



Frédéric Elie on
ResearchGate

Thermodynamique des mélanges sous différentes phases

Frédéric Elie

CopyrightFrance.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est interdite. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

« Si vous de dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : Dans ce document, après la présentation des principes de base de la thermodynamique, en particulier la définition et le rôle des différentes grandeurs permettant d'identifier et caractériser les états des systèmes, une introduction est proposée pour les systèmes constitués de mélange de constituants chimiques différents et distribués dans les différentes phases principales de la matière (solide, liquide, gazeuse). Les conditions de transition entre ces phases des constituants du mélange sont présentées (fusion et liquéfaction pour les transitions solide/liquide, vaporisation et condensation pour la transitions liquide/gaz, solidification et sublimation pour les transitions solide/gaz), et pour cela, les diagrammes de phases des mélanges sont introduits, mettant en évidence l'influence des compositions des espèces (fractions molaires) dans le mélange sur les conditions de transition, c'est-à-dire sur les températures ou les pressions auxquelles s'effectuent la transition entre une phase et une autre, et la coexistence de ces phases. Dans ce document on s'appuie principalement sur la modélisation d'un mélange idéal, c'est-à-dire où les interactions chimiques entre constituants sont négligeables ; au dernier chapitre (19), néanmoins, la notion de mélanges non idéaux, ou réels, est abordée, permettant de comprendre l'apparition de la propriété d'azéotropie dans les diagrammes de phase, caractérisée par le fait que la composition dans une phase et une autre en équilibre mutuel est la même. Dans tout le texte, on reste dans le formalisme classique de la thermodynamique, c'est-à-dire sans entrer dans les modèles statistiques et quantiques des évolutions des systèmes qui prennent en compte les structures et propriétés des « éléments » constitutifs aux échelles plus fines que celle du domaine macroscopique.

Sommaire

PARTIE 1 : Généralités, formalisme de la thermodynamique classique

1 – Gaz parfaits

1-1 – Définition

1-2 – Loi des gaz parfaits

1-3 – Loi de Dalton

2 – Mélanges

2-1 – Volume molaire partiel

2-2 – Théorème d'Euler, équation de Gibbs-Duhem

3 – Rappel : premier principe de la thermodynamique

3-1 – Énoncé du premier principe

3-2 – Généralisation de l'énoncé du premier principe

4 – Rappel : second principe de la thermodynamique

4-1 – Énoncé du second principe, inégalité de Clausius

4-2 – Remarque : extensivité de l'entropie ; types de processus

5 – Enthalpie

5-1 – Définition de l'enthalpie

5-2 – Relation de Mayer

6 – Loi de Laplace de la compression adiabatique quasi-statique d'un gaz parfait

6-1 – Cas où la chaleur n'est pas échangée entre un système et son environnement

6-2 – Loi de Laplace

- 7 – Identités thermodynamiques
- 8 – Variation d'entropie
 - 8-1 – Introduction
 - 8-2 – Entropie d'un gaz parfait en expansion isotherme
 - 8-3 – Entropie d'un gaz parfait en expansion irréversible isotherme
 - 8-4 – Entropie d'un système chauffé à pression constante ou bien à volume constant
 - 8-5 – Entropie d'un échantillon à température variable, et avec transitions de phases
- 9 – Potentiels thermodynamiques et différentes sortes d'équilibre thermodynamique
 - 9-1 – Potentiels thermodynamiques
 - 9-2 – Énergie interne U
 - 9-3 – Entropie S
 - 9-4 – Énergie libre F (ou fonction de Helmholtz)
 - 9-5 – Enthalpie libre G (ou fonction de Gibbs)
 - 9-6 – Systèmes dans différentes phases : solide, liquide, gazeux
- 10 – Relations entre les variations finies des potentiels thermodynamiques : formules de Helmholtz
- 11 – Relations entre les variables d'état intervenant dans les différents potentiels thermodynamiques : relations de Maxwell
 - 11-1 – Relations de Maxwell
 - 11-2 – Remarque : transformation de Legendre
 - 11-3 – Transformée de Legendre du lagrangien
 - 11-4 – Transformées de Legendre de l'énergie interne
- PARTIE 2 : Processus des gaz parfaits
- 12 – Processus isotherme d'un gaz parfait, loi de Boyle-Mariotte
- 13 – Processus isobare d'un gaz parfait : loi de Gay-Lussac
- 14 – Processus isochore d'un gaz parfait
- 15 – Processus adiabatique d'un gaz parfait
 - 15-1 – Processus adiabatique
 - 15-2 – Transformations polytropiques
- PARTIE 3 : Thermodynamique des substances mélangées, équilibre et transition entre leurs phases
- 16 – Thermodynamique des mélanges : loi de Henry, loi de Raoult
 - 16-1 – Volume total d'un mélange
 - 16-2 – Potentiels molaires partiels de Gibbs
 - 16-3 – Potentiels molaires partiels de Gibbs des liquides
 - 16-4 – Mélange de liquides
 - 16-5 – Élévation du point d'ébullition d'un mélange solvant + soluté par rapport à celui du solvant seul
 - 16-6 – Abaissement du point de congélation d'un mélange solvant + soluté par rapport à celui du solvant seul
 - 16-7 – Solubilité d'un soluté en phase solide dans un solvant en phase liquide
 - 16-8 – Tableau récapitulatif des différentes expressions du potentiel chimique pour les substances mélangées ou bien pures
- 17 – Transition de phases, effets de la pression ou de la température sur le potentiel chimique en phases solide, gazeuse, liquide, et cas d'un mélange
 - 17-1 – Effet de la variation de pression sur le potentiel chimique de deux phases solide (s) et liquide (l) d'une même substance
 - 17-2 – Effet de la variation de température sur le potentiel chimique d'une substance pure et transition de phase
 - 17-3 – Relation pression-température lors des transitions de phase : diagrammes de phase
 - 17-4 – Effet de la variation de pression sur le déplacement de la température de fusion ou solidification pour une substance pure en phases solide et liquide
 - 17-5 – Effet de la variation de pression isotherme en phase liquide d'une substance pure sur la pression dans sa phase gazeuse
 - 17-6 – Équations des frontières entre phases du diagramme de phases
- 18 – Diagramme de phases des mélanges en phases liquide et vapeur
 - 18-1 – Diagramme d'équilibre isotherme
 - 18-2 – Fractions molaires des composants d'un mélange isotherme en phases liquide et vapeur
 - 18-3 – Diagrammes d'équilibre isobare : relation température-composition isobare d'un mélange binaire
- 19 – Solutions non idéales, azéotropie
- Références

PARTIE 1

Généralités, formalisme de la thermodynamique classique

1 – Gaz parfaits

1-1 – Définition

Par définition, un gaz est modélisé comme parfait lorsque les interactions entre molécules, hormis lors de leurs collisions, ne sont pas prises en compte dans l'état du gaz, et si l'on suppose que les molécules sont très éloignées les unes des autres au cours de leurs agitations chaotiques.

Précisons que la description statistique de ces agitations chaotiques, ou stochastiques, fait l'objet de la Thermodynamique statistique (voir par ex. [1], [2], [3]). Ce ne sera pas le cas dans ce texte, où la description s'appuie sur la Thermodynamique classique, où ce sont les grandeurs macroscopiques qui décrivent le système, faisant alors appel à un formalisme fondé sur les conservations et les évolutions de ces grandeurs.

L'état d'un échantillon gazeux est alors défini par les valeurs du volume V , du nombre de moles n , de la pression p , de la température T , qui sont reliées par l'équation d'état des gaz parfaits. Ces grandeurs ont pour unités :

- Pression p : unité pascal (Pa), $1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$; autres unités de la pression : bar, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$; atmosphère, $1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$; torr, $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$; millimètre de mercure (mm Hg), $1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg}$ (donc $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$).

- La pression atmosphérique est mesurée par un baromètre, tandis que la pression d'un gaz dans une enceinte fermée est mesurée par un manomètre (voir figure 1-1).

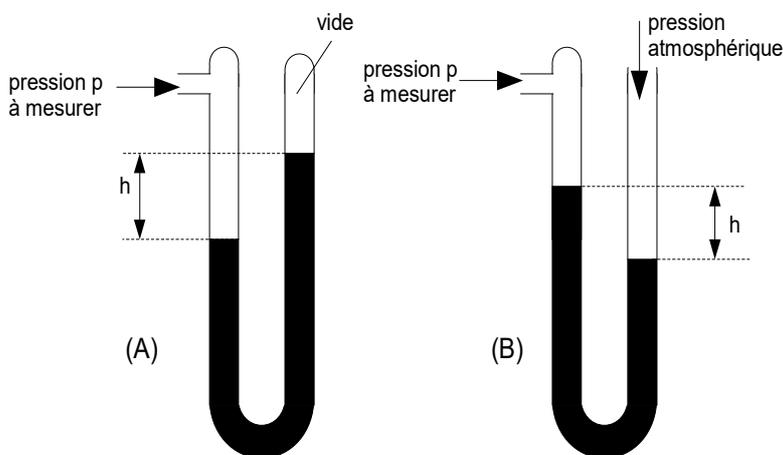


Figure 1-1 : mesure manométrique d'une pression p : en (A) la différence de niveaux du liquide (par exemple mercure), h , donne directement la pression p : $p = \rho gh$; en (B) la différence de niveaux fait intervenir la pression atmosphérique :
 $p - p_{\text{atm}} = \rho gh$

- Température : unité kelvin (K) ; autre unité : degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$), $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

- Nombre de moles n (mol) : sans dimension, défini comme le rapport entre le nombre d'éléments constituant un échantillon (atomes, molécules, ions...) N , et le nombre N_A d'éléments identique au nombre d'atomes que contient exactement 12 grammes de carbone ^{12}C : $n = N/N_A$.

N_A est la **constante d'Avogadro** : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exemple : 1 mol de di-hydrogène H_2 est égale à N_A molécules H_2 , et donc à $2 N_A$ atomes d'hydrogène H ; 1 mol NaCl est égale à N_A unités chlorure de sodium NaCl et donc à N_A ions Na^+ et N_A ions Cl^- .

- Grandeurs molaires : ce sont les quantités par mole. Exemples :

Volume molaire $V_m = V/n$ ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Masse molaire $M = m/n$ ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Concentration molaire $c = n/V$ (m^{-3})

Fraction molaire x_k : nombre de moles n_k d'une molécule $n^\circ k$ contenues dans un mélange constitué de n moles de molécules, $x_k = n_k/n$. On a $n = n_1 + n_2 + \dots + n_k + \dots$ et donc :

$$\sum_k x_k = 1$$

1-2 – Loi des gaz parfaits

● Énoncé :

■ Les grandeurs macroscopiques intervenant dans l'état d'un gaz parfait (pression p , volume V , nombre de moles n , température T) sont reliées par :

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

où R est la **constante des gaz parfaits** : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit encore :

$R = 8,206 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 62,36 \text{ L} \cdot \text{torr} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Rappel : 1 cal (calorie) = 4,1868 J.

■ Si n et T sont constants, la loi des gaz parfaits devient la **loi de Boyle-Mariotte** :

$$pV = \text{constante}$$

■ Si n et p sont constants, on a la **loi de Gay-Lussac** :

$$\frac{V}{T} = \text{constante}$$

■ La constante des gaz parfaits fait le lien entre la description classique macroscopique et la description de la thermodynamique statistique, puisqu'elle est reliée à la **constante de Boltzmann** k_B : $R = N_A k_B$, où $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Ainsi, la loi des gaz parfaits s'écrit aussi :

$$\frac{pV}{T} = Nk_B \quad \text{où } N \text{ est le nombre de particules de l'échantillon}$$

■ Lorsque n et p sont constants (loi de Gay-Lussac) la variation du volume avec la température s'exprime directement en faisant intervenir le coefficient de dilatation thermique isobare α (en K^{-1}) par la relation linéaire :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha \Delta T$$

où $\Delta V = V - V_0$, $\Delta T = T - T_0$, avec $V_0 = V(T_0)$. Pour un gaz parfait dont le volume est pris à 0°C , on a : $\alpha = (1/273,15) (\text{K}^{-1}) = 0,003661 (\text{K}^{-1})$.

● Si p et T sont constantes, on a le **principe d'Avogadro** : le volume du gaz est directement proportionnel au nombre de moles :

$$V = \left(\frac{RT}{p} \right) n = \text{constante} \times n$$

Si $n = 1$, V est alors le volume molaire V_m , donc $V = nV_m$ à p et T constantes. Le volume molaire est choisi selon les conditions :

- température et pression standard (STP) : $T = 0^\circ\text{C}$ et $p = 1 \text{ atm} \rightarrow V_m = 22,414 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$
- température et pression ambiantes (SATP) : $T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar} \rightarrow V_m = 24,790 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

1-3 – Loi de Dalton

● Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits sans réactions mutuelles, la pression dans un volume fixé est la somme des pressions exercées par chaque gaz occupant seul ce même volume (pressions partielles p_k), soit :

$$p = \sum_k p_k \quad \text{avec} \quad p_k = n_k \frac{RT}{V} = x_k p \quad (1-2)$$

● Un exemple pour un mélange binaire de gaz parfaits est montré à la figure 1-2.

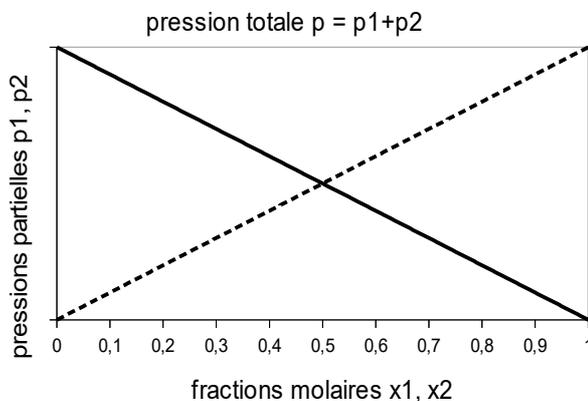


figure 1-2 : pressions partielles p_1 et p_2 d'un mélange de 2 gaz de fractions molaires x_1 et x_2

● Exemple : la composition de l'air sec, en proportion de masse (*fractions massiques* y_k), est approximativement 75,5% di-azote (N_2), 23,2% di-oxygène (O_2), 1,3% argon (Ar).

Pour chacun de ces trois composants, $n^{\circ k} = 1, 2, 3$, la masse dans un échantillon d'air, de masse totale m , est $m_k = m \cdot y_k$, soit un nombre de moles dans cet échantillon égal à $n_k = m_k / M_k$, où M_k est la masse molaire du composant $n^{\circ k}$. Donc :

$$n_k = y_k \cdot m / M_k$$

et la *fraction molaire* correspondante est :

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_j n_j} = \frac{n_k}{\sum_j y_j m / M_j} = \frac{n_k}{m} \frac{1}{\sum_j y_j / M_j}$$

Les masses molaires des composants étant $M(\text{N}_2) = 28,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on obtient pour $m = 100 \text{ g}$ d'air sec :

$$n(\text{N}_2) = 100 \times 0,755 / 28,02 = 2,694 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = 100 \times 0,232 / 32,00 = 0,725 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = 100 \times 0,013 / 39,95 = 0,032 \text{ mol}$$

donc : $n = 2,694 + 0,725 + 0,032 = 3,451 \text{ mol}$, d'où :

$$x(\text{N}_2) = 2,694 / 3,451 = 0,780 ; x(\text{O}_2) = 0,725 / 3,451 = 0,210 ; x(\text{Ar}) = 0,032 / 3,451 = 0,009$$

dont la somme est bien égale à 1.

2 – Mélanges

2-1 – Volume molaire partiel

• Dans un mélange gazeux ou liquide, pour prendre en compte les éventuels effets des composants sur le volume total, on introduit le volume molaire partiel de chaque composant $n^{\circ}k$, supposé ne pas avoir de réaction chimique avec les autres :

$$V_k = \left(\frac{\partial V}{\partial n_k} \right)_{p,T,n} \quad (2-1)$$

La variation de volume total du mélange (supposé ici binaire $k = 1, 2$) est donc :

$$dV = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} dn_2 \quad (2-2)$$

Ceci exprime que le volume total n'est pas systématiquement égal à la somme des volumes des composants avant mélange. Si l'on admet que le mélange est formé d'une grande quantité de composants 1 et 2, l'ajout d'une quantité de composant 1 et/ou 2 ne change pas leurs volumes molaires partiels V_1, V_2 , et on peut écrire, sous des conditions de température et de pression fixées :

$$V \approx n_1 V_1 + n_2 V_2$$

• Exemple : Lorsque l'on ajoute, à un volume important d'eau pure H_2O , 1 mole d'eau pure, le volume total augmente de 18 cm^3 , autrement dit, dans cette configuration le volume molaire d'eau pure est $V_{H_2O} = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Par contre, si l'on ajoute 1 mole d'eau pure à un volume important d'éthanol CH_3CH_2OH , le volume total augmente de 14 cm^3 : dans cette configuration le volume molaire d'eau est $V_{H_2O} = 14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ alors appelé volume molaire partiel de l'eau dans l'éthanol pur. Cette différence entre ces deux variations de volume total a pour cause que chaque molécule d'eau est entourée de molécules d'éthanol, ce qui confine la composante eau pure dans des volumes plus restreints que celui qu'elle aurait sans mélange. La figure 2-1 montre les variations des volumes molaires partiels de l'eau pure et de l'éthanol dans un mélange à 25°C (réf. [4]).

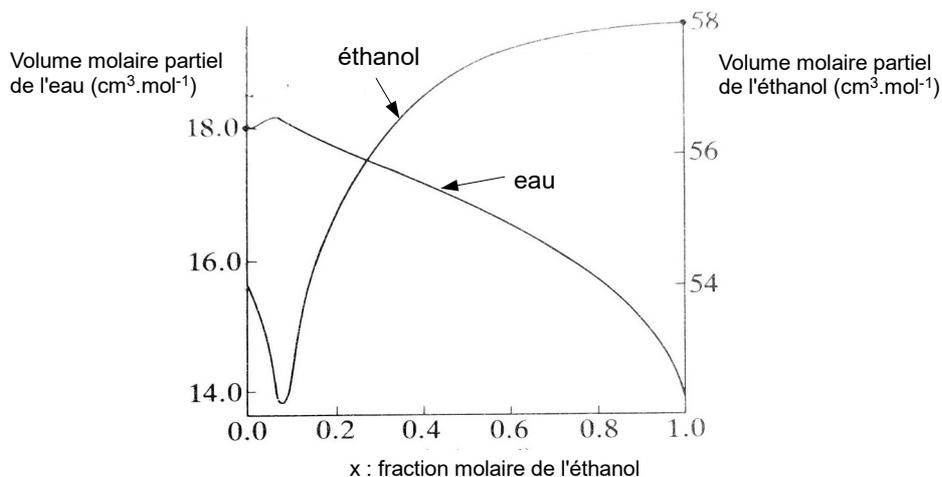


figure 2-1 : volumes molaires partiels de l'eau et de l'éthanol formant un mélange, en fonction de la fraction molaire de l'éthanol dans ce mélange

On note sur la figure 2-1, que le volume molaire partiel de l'eau passe par un maximum, de l'ordre de $18,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, pour une fraction molaire d'éthanol de l'ordre de $x = 0,07$, et que cela correspond à un minimum de volume molaire d'éthanol de l'ordre de $53,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

● **Exemple d'expérience** : on mélange 30 cm^3 d'éthanol et 70 cm^3 d'eau pure à la température $T = 25^\circ\text{C}$, quel est le volume total du mélange ?

Pour répondre, il faut connaître les volumes molaires partiels de l'éthanol (composant n°1), V_1 , et de l'eau (composant n°2), V_2 , qui correspondent à la valeur de la fraction molaire x_1 de l'éthanol (ou celle $x_2 = 1 - x_1$ de l'eau pure) donnée par les courbes de la figure 2-1. Il faut donc déterminer x_1 , et donc connaître les nombres de moles n_1 et n_2 de l'éthanol et de l'eau, que l'on calcule à partir de leurs masses volumiques ρ_1 et ρ_2 , de leurs masses molaires M_1 et M_2 , et leurs volumes versés dans le mélange v_1 et v_2 . Il vient alors :

- nombre de moles : $n_k = m_k/M_k$ avec $m_k = \rho_k v_k$ ($k = 1, 2$)
- fraction molaire : $x_k = \rho_k v_k / (n M_k)$ avec $n = n_1 + n_2$
- volume du mélange : $V = n_1 V_1 + n_2 V_2 = \rho_1 v_1 \cdot V_1 / M_1 + \rho_2 v_2 \cdot V_2 / M_2$
- volumes versés initiaux : $v_1 = 30 \text{ cm}^3$, $v_2 = 70 \text{ cm}^3$
- Données, à $T = 25^\circ\text{C}$:
 - ▶ éthanol : masse volumique $\rho_1 = 0,789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, masse molaire $M_1 = 46,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - ▶ eau : masse volumique $\rho_2 = 0,997 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, masse molaire $M_2 = 18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'où :

$$n_1 = \rho_1 v_1 / M_1 = 0,789 \times 30 / 46,07 = 0,514 \text{ mol}$$

$$n_2 = \rho_2 v_2 / M_2 = 0,997 \times 70 / 18,015 = 3,874 \text{ mol}$$

$$n = n_1 + n_2 = 4,388 \text{ mol}$$

$$x_1 = n_1 / n = 0,514 / 4,388 = 0,117$$

$$x_2 = n_2 / n = 1 - x_1 = 0,883$$

Les courbes de la figure 2-1 donnent pour $x_1 = 0,117$ les volumes molaires partiels de l'éthanol et de l'eau : $V_1 = 53,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_2 = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

d'où le volume total du mélange : $V = n_1 V_1 + n_2 V_2 = 0,514 \times 53,6 + 3,874 \times 18 = 97,3 \text{ cm}^3$ qui est plus petit que la somme des volumes ajoutés $v_1 + v_2 = 30 + 70 = 100 \text{ cm}^3$.

2-2 – Théorème d'Euler, équation de Gibbs-Duhem

De façon générale, on applique la définition de quantité molaire partielle X_k à toute grandeur extensive X ; par exemple dans un mélange binaire avec $k = 1, 2$:

$$dX = X_1 dn_1 + X_2 dn_2 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2$$

qui est une généralisation de (2-2) où la grandeur extensive était le volume.

Or on a $X = n_1 X_1 + n_2 X_2$, sous les mêmes conditions qui avaient conduit à $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$ vue précédemment pour le volume du mélange ; et donc on a aussi :

$$dX = d \sum_k n_k X_k = \sum_k n_k dX_k + \sum_k X_k dn_k \quad \text{d'où :} \quad \sum_k n_k dX_k = 0$$

Lorsque la grandeur extensive X est la fonction enthalpie libre, ou fonction de Gibbs G définie par :

$$G = H - TS, \text{ où } H \text{ enthalpie et } S \text{ entropie,}$$

alors, dans le cas d'une transformation isotherme ($dT = 0$) et isobare ($dp = 0$) du mélange des substances n_k , les X_k sont les potentiels molaires de Gibbs partiels, ou **potentiels chimiques** pour une composition donnée du mélange :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T, n}$$

Cette grandeur intervient lorsque les constituants n_k du mélange sont dans des phases différentes (liquides, vapeurs...) ouvertes l'une à l'autre, c'est-à-dire avec des échanges chimiques ou thermodynamiques : ces phases sont donc des systèmes ouverts où, par conséquent, les nombres de moles n_k des constituants sont variables, formant donc une variable d'état supplémentaire à celles déjà existantes, telles que la pression p et la température T.

Nous verrons au point 9-1 que l'enthalpie s'écrit :

$$H = U + pV$$

où U est l'énergie interne définie par :

$$U = TS - pV + \sum_k \mu_k n_k$$

en (9-6) que l'enthalpie libre est :

$$G = H - TS = U + pV - TS = \sum_k \mu_k n_k$$

en (7-1) que la différentielle de l'énergie interne est :

$$dU = T dS - p dV + \sum_k \mu_k d n_k$$

et en (9-7) que celle de l'enthalpie libre est :

$$dG = V d p - S d T + \sum_k \mu_k d n_k$$

L'expression de l'enthalpie libre $G = U + pV - TS = \sum_k \mu_k n_k$ est une conséquence du **théorème**

d'Euler relatif aux fonctions homogènes (voir par ex. [6]) :

$U(S, V, n_k)$ est une grandeur extensive fonction des variables d'état extensives entropie S, volume V, nombres de moles n_k , tandis que p et T sont des grandeurs intensives ; c'est donc une fonction homogène par rapport aux variables d'état S, V, n_k , ce qui se traduit par le fait de multiplier ces variables par un facteur arbitraire λ donne comme résultat l'énergie interne multipliée par ce même facteur :

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_k) = \lambda U(S, V, n_k)$$

En dérivant cette expression par rapport à λ on obtient :

$$U(S, V, n_k) = \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_k)}{\partial(\lambda S)} \cdot S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_k)}{\partial(\lambda V)} \cdot V + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_k)}{\partial(\lambda n_k)} \cdot n_k$$

ce qui donne, pour $\lambda = 1$, l'**identité d'Euler** :

$$U(S, V, n_k) = \frac{\partial U(S, V, n_k)}{\partial S} \cdot S + \frac{\partial U(S, V, n_k)}{\partial V} \cdot V + \frac{\partial U(S, V, n_k)}{\partial n_k} \cdot n_k$$

Or, de l'expression de dU vue plus haut, on a par identification :

$$T = \left(\frac{\partial U(S, V, n_k)}{\partial S} \right)_{V, n_k} ; \quad -p = \left(\frac{\partial U(S, V, n_k)}{\partial V} \right)_{T, n_k} ; \quad \mu_k = \left(\frac{\partial U(S, V, n_k)}{\partial n_k} \right)_{T, V}$$

c'est-à-dire :

$$U(S, V, n_k) = T S - p V + \sum_k \mu_k n_k$$

d'où, puisque $G = U + pV - TS$:

$$G(T, p, n_j)_{1 \leq j \leq n} = \sum_k \mu_k n_k \quad (2-3a)$$

Remarque : selon les variables qui interviennent dans les fonctions d'état, leurs caractères extensifs interviennent ainsi :

■ Pour l'énergie interne $U(S, V, n_k)$ toutes les variables qui interviennent dans cette fonction sont extensives :

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_k) = \lambda U(S, V, n_k)$$

■ Pour l'énergie libre de Helmholtz $F(T, V, n_k) = U - TS$ (point 9-4), seules les variables V et n_k sont extensives :

$$F(T, \lambda V, \lambda n_k) = \lambda F(T, V, n_k)$$

■ Pour l'enthalpie libre de Gibbs $G = H - TS = U + pV - TS$ (point 9-5), seules les variables n_k sont extensives (les variables T et p sont intensives) :

$$G(T, p, \lambda n_k) = \lambda G(T, p, n_k)$$

d'où il résulte l'expression de la forme (2-3a) à partir du théorème d'Euler.

On note aussi que le potentiel chimique μ_k qui intervient dans les fonctions d'état U, F, H, G s'expriment différemment selon les variables d'état (intensives ou extensives) qui sont fixées dans la dérivée partielle de ces fonctions par rapport à n_k :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_j \neq n_k} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_j \neq n_k} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j \neq n_k}$$

La différentielle de l'expression (2-3a) exprimant G est : $dG = \sum_k \mu_k dn_k + \sum_k n_k d\mu_k$, tandis que l'on a aussi : $dG = V dp - S dT + \sum_k \mu_k dn_k$, il s'ensuit alors l'identité ou **équation de Gibbs-Duhem** :

$$S dT - V dp + \sum_k n_k d\mu_k = 0 \quad (2-3b)$$

qui, à température et pression fixées (transformation isotherme et isobare), se réduit à :

$$\sum_k n_k d\mu_k = 0 \quad (2-3c)$$

avec donc :

$$G = \sum_k n_k \mu_k, \text{ soit pour un mélange binaire } G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 \quad (2-4)$$



3 – Rappel : premier principe de la thermodynamique

3-1 – Énoncé du premier principe

● À tout système est attribuée une fonction d'état (c'est-à-dire indépendante des chemins suivis par le processus entre l'état initial et l'état final), l'énergie interne U , dont la variation, au cours d'une transformation quelconque, est égale à la totalité de l'énergie reçue par le système. La variation de l'énergie interne est égale à la somme du travail W fait par ou sur le système et de la quantité de chaleur Q reçue ou fournie :

$$\Delta U = Q + W \quad (3-1)$$

soit $dU = \delta Q + \delta W$, qui est une différentielle totale, tandis que les variations infinitésimales δQ et δW de la quantité de chaleur et du travail ne le sont pas.

● La forme générale du travail est :

$$\delta W = -F dq \quad (\text{unité : joule, } 1\text{J} = 1\text{ N.m})$$

où F désigne la force généralisée et dq le déplacement généralisé. Différentes sortes de travail :

■ expansion en volume : $F = p_{\text{ex}}$ (pression externe, unité Pa), $dq = dV$ (changement de volume, unité m^3) ;

■ expansion en surface : $F = \gamma$ (tension superficielle, unité N.m^{-1}), $dq = d\sigma$ (changement d'aire, unité m^2) ;

■ extension linéaire : $F = f$ (tension mécanique, unité N), $dq = dl$ (changement de longueur, unité m) ;

■ électrique : $F = u$ (potentiel électrique, unité volt V), $dq = dq_e$ (variation de la charge électrique, unité coulomb C)

● Travail W : il est la somme du travail d'expansion en volume W_{exp} et du travail de natures différentes W_e ; d'où l'énergie interne :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + \delta W_{\text{exp}} + \delta W_e \quad (3-1\text{bis})$$

avec : $W_{\text{exp}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ et $Q = C \Delta T$, où C est la capacité thermique.

• En l'absence de travail additionnel W_e , l'énergie interne dépend *a priori* des variables d'état T, p, V, n, mais comme celles-ci sont liées par une équation d'état (par exemple l'équation des gaz parfaits), on peut exprimer U à partir de T et V, U(T,V) et donc, puisque dU est une différentielle totale :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \pi_T dV + C_V dT \quad (3-2)$$

où $\pi_T = (\partial U / \partial V)_T$ intervient dans la dépendance de l'énergie interne au volume que le système occupe, et où C_V est la capacité thermique à volume constant (voir ci-après). Le volume occupé par le système contribue à l'énergie interne si les molécules sont en interactions et donc si leurs distances mutuelles interviennent dans l'évolution du système. C'est le cas, par exemple, pour les gaz réels, mais non pour les gaz parfaits où ces interactions sont négligées, ce qui conduit à la **définition formelle du gaz parfait** :

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \text{ soit : } dU = C_V dT \quad (3-3)$$

De façon générale :

$$dU = \delta Q - p dV + \delta W_e$$

3-2 – Généralisation de l'énoncé du premier principe

Si le système possède une énergie cinétique E_c et est soumis à une énergie potentielle E_p associée à un champ, leur variation, lors d'une transformation quelconque, s'ajoute à celle de son énergie interne, et leur somme est égale à la somme du travail total W et de la quantité de chaleur Q échangés avec l'extérieur :

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q \quad (3-4)$$

4 – Rappel : second principe de la thermodynamique

4-1 – Énoncé du second principe, inégalité de Clausius

Lorsque S est l'entropie du système et S' l'entropie de son environnement (assimilé à un réservoir thermique), l'entropie totale du changement est dS + dS'.

Soit $\delta Q'$ la quantité de chaleur fournie au système par son environnement, alors : $dS' = \delta Q' / T'$ (T' température de contact de l'environnement avec le système).

Si le changement s'effectue à pression p constante (exemple : réaction chimique), on a : $dH = -\delta Q'$ pour l'enthalpie, et donc $dS' = -dH / T'$.

Pour un processus le second principe de la thermodynamique s'écrit pour l'entropie totale : $dS + dS' \geq 0$; le processus est irréversible si on a le signe « > » et réversible si « = ». Le second principe s'écrit alors :

$$dS \geq - \frac{\delta Q'}{T'} = \frac{\delta Q}{T'}$$

où $\delta Q = -\delta Q'$ est la quantité de chaleur reçue par le système. Si lors de la transformation il y a équilibre thermique à chaque instant, on a $T' = T$ où T est la température du système. L'inégalité précédente devient alors l'**inégalité de Clausius** :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (4-1)$$

4-2 – Remarque : extensivité de l'entropie ; types de processus

• L'entropie S est une fonction d'état dont la différentielle dS est exacte tandis que celle δQ ne l'est pas ; $1/T$ est donc un facteur intégrant. S est aussi une grandeur extensive : si les variables d'état U, V, n, x sont multipliées par une constante « a », alors S est multipliée par cette même constante :

$$S(aU, aV, an, ax) = a S(U, V, n, x)$$

L'inégalité $dS \geq \delta Q/T'$ amène à introduire l'entropie créée lors d'une transformation irréversible, $dS_i \geq 0$, et donc :

$$dS = \frac{\delta Q}{T'} + dS_i \quad (4-2)$$

• On distingue les processus suivants :

■ **processus réversible** : $T = T'$ (équilibre thermique) et $dS_i = 0$ (pas de création d'entropie), donc on a : $dS = \delta Q/T$.

■ **processus adiabatique** : $\delta Q = 0$, donc $dS = dS_i$

■ **processus isentropique** : adiabatique et réversible, donc $dS = 0$

■ **processus adiabatique et irréversible** : $dS > 0$ (l'entropie du système augmente)

5 – Enthalpie

5-1 – Définition de l'enthalpie

L'enthalpie est l'énergie fournie comme chaleur à pression constante à un système qui ne produit aucun travail additionnel $W_e = 0$:

$$p = p_0 \text{ (pression externe constante)} \rightarrow \text{énergie interne : } \Delta U = Q - p_0 \Delta V \rightarrow Q = \Delta(U + p_0 V)$$

Par définition, l'enthalpie est :

$$H = U + pV \quad (5-1)$$

et donc, si les conditions précédentes ($p = p_0$, isobare et $W_e = 0$) sont satisfaites on a :

$$Q = \Delta H \text{ à } p \text{ constante (transformation } \mathbf{isobare})$$

Tandis que pour l'énergie interne U : $\Delta U = W + Q$. Pour une transformation isochore, $\Delta V = 0$, on a $W = W_{\text{exp}} = 0$ et donc :

$$\Delta U = W + Q \text{ à } V \text{ constant (transformation } \mathbf{isochore})$$

D'où, à volume constant (isochore) :

$$\delta Q = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$$

où $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ est la capacité thermique à volume constant ; unité de C_V : $J.K^{-1}$;

et, à pression constante (isobare) :

$$\delta Q = dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = C_p dT$$

où $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ est la capacité thermique à pression constante ; unité de C_p : J.K⁻¹ .

5-2 – Relation de Mayer

• On définit les **capacités thermiques massiques** à volume constant c_V ou à pression constante c_p par :

$$C_V = m c_V \quad \text{et} \quad C_p = m c_p$$

Unité de c_V et c_p : J.K⁻¹.kg⁻¹.

Ces capacités massiques vérifient la **relation de Mayer** :

$$c_p - c_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (5-2)$$

où « v » désigne le volume massique de l'échantillon.

Pour un gaz parfait de masse molaire M la relation de Mayer devient :

$$M(c_p - c_V) = R$$

• Rappel : la masse molaire M a pour unité kg.mol⁻¹ (et non kg!). Ainsi les quantités, qui interviennent dans la relation de Mayer, $M c_p = C_p^{\text{mol}}$ et $M c_V = C_V^{\text{mol}}$ sont les **capacités thermiques molaires** C_p^{mol} et C_V^{mol} , d'unité J.mol⁻¹.K⁻¹ . On a donc : $C_p^{\text{mol}} - C_V^{\text{mol}} = R$.

• Dépendance de c_p avec la température pour un gaz : en premières approximations, elle est de la forme

$$M c_p(T) = C_p^{\text{mol}}(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (\text{en J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (5-3)$$

où les coefficients a_0 , a_1 , a_2 varient avec la nature du gaz, et sont donnés pour quelques uns d'entre eux au tableau 5-1, pour une gamme de températures de T = 273 K à 1500 K :

gaz	a_0	a_1	a_2
H ₂	29,1	-8,37.10 ⁻⁴	2,01.10 ⁻⁶
O ₂	25,7	1,30.10 ⁻²	-3,86.10 ⁻⁶
N ₂	27,3	5,23.10 ⁻³	-4,02.10 ⁻⁹
CO	26,9	7,00.10 ⁻³	-8,20.10 ⁻⁷
H ₂ O	30,4	9,63.10 ⁻³	1,18.10 ⁻⁶
CO ₂	26	4,35.10 ⁻²	-1,48.10 ⁻⁵

Tableau 5-1 : valeurs des coefficients a_0 , a_1 , a_2 intervenant dans la relation (5-3) de l'évolution de la capacité thermique massique avec la température pour quelques gaz

L'évolution de C_p^{mol} (en J.mol⁻¹.K⁻¹) en fonction de la température T (donnée en °C) est représentée

à la figure 5-1 pour quelques composés à l'état gazeux.

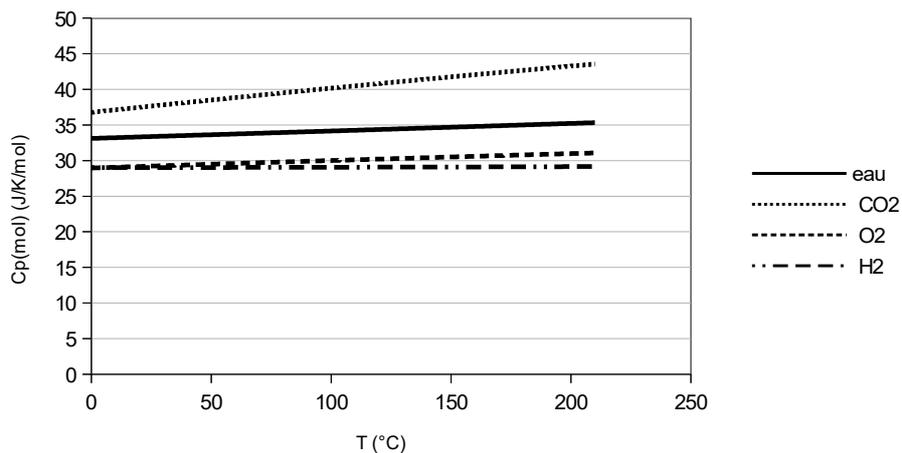


Figure 5-1 : variation de C_p^{mol} avec la température (en °C) pour quelques composés à l'état gazeux, calculée avec (5-3)

● Pour l'eau liquide on a en moyenne $c_p \approx 4,18 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 4,18 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui correspond à la définition de l'unité d'énergie thermique, non standard, la **calorie** :

1 calorie est l'énergie de 1 gramme d'eau dont la température s'élève de 14,5°C à 15,5°C (soit une variation de 1°C), donc : 1 cal = 4,186 J.

Pour la plupart des liquides, cependant, c_p est en moyenne et en ordre de grandeur, inférieure ou égale à $2 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Pour mémoire, mesure de C_p des liquides (par calorimétrie) selon différentes méthodes (voir par exemple [5]) :

- méthode par changement de phase
- méthode des mélanges
- méthode électrique
- microcalorimétrie.

La figure 5-2 donne la variation de c_p (en $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) en fonction de la température T (en °C) pour l'eau : elle montre que la capacité thermique massique de l'eau n'est pas constante sur la gamme de température considérée (0°C à 100°C) et qu'elle est minimale à 35°C.

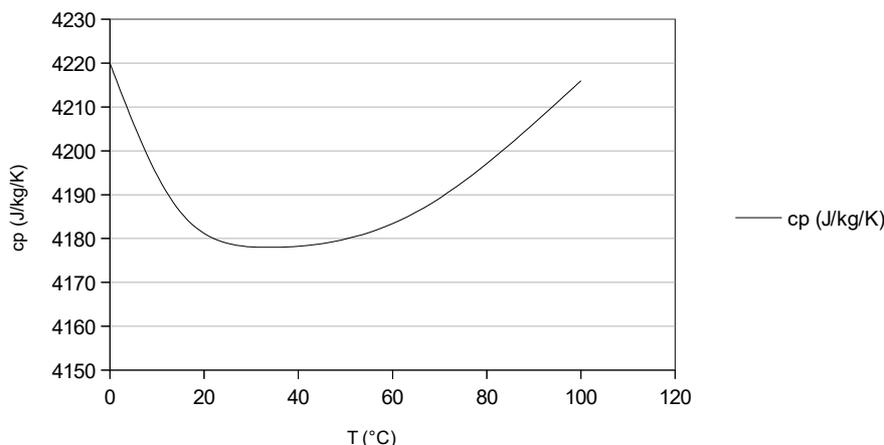


Figure 5-2 : Variation de la capacité thermique massique à pression constante avec la température pour l'eau à l'état liquide

6 – Loi de Laplace de la compression adiabatique quasi-statique d'un gaