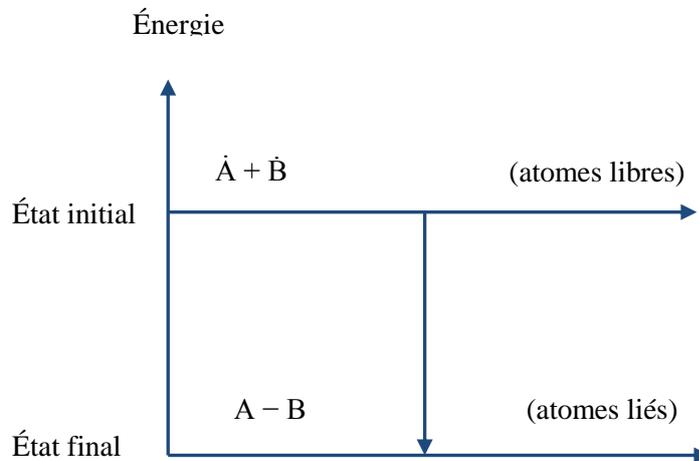
I.8.3 Energie de la liaison covalente

L'énergie d'une liaison covalente A-B est l'énergie qui apparait lors de la formation de cette liaison à partir des atomes libres \dot{A} et \dot{B} à l'état gazeux.

Par définition, elle est égale à la variation d'enthalpie nécessaire pour effectuer la réaction de formation cette liaison chimique.



Les enthalpies de formation de liaison sont toujours négatives, cela veut dire que les atomes pris à l'état libre se combinent entre eux en dégageant toujours des quantités d'énergies importantes.



Dégagement d'énergie lors de la formation d'une liaison

I.8.4 Relation de la variation d'enthalpie avec la variation de l'énergie interne

La relation suivante peut être établie entre l'enthalpie standard d'une réaction et la variation d'énergie interne standard :

Sachant que : $dH = dU + d(PV)$

Si on considère qu'on a des gaz parfaits dans les réactifs et les produits: $PV = nRT$

Donc pour une réaction chimique, on a : $Q_p = Q_v + \Delta(nRT)$

On obtient : $\Delta H_R^\circ = \Delta U_R^\circ + RT\Delta n$

I.8.5 La variation d'entropie lors d'une réaction chimique

La fonction d'entropie permet de prévoir l'évolution d'un système thermodynamique. Elle peut être positive ou nulle. Le cas des réactions chimiques.

La relation suivante donne la variation d'entropie d'une réaction chimique dans les conditions standards (P =1 atm et T = 298,15K) mise en jeu.

$$\Delta S_{R(298,15k)}^{\circ} = \sum \Delta S_{R(298,15k)}^{\circ}(\textit{Produits}) - \Delta S_{R(298,15k)}^{\circ}(\textit{Réactifs})$$

La variation d'entropie d'une réaction chimique à une nouvelle température est donnée par la relation de Kirchoff :

$$\Delta S_{R}^{\circ}(T_2) = \Delta S_{R}^{\circ}(T_1) + \int_{298,15}^{T_2} \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

CHAPITRE II

EQUILIBRES CHIMIQUES

II.1 Fonction de Gibbs (ΔG)

Pour savoir si une réaction est spontanée, on doit donc considérer à la fois les variations d'entropie du système et du milieu extérieur.

Cette détermination montra que le second principe pouvait être réécrit de manière à ce que la spontanéité puisse être exprimée par une nouvelle fonction d'état du système, la fonction de Gibbs, plutôt que la variation d'entropie de l'univers.

On a vu précédemment que : $\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{système}} - \Delta S_{\text{échangée}}$

Avec : $\Delta S_{\text{échangée}} = \Delta S_{\text{extérieur}}$

On a : $\Delta S_{\text{extérieur}} = \frac{\Delta H_{\text{extérieur}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{système}}}{T}$; ($\Delta H_{\text{système}} = \Delta H_{\text{extérieur}}$)

On aura donc, $\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{système}} - \frac{\Delta H_{\text{système}}}{T}$

On multiplie les deux membres de cette égalité par (-T), on obtient :

$$(-T) \Delta S_{\text{créée}} = (-T) \Delta S_{\text{système}} + \Delta H_{\text{système}}$$

On peut définir la fonction de Gibbs par : $\Delta G = -T \Delta S_{\text{créée}}$;

donc : $\Delta G = -T \Delta S + \Delta H$ Equation (1)

Cette équation est dite **fonction de Gibbs** ou bien **enthalpie libre**.

II.1.1 Fonction de Gibbs et spontanéité de réaction

Le tableau ci-dessous présente le signe de la fonction de Gibbs (ΔG) en fonction du sens du déplacement de la réaction chimique.

ΔG	Sens de la réaction spontanée
< 0	Réaction directe (Exergonique)
0	Réaction équilibrée
> 0	Réaction inverse (Endergonique)

Remarque :

- La majorité des réactions chimiques se passent dans les conditions standards (P=1atm et T=298,15K) ; donc on peut écrire :

$$\Delta G^{\circ}_R = -T \Delta S^{\circ}_R + \Delta H^{\circ}_R \dots\dots\dots \text{Equation (2)}$$

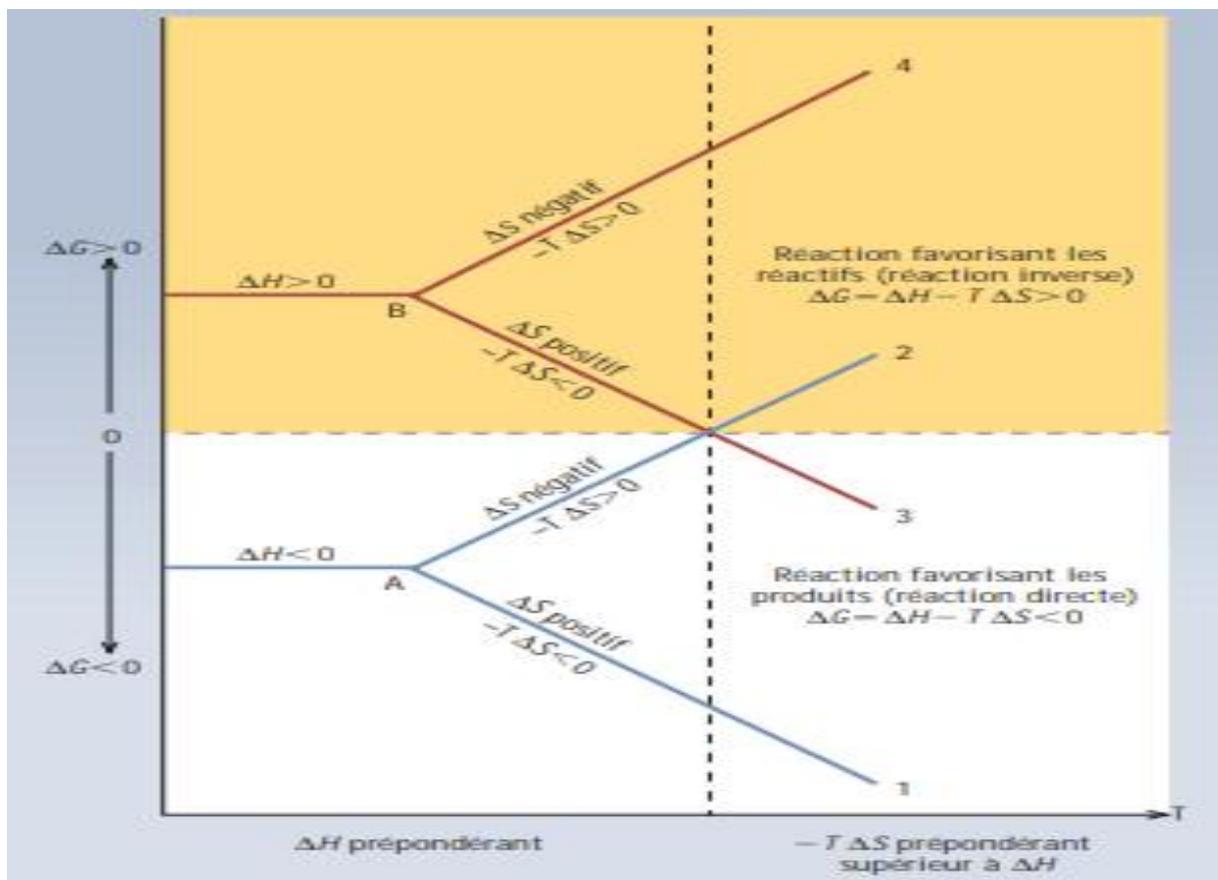
- Il est possible de définir l'énergie de Gibbs d'une réaction à partir de celle de formation des produits et réactifs de cette réaction sans oublier les coefficients stœchiométriques:

$$\Delta G^{\circ}_R(298,15K) = \sum \Delta G^{\circ}_f(\text{Produits}) - \sum \Delta G^{\circ}_f(\text{Réactifs}) \dots\dots\dots \text{Equation (3)}$$

II.1.2 Influence de la température sur la fonction de Gibbs

Comme les ΔH et ΔS varient avec les températures, la variation de la fonction de Gibbs selon la température dépendent essentiellement du terme ($-T \Delta S$).

(Voir la figure ci-dessous)



La variation de la fonction de Gibbs en fonction de la température

Selon cette figure, on peut déterminer le sens de la spontanéité d'une réaction chimique (tableau ci-dessous) selon les variations d'enthalpie et d'entropie et des valeurs de température.

Numéro de la réaction	ΔH	ΔS	Sens de la réaction spontanée
1	< 0 (Exothermique)	> 0 (moins ordonnée)	Réaction directe
2	< 0 (Exothermique)	< 0 (plus ordonnée)	Réaction directe favorisée à des basses températures
3	> 0 (Endothermique)	> 0 (moins ordonnée)	Réaction directe à des températures relativement élevées
4	> 0 (Endothermique)	< 0 (plus ordonnée)	Réaction inverse

II.2 Fonction de HELMHOLTZ (ΔF)

Si on considère qu'une réaction s'effectue directement (irréversible) à température et volume constants, on aura un travail nul ($W = 0$).

On a : $\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{système}} - \Delta S_{\text{extérieur}}$

et on aura : $\Delta S_{\text{extérieur}} = \frac{Q_{\text{irréversible}}}{T} = \frac{\Delta U_{\text{système}}}{T}$; ($\Delta U_{\text{système}} = Q_{\text{irréversible}}$)

La multiplication des deux membres de l'égalité par $(-T)$ conduit à:

$$-T\Delta S_{\text{créée}} = -T\Delta S_{\text{système}} + \Delta U_{\text{système}}$$

On définit une nouvelle fonction d'état dite fonction de HELMHOLTZ ou bien l'énergie libre.

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \dots\dots\dots \text{Equation (4)}$$

Il est aussi possible de définir l'énergie libre standard :

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots \text{Equation (5)}$$

II.3 Potentiel chimique d'un corps pur

La fonction d'enthalpie libre dépend des trois variables (P, T, n), et sa différentielle est comme suit :

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

Par analogie avec le résultat qu'on a déjà obtenu :

$$dG = dH - d(TS) \text{ et } dH = dU + d(PV)$$

$$dG = dU + d(PV) - TdS - SdT ; \text{ et on a : } dU = dQ - PdV = TdS - PdV$$

$$\text{On obtient : } dG = VdP - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{(P,T)} dn$$

Donc le potentiel chimique d'un corps pur est défini par :

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

$$\text{donc : } dG = VdP - SdT + \mu dn \dots\dots\dots \text{Equation (6)}$$

On peut écrire que le potentiel chimique d'un corps pur :

$$\mu_{(T,P)} = G_{\text{molaire}}(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{(P,T)} \dots\dots\dots \text{Equation (7)}$$

Cette définition montre que le potentiel chimique est en fait, l'enthalpie libre molaire.

Donc on peut écrire :

$$G(T,P,n) = G_{\text{molaire}}(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{(P,T)} \dots\dots\dots \text{Equation (8)}$$

Si on a un constituant (i) dans un mélange on aura :

$$G = \sum_{i=1}^n n_i \mu_i \dots\dots\dots \text{Identité d'Euler}$$

II.3.1 Divers expressions du potentiel chimique

Le potentiel chimique d'un constituant de type gaz, liquide ou solide est donné par la relation suivante :

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

μ_i° : Potentiel chimique standard du constituant (i).

a_i : l'activité du constituant (i).

a. Cas d'un gaz

Le potentiel chimique d'un gaz est comme suit :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

a_i : l'activité du gaz ($a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$)

P_i : pression partielle du gaz ($P_i = x_i P_{\text{totale}}$)

P° : étant la pression de référence ($P^\circ = 1 \text{ bar}$).

b. Cas d'un liquide/solide

Pour un corps pur seul en phase condensée (liquide ou solide), on a le potentiel chimique qui est égal au potentiel standard : $\mu_i = \mu_i^\circ$;

avec une activité de ($a_i = 1$).

c. Cas d'un solvant

Tout se passe comme si le solvant est, il ignore tous les solutés présents dans la solution.

Etant donnée (i) est le solvant, l'activité est de ($a_i = 1$).

$$\mu_i = \mu_{\text{solvant}} = \mu_i^\circ$$

d. Cas d'un soluté

Le potentiel chimique d'un soluté dans une solution est comme suit :

$$\mu_{\text{soluté}} = \mu^{\circ}_{\text{soluté}} + RT \ln a_{\text{soluté}}$$

avec :

$$\text{L'activité du soluté : } a_{\text{soluté}} = \frac{C_{\text{soluté}}}{C^{\circ}}$$

$\mu^{\circ}_{\text{soluté}}$: potentiel chimique standard de soluté pour une concentration molaire de référence
 $C^{\circ} = 1 \text{ mol/l}$ pour le soluté.

II.4 Fonction de Gibbs et constante d'équilibre

Sachant que : $G = H - TS$ et que $H = U + PV$

On aura : $G = U + PV - TS$

Si on fait la différentielle :

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) \text{ et sachant que : } dU = dQ + dW$$

$$dG = dQ + dW + d(PV) - d(TS) \text{ et que : } dQ = TdS \text{ et } dW = -PdV$$

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

$$dG = VdP - SdT ;$$

donc à température constante, on aura : $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$

Si on l'applique à un gaz parfait pour lequel : $V = \frac{nRT}{P}$

$$\text{On aura : } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{nRT}{P}$$

Si on fait l'intégral de cette expression par rapport à la pression :

$$\int_{G^{\circ}}^G dG = nRT \int_{P=1atm}^P \left(\frac{\partial P}{P}\right)$$

$$\text{On aura : } G = G^{\circ} + nRT \ln P$$

Avec

G° : l'enthalpie libre standard qui correspond à une pression de 1 atm.

Exercice d'application :

Calculer la variation d'enthalpie libre lors de la compression d'une mole d'un gaz parfait à 298K de 1 atm à 5 atm. En déduire le sens de l'évolution.

Solution :

$$\int_{G^\circ}^G \partial G = nRT \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial P}{P}\right)$$

On aura :

$$G = G^\circ + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Et

$$\Delta G = (G - G^\circ) = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

A.N. $\Delta G_{298,15} = (1) (8,314) (298,15) \ln 5 = 3,989 \text{ kJ}$

$\Delta G_T > 0$: la compression d'un gaz n'est jamais spontanée. Par contre la détente du gaz comprimé serait spontanée.

Remarque :

Si on fait l'inverse de cette évolution c'est-à-dire une détente de 5 à 1 atm.

$$\Delta G_T \text{ (5 atm} \rightarrow \text{1 atm)} = G_{T,P_1} - G_{T,P_2} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

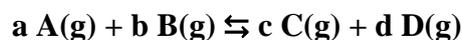
$$\Delta G_T = (1) (8,314) (298,15) \ln \frac{1}{5} = -4,02 \text{ kJ} < 0 \text{ (la détente est spontanée)}$$

On peut aussi écrire l'expression de l'enthalpie libre comme suit :

$$G = G^\circ + nRT \ln P = n (\mu_i^\circ + RT \ln P) \dots \dots \text{Equation (9)}$$

L'expression entre parenthèses étant le potentiel chimique (μ) du composé et μ^0 représente le potentiel chimique standard.

Considérons la réaction équilibrée suivante:



À température et pression constantes, selon l'équation (3), on aura donc:

$$\Delta G_{T,P} = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B)$$

En remplaçant l'expression de G par son expression en fonction du potentiel chimique (équation (9)), on aura :

$$\Delta G_{T,P} = c (\mu^\circ_C + RT \ln P_C) + d (\mu^\circ_D + RT \ln P_D) - a (\mu^\circ_A + RT \ln P_A) - b (\mu^\circ_B + RT \ln P_B)$$

$$\Delta G_{T,P} = (c \mu^\circ_C + d \mu^\circ_D) - (a \mu^\circ_A + b \mu^\circ_B) + RT (c \ln P_C + d \ln P_D - a \ln P_A - b \ln P_B)$$

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)$$

Comme l'expression n'est autre que le quotient de la réaction :

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

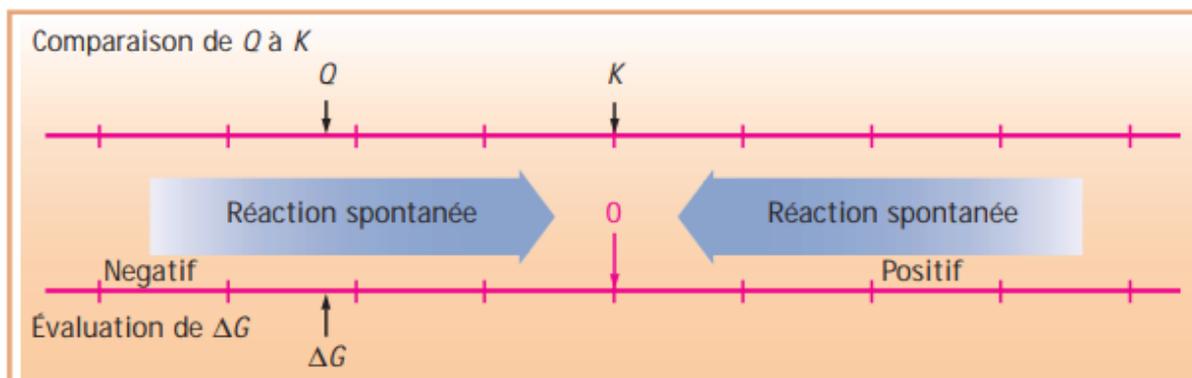
Dans un système en équilibre, on a vu auparavant que ΔG est nulle et on sait que Q est alors égale à K_p , la constante d'équilibre. On déduit que:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$$

que l'on transforme en:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

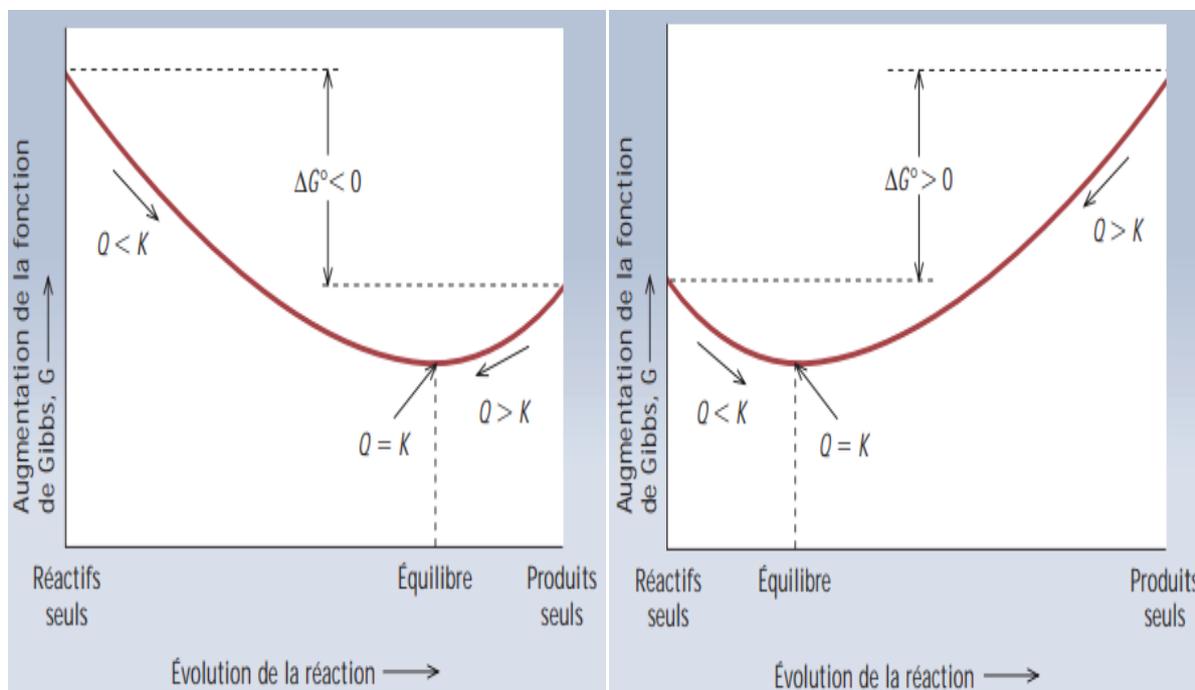
La figure ci-dessous montre la variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique en fonction de la valeur du quotient.



Variation de l'enthalpie libre en fonction du quotient

Remarque :

Le sens de la réaction spontanée est déterminée par la variation de la fonction de Gibbs ΔG et la constante d'équilibre K .



Variation de la fonction de Gibbs d'une réaction réversible se déroulant à température constante

II.5 Constante d'équilibre des solutions

Toute la démonstration qui a conduit à l'équation de la constante d'équilibre pour une réaction en phase gazeuse:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Peut être ainsi reprise, mettant en jeu des espèces en solutions, et on obtient finalement :

$$\ln K_c = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Et on peut conclure que :

$$\ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Le tableau ci-dessous présente le sens de spontanéité d'une réaction chimique en fonction de la valeur de la constante d'équilibre.

ΔG°	K	Réaction
< 0	> 1	Spontanée (équilibre déplacé vers le sens de la formation des produits)
0	1	Réaction peu déplacée dans un sens ou un autre (équilibre)
> 0	< 1	Réaction non spontanée (équilibre déplacé vers la gauche)

Exercice d'application :

Calculer à 298,15, la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction suivante :



Données:

Espèces	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta G^\circ_{(298,15\text{K})}$	-137,1	-393,5

Solution:

$$\Delta G^\circ_{(298,15\text{K})} = 2\Delta G^\circ_{(\text{CO,g})} - \Delta G^\circ_{(\text{CO}_2,\text{g})} - \Delta G^\circ_{(\text{C,gr})} = 119,3 \text{ KJ/mol}$$

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{(298,15\text{K})}}{RT}\right) = 1,2 \cdot 10^{-21}$$

Une valeur très faible de la constante d'équilibre; ce qui indique un équilibre très peu favorable à la formation de CO (réaction non spontanée).

II.6. Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température

On a deux températures différentes T_1 et T_2 ; donc on peut écrire:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_1^\circ}{RT_1} \quad \text{et} \quad \ln K_2 = -\frac{\Delta G_2^\circ}{RT_2}$$

La soustraction de ces deux équations donne:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta G_1^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta G_2^\circ}{RT_2} = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta G_2^\circ}{T_2} - \frac{\Delta G_1^\circ}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_2^\circ - T_2 \Delta S_2^\circ}{T_2} - \frac{\Delta H_1^\circ - T_1 \Delta S_1^\circ}{T_1} \right)$$

Si l'on suppose que les ΔH^0 et les ΔS^0 dépendent très peu de la température (**Approximation d'Ellingham**); on peut poser que:

$$\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_2 = \Delta H^{\circ} \quad \text{et} \quad \Delta S^{\circ}_1 = \Delta S^{\circ}_2$$

On aura :

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Cette équation est la forme intégrée de l'équation de Van't Hoff :

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

Conclusion :

- Si la réaction est exothermique ($\Delta H^{\circ}_R < 0$) , on aura $\frac{d(\ln K^{\circ}(T))}{dT} < 0$ et par la suite, on aura $\ln K^{\circ}(T)$ qui diminue lorsque la température augmente et la réaction inverse est favorisée.
- Si la réaction est endothermique ($\Delta H^{\circ}_R > 0$) , on aura $\frac{d(\ln K^{\circ}(T))}{dT} > 0$ et par la suite, on aura $\ln K^{\circ}(T)$ qui augmente lorsque la température augmente et la réaction directe dans le sens directe est favorisée.

Exercice d'application :

Soit l'équilibre suivant : $2 \text{SO}_3 (\text{g}) \longrightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{SO}_2 (\text{g})$

La constante K_p relative à cet équilibre est égale à $3,14 \cdot 10^{-4}$ à la température de 900°C et $3,52 \cdot 10^{-3}$ à 1000°C .

1. Déduire, dans ce domaine de température, si la réaction est exothermique ou endothermique.
2. Quelle est la variation d'enthalpie ΔH°_T de cette réaction, en supposant qu'elle reste constante dans le domaine de température considéré ?

Solution :

1. On constate que la constante **K_p** de cet équilibre **augmente** quand la température **augmente** de **900°C** à **1000°C**. L'équilibre se déplace vers le sens 1. La formation de SO₂ (g) et celle de O₂ (g) sont favorisées. Si la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction endothermique.

2. Sachant que ΔH_T^0 est constant entre 900°C et 1000°C, l'intégration de la relation de Van't Hoff donne :

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Delta H^\circ = \frac{R \ln \frac{K_1}{K_2} (T_1 T_2)}{(T_1 - T_2)}$$

A.N. $\Delta H^\circ = 72,17 \text{ Kcal} > 0$ (réaction endothermique)

II.7 Affinité chimique

L'affinité chimique est une mesure de tendance d'un système à évoluer vers un état final, de façon à avoir une valeur positive lorsque l'évolution d'un système correspond à un avancement de réaction positif, elle prend la valeur de la variation d'enthalpie libre de réaction changée de signe.

$$\mathcal{A}_{(T,P)} = - \Delta G_{(T,P)}$$

- C'est une fonction d'état.
- L'affinité chimique standard \mathcal{A} est la valeur de l'affinité lorsque tous les constituants sont dans leurs états standard.
- Elle ne dépend que de la température : $\mathcal{A}_{(T)} = - \Delta G_{(T)}$

II.7.1 Condition d'évolution d'une réaction

L'affinité chimique d'une réaction est défini à température et pression données et en fonction de l'avancement ε :

$$\mathcal{A}_{(T,P,\varepsilon)} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{(T,P)} = - \Delta G_{(T,P)}$$

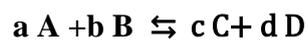
Si on a la réaction : $A \rightleftharpoons B$

Ci-dessous le tableau du sens de l'évolution de la réaction chimique en fonction du taux d'avancement (ϵ).

ΔG	$d\epsilon$	$\Delta G \cdot d\epsilon$	Sens de l'évolution
< 0	> 0	< 0	1
> 0	< 0	< 0	2
0	0	0	Equilibre

II.7.2 Expression de l'affinité en fonction du quotient de réaction.

Soit la réaction



Le quotient de la réaction : $Q_r = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$

On a : $\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln(Q_r)$

On peut écrire l'affinité chimique comme suit :

$$\mathcal{A}_R = \mathcal{A}_R^\circ - RT \ln(Q_r) \quad (\mathcal{A}_R = -\Delta G_R)$$

II.7.3 Expression de l'affinité et la constante d'équilibre

A l'équilibre, on a : $\mathcal{A}_R = -\Delta G_R = 0$ et $Q_r = K$ (L'équilibre)

Donc $\Delta G_R^\circ = -RT \ln(Q_r)$ et $\mathcal{A}_R^\circ = RT \ln(Q_r)$

$$\Delta G_{R(T)} = -RT \ln K_{(T)} \quad \text{et} \quad \mathcal{A}_{R(T)}^\circ = RT \ln K_{(T)}$$

II.8 La variance (règle de Gibbs)

Règle de Gibbs :

La variance est le nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire de connaître pour décrire quantitativement le système en équilibre.

Si la somme du nombre de moles de produits gazeux - la somme du nombre de moles de réactifs gazeux $\neq 0$; on aura : $V = N - R + 2 - J$.

Si la somme du nombre de moles de produits gazeux - la somme du nombre de moles de réactifs gazeux = 0 ; on aura : $V = N - R + 1 - J$.

Avec :

V : Variance du système.

N : Nombre de constituants.

R : Nombre de relations entre ces constituants ($R = 2$ pour une phase gazeuse ou bien $R = 1$; pour un mélange).

2 : Nombre de facteurs physiques indépendants (pression totale et température).

J : Nombre de phases.

Exemples :

1. Soit la réaction : $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$; **J=1** (une seule phase gazeuse).

$V = N - R + 2 - J = 3 - 2 + 2 - 1 = 2$ (système divariant).

2. Soit la réaction : $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$; **J=3** (chaque solide présente une phase).

$V = N - R + 2 - J = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$ (système monovariant).

3. Soit la réaction : $4SO_2(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons 4SO_3(g)$

$V = N - R + 2 - J = 3 - 2 + 2 - 1 = 2$ (système divariant).

CHAPITRE III
PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DES
SUBSTANCES PURES

III.1 Introduction

Un gaz parfait doit répondre aux conditions suivantes :

- Les particules du gaz n'ont pas de volume propre (leur volume est négligé devant le volume V de l'enceinte où se trouvent).
- Les molécules n'ont pas d'interaction à distance entre elles.

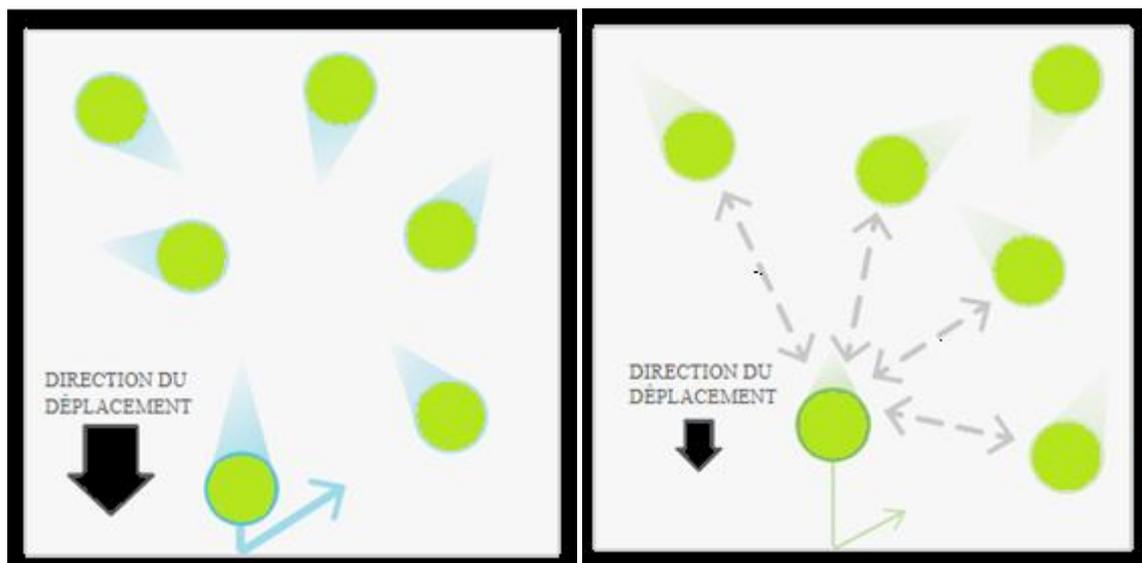
A haute pression, les molécules de gaz sont très proches les unes des autres et l'espace libre entre chaque molécule se réduit. Un gaz réel doit répondre aux conditions suivantes :

- Les particules ont un volume propre.
- Les molécules réagissent entre elles.

Donc, la différence entre un gaz réel et un gaz parfait se résume en : l'attraction intermoléculaire et le volume des molécules de gaz.

La pression qu'on mesure, provient de la force avec laquelle les molécules de gaz viennent frapper les parois du contenant. Les forces d'attraction entre les molécules vont permettre de les rapprocher un peu les unes des autres, ce qui va légèrement ralentir chaque molécule avant qu'elle n'aille frapper la paroi du contenant.

Il en résulte une diminution de volume lorsque la pression est constante, comparé à ce qu'on attendrait selon l'équation des gaz parfaits. Le volume réduit induit une diminution correspondante de V_m (volume molaire), comparativement à un gaz parfait.



Gaz parfait
(aucune force intermoléculaire)

Gaz réel
(forces d'attraction)

III.2 Comportement d'un gaz réel

Pour une pression donnée, un gaz réel finira par occuper un volume plus important que celui prédit par la loi des gaz parfait, en raison du volume supplémentaire apporté par les molécules de gaz en elles-mêmes. Le volume molaire devient alors supérieur à celui d'un gaz parfait, ce qui se traduit par une valeur de Z supérieure à 1.

Si on considère qu'on a un gaz parfait et un gaz réel de volume V_m , pour une même pression et pour n moles de gaz, on a :

$$\text{Un gaz réel : } V_m = \frac{V}{n}$$

$$\text{Un gaz parfait : } PV = nRT \implies V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

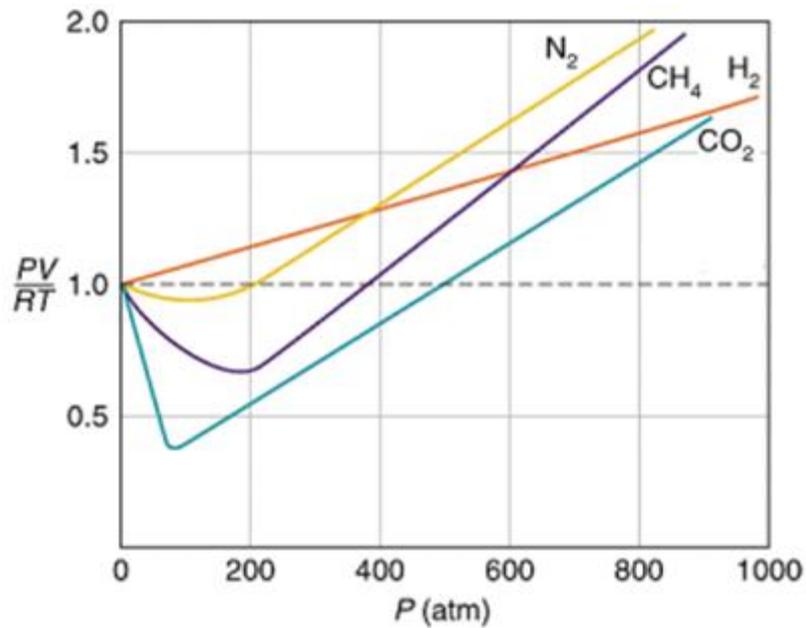
Si on fait le rapport des deux volumes molaires, on aura : $Z = \frac{V/n}{RT/P}$

Donc : $Z = \frac{PV}{nRT}$ ce rapport est appelé **facteur de compressibilité**.

Le facteur de compressibilité est une quantité sans dimensions utilisée dans la description d'un gaz réel qui tient compte de la déviation de son comportement par rapport à celui d'un gaz parfait.

Dans le cas d'un **gaz parfait** : $Z = 1$

Ci-dessous la figure qui présente le facteur de compressibilité de quelques gaz à 273,15K.



Facteur de compressibilité (Z) de quelques gaz à 273,15K

Remarques :

- À des basses pressions, quelques gaz comme le méthane et le dioxyde de carbone ont des valeurs $Z < 1$. C'est-à-dire, leur volume molaire est inférieur à celui d'un gaz parfait ce qui suggère que leurs molécules (à la même pression et température) sont plus proches que celles d'un gaz parfait. Nous pouvons conclure que dans ces gaz les forces d'attraction sont dominantes.
- Les forces de répulsion sont dominantes pour tous les gaz à des pressions élevées : $Z > 1$. Cette valeur nous dit que le volume molaire est supérieur à celui attendu pour un gaz parfait à la même pression et température, c'est-à-dire, les molécules sont plus éloignées.
- Dans le cas de l'hydrogène les forces d'attraction sont si faibles que les forces de répulsion sont dominantes à toute pression.

III.3 Les différentes équations d'état d'un gaz réel

Il existe différents modèles pour expliquer le comportement d'un gaz réel.

III.3.1 L'équation du Viriel

L'équation du Viriel est une équation d'état pour les gaz réels qui vise à rendre compte de l'écart à l'idéalité d'un gaz réel au gaz parfait.

A basse pression le gaz réel rejoint l'état parfait, donc :

$Z \longrightarrow 1$ lorsque $P \longrightarrow 0$; et par la suite le produit $PV \longrightarrow$ limite

$$A(T) = RT \quad T = \frac{A}{R}$$

Si on fait un développement en série du produit (PV) en fonction de P :

$$PV = A + BP + CP^2 + \dots$$

Avec : $A = RT$, $B = B(T)$, $C = C(T)$: sont des coefficients dépendant aussi de la nature du gaz.

On peut aussi écrire comme suit :

$$V = \frac{RT}{P} + B + CP + \dots$$

III.3.2 L'équation de Van der Waals

L'équation de Van der Waals est fondée sur l'interprétation moléculaire des écarts à l'idéalité.

En prenant compte des interactions répulsives et attractives entre les molécules du gaz.

a. Interaction répulsive

On peut modéliser l'effet des forces répulsives en changeant le volume V par (V - b) dans l'équation d'état du gaz parfait ; on obtient :

$$P(V - b) = RT$$

avec : $V = V_m = \frac{V}{n}$; on aura :

$$P\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \rightleftharpoons$$

$P(V - nb) = nRT$; Cette équation est dite **Equation de Clausius**

b : représente le volume exclu et appelé le **covolume**.

b. Interaction attractive

L'effet des forces attractives entre les molécules du gaz réel est de réduire la pression exercée par ce dernier.

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

avec : $V = V_m = \frac{V}{n}$; on aura :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) \left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow$$

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) (V - b) = nRT \quad ; \text{ Cette équation est dite } \mathbf{Equation de Van der Waals}$$

a : constante de proportionnalité appelée **pression de Cohésion**.

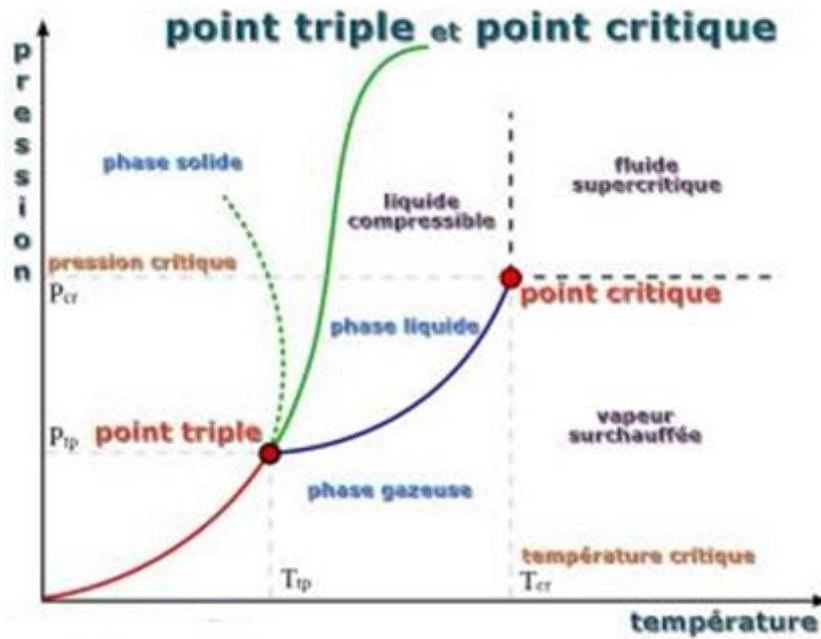
b : constante de proportionnalité appelée **covolume**.

III.4 Les coordonnées du point critique et point triple

Si on prend un exemple l'eau ; à pression atmosphérique normale, on sait qu'il l'eau bout à 100°C et gèle à 0°C. Ces températures de changement d'état de l'eau sont simples à retenir, mais ne sont valables qu'à la pression standard de 1 atmosphère. Il est très bien possible de geler de l'eau ou de la faire bouillir en ne changeant que la pression et en gardant la température constante.

En jouant sur la température et la pression, on peut noter pour chaque couple (température, pression) l'état dans lequel se trouve le corps : gazeux, liquide ou solide.

Un graphique qui représente l'état du corps en fonction de la température et la pression se nomme un **diagramme de phase**.



Pour chaque corps (ici, l'eau), on obtient quelque chose de similaire et on remarque, en plus des lignes qui marquent les zones où le corps est disponible dans deux états simultanément, **deux points : le point critique et le point triple**. Ces points sont propres à chaque corps.

Exemple : Ce diagramme de phase de l'eau présente les deux points critique et triple

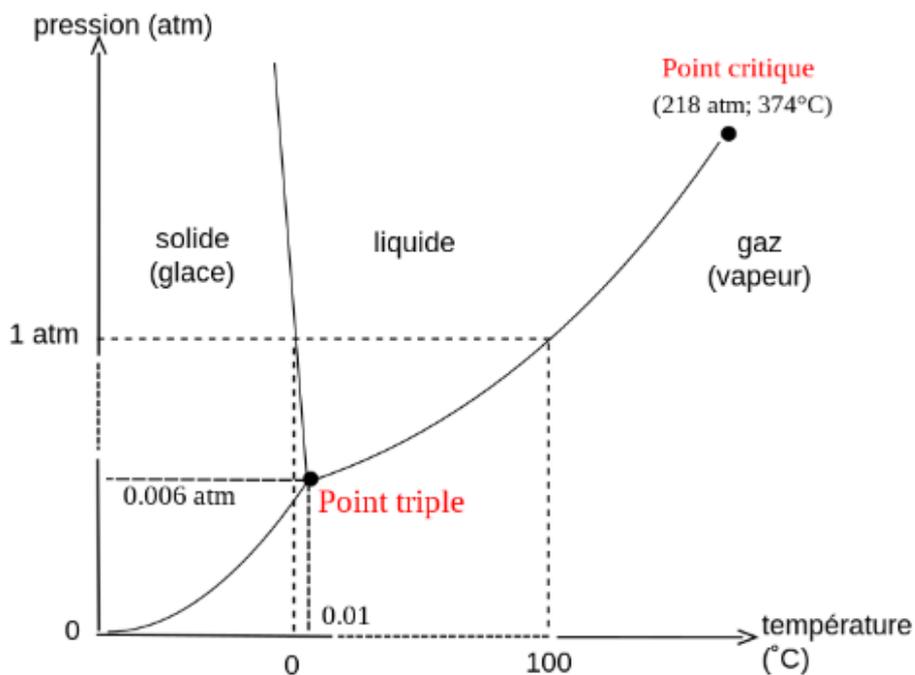


Diagramme de phase de l'eau

a. Point triple

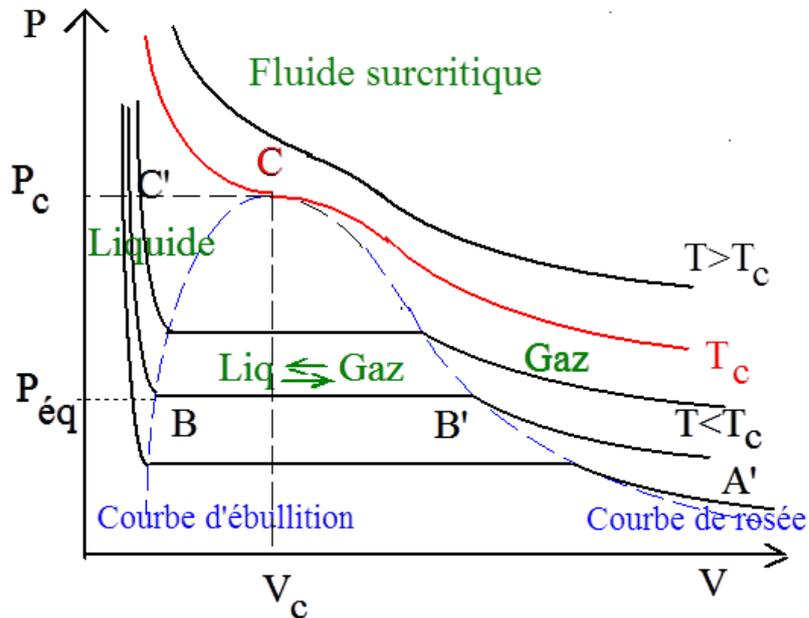
Représente le point où les trois états de matière sont possibles simultanément. Généralement, le point triple est atteint à **des températures et pressions assez basses**.

b. Point critique

Si on va au contraire vers **les températures et les pressions très hautes** on atteint un autre point dit le point critique.

Quand la pression d'un gaz augmente, les molécules sont plus proches les unes des autres et la densité du gaz augmente avec la pression. Parallèlement, quand on chauffe un liquide sa densité diminue; la température force les molécules à s'agiter plus vite et ils prennent plus d'espace. Il arrive un moment où à force de chauffer et d'augmenter la pression, la densité du liquide (qui baisse) et la densité du gaz (qui monte) s'égalisent : on a alors atteint **le point critique**. Pour l'eau, ce point est à 374°C et à 218 atmosphères (221 bar).

Quand on atteint le point critique, les densités du liquide et du gaz étant égales, il n'y a plus de distinction entre les deux; on obtient une sorte de bouillie de gaz/liquide qui n'est ni l'un ni l'autre : on l'appelle **fluide supercritique**.



Les coordonnées du point d'inflexion correspondent aux coordonnées du point critique (P_c , V_c et T_c)

On remarque que quelles que soient les conditions expérimentales, pourvu que la température soit supérieure à la valeur de la température critique $T > T_c$, il est impossible de liquéfier le gaz.

Par contre si $T < T_c$, on observe la liquéfaction du gaz quelque soit la pression exercée.

Pour obtenir les coordonnées du point critique, le point d'inflexion observé à la température (T_c), il suffit d'écrire qu'en ce point, non seulement la dérivée première, mais également la dérivée seconde de la fonction $P = f(V)$, sont égales à zéro.

Faisons ces calculs de la première dérivée et la deuxième dérivée de la pression à partir de l'équation d'état d'un gaz réel de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) (V - b) = nRT \implies P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} + \frac{2an^2}{V_c^3} = 0 \implies \frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} = \frac{2an^2}{V_c^3} \dots\dots \text{Equation (1)}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2nRT}{(V_c - nb)^3} - \frac{6an^2}{V_c^4} = 0 \implies \frac{2nRT_c}{(V_c - nb)^3} = \frac{6an^2}{V_c^4} \implies$$

$$\frac{nRT_c}{(V_c - nb)^3} = \frac{3an^2}{V_c^4} \dots\dots \text{Equation (2)}$$

$$\text{Equation (1) : } \frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} = \frac{2an^2}{V_c^3} \implies RT_c = \frac{2a(V_c - nb)^2}{V_c^3} ;$$

On remplace dans l'équation (2) :

$$\text{Equation (2) : } \frac{n}{(V_c - nb)^3} \left(\frac{2a(V_c - nb)^2}{V_c^3}\right) = \frac{3an^2}{V_c^4} \implies V_c = 3b$$

On remplace ce volume dans l'équation (1) :

$$\frac{nRT_c}{(3b - nb)^2} = \frac{2an^2}{(3b)^3} \implies T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

On remplace le volume et la température du point critique dans l'équation de Van der Waals :

$$P_c = \frac{nRT_c}{V_c - nb} - \frac{an^2}{V_c^2} = \frac{nR}{3b - nb} \left(\frac{8a}{27Rb}\right) - \frac{an^2}{(3b)^2} \implies P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Ces coordonnées du point critiques ($P_c = \frac{a}{27b^2}$, $V_c = 3b$ et $T_c = \frac{8a}{27Rb}$) vont être utilisés pour déterminer l'équation réduite de Van der Waals.

III.5 L'équation réduite de Van der Waals

A partir des coordonnées du point critique, on peut définir les coefficients de proportionnalités (a et b) et la constante des gaz parfaits R :

$$V_c = 3b \implies b = \frac{V_c}{3}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \implies a = 3P_c V_c^2$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \implies R = \frac{8P_c V_c}{3T_c}$$

Si on remplace ces coefficients (a, b et R) dans l'équation de Van der Waals, on obtient:

$$\left(\frac{P}{P_c} + 3 \frac{V_c^2}{V^2}\right) \left(3 \frac{V}{V_c} - 1\right) = 8 \frac{T}{T_c} \dots\dots \text{Equation (3)}$$

Si on pose que les variables réduites d'un gaz réel sont: $P_r = \frac{P}{P_c}$, $V_r = \frac{V}{V_c}$ et $T_r = \frac{T}{T_c}$

On les remplace dans l'équation (3), on obtient :

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) (3 V_r - 1) = 8 T_r$$

Cette équation est dite équation de Van der Waals réduite.

III.6 Les coefficients thermoélastiques d'un gaz

Les coefficients thermoélastiques permettent d'exprimer la variation de volume ou de pression subie par le système en fonction de ces mêmes variables et ainsi d'établir l'équation d'état d'un corps pur ou d'un mélange.

Ces coefficients thermo-élastiques (α , β et χ_T) pour un gaz sont :

Coefficient de dilatation isobare ($\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$) :

Il représente la variation relative de volume due à une variation de température à pression constante

Coefficient de compression isochore ($\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$) :

Il représente la variation relative de pression due à une variation de température à volume constant

Coefficient de compressibilité isotherme $(\alpha_T = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T)$:

Il représente la variation relative de volume due à une variation de pression à température constante.

III.7 La fugacité d'un gaz réel

La fugacité est une notion, ou plutôt un concept, particulier en thermodynamique. Introduit par Lewis en 1908, l'objectif de la fugacité est de décrire la thermodynamique des gaz réels par rapport au cas idéal. Pour ce faire, Lewis a proposé de considérer le cas d'un gaz pur idéal et de généraliser cet exemple.

Le potentiel chimique d'un gaz parfait se déduit à partir de la relation de Gibbs (G)

$$\mu^{GP} = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Cette relation montre que μ^{GP} tend vers l'infini lorsque la pression tend vers 0 et μ^0 d'un gaz réel ne peut pas être celui de ce gaz sous pression nulle.

Donc, la fugacité d'un gaz est définie par la relation analogue :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{F}{P_0}$$

Donc, on peut calculer l'écart $\mu - \mu^{GP}$, ce qui nous donne :

$$\mu - \mu^{GP} = RT \ln \frac{F}{P}$$

Le rapport de $\frac{F}{P}$ représente le coefficient de fugacité de gaz réel : $\Phi = \frac{F}{P}$

Remarque : tout comme Z, le coefficient Φ tend vers l'unité (1) lorsque le gaz réel tend vers l'état parfait.

III.8 Le coefficient de fugacité

On a déjà démontré ultérieurement que : $dG = VdP - SdT$

Donc : $dG_m = d\mu = V_m dP - S_m dT$

pour une mole de gaz : $dG = d\mu = VdP - SdT$

Si on fait l'intégral entre la pression (P) et la pression de référence (P₀), on aura :

$$\int_{P_0}^P d\mu = \int_{T_0}^T SdT + \int_{P_0}^P VdP$$

Si on considère qu'il n'y a pas de variation de température, on aura :

$$\mu - \mu_0 = \int_{P_0}^P V dP \dots\dots\dots \text{Equation (1)}$$

Si on applique cette équation pour un gaz parfait, on a :

$$\mu^{GP} - \mu_0^{GP} = \int_{P_0}^P V^{GP} dP \dots\dots\dots \text{Equation (2)}$$

Si on fait la soustraction des deux équations (1 -2), on aura :

$$(\mu - \mu_0) - (\mu^{GP} - \mu_0^{GP}) = \int_{P_0}^P V dP - \int_{P_0}^P V^{GP} dP \implies$$

$$(\mu - \mu_0) - (\mu^{GP} - \mu_0^{GP}) = \int_{P_0}^P (V - V^{GP}) dP \implies$$

Lorsque la pression tend vers zéro, on aura : $(\mu_0 - \mu_0^{GP}) = 0$;

$$\text{Donc : } (\mu - \mu^{GP}) = \int_{P_0}^P (V - V^{GP}) dP$$

On a le volume du gaz parfait : $V^{GP} = \frac{RT}{P}$

$$(\mu - \mu^{GP}) = \int_{P_0}^P (V - \frac{RT}{P}) dP = \int_{P_0}^P (\frac{PV-RT}{P}) dP$$

Si on compare avec la relation de la fugacité, on aura :

$$RT \ln \frac{F}{P} = \int_{P_0}^P (\frac{PV-RT}{P}) dP ;$$

On a le facteur de compressibilité $z = \frac{PV}{RT}$, donc :

$$\frac{PV-RT}{P} = \frac{\frac{PV-RT}{RT}}{\frac{RT}{P}} = \frac{Z-1}{P}$$

$$\text{Donc, on obtient : } RT \ln \frac{F}{P} = \int_{P_0}^P (\frac{Z-1}{P}) dP$$

Remarque :

Le cas du mélange de gaz réel, le coefficient de fugacité (Φ) est défini à partir des pressions partielles par analogie :

$$\Phi_i = \frac{F_i}{P_i}$$

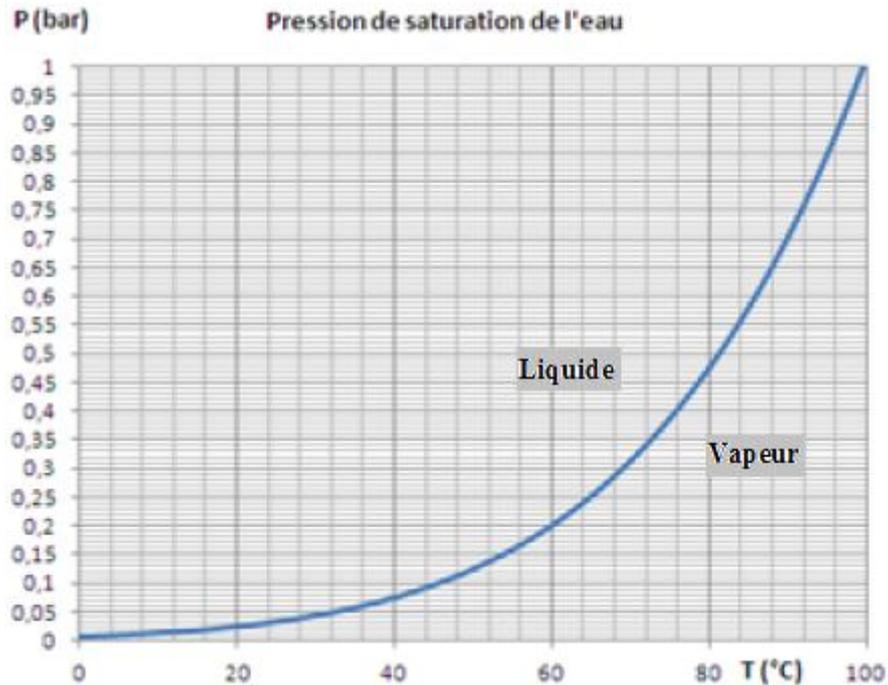
Etant donnée un constituant (i) pur ou un mélange, sa fugacité s'exprime comme suit :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{F}{P_0}$$

μ_i° : le potentiel chimique standard d'un constituant (i) à l'état gazeux.

III.9 Equation de Clapeyron

La courbe qui représente les variations de la tension de vapeur d'une phase liquide en fonction de la température a l'allure générale présentée dans la figure ci-dessous (Pression de vapeur saturante de l'eau).



Cette courbe est appelée courbe de rosée ou bien la courbe de saturation. L'équilibre liquide-vapeur exige l'égalité des énergies libres molaires du liquide et de la vapeur donc ;

$$G_L = G_V \rightarrow dG_L = dG_V$$

et on a : $dG = VdP - SdT$

Donc on peut écrire :

$$V^G dP^{sat} - S^G dT = V^L dP^{sat} - S^L dT \rightarrow$$

$$(V^G - V^L) dP^{sat} = (S^G - S^L) dT \rightarrow$$

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{S^G - S^L}{V^G - V^L} \dots\dots\dots \text{Equation (1)}$$

$S^G - S^L = \Delta S^{vap}$ n'est pas connu ; donc on a :

$$G^G = H^G - TS^G = H^L - TS^L \rightarrow$$

$$(H^G - H^L) = T (S^G - S^L)$$

$$S^G - S^L = \frac{H^G - H^L}{T} \dots\dots\dots \text{Equation (2)}$$

On remplace l'équation (1) dans (2) :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{H^G - H^L}{T(V^G - V^L)} = \frac{\Delta H_{vap}}{T\Delta V}$$

On a toujours : $V_G \gg V_L \rightarrow \Delta V = V_G = \frac{RT}{P}$ (On considère qu'on a un gaz parfait et 1 mole)

$$\rightarrow \frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{P\Delta H_{vap}}{RT^2} \rightarrow$$

$$\frac{dP^{sat}}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{dT}{T^2} \right) ; \text{ et par intégration}$$

$$\ln \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \rightarrow \text{Equation de Clausius-Clapeyron}$$

En général on peut écrire que :

$$\frac{\partial P^{sat}}{\partial T} = \frac{\Delta H^s}{T\Delta V^s}$$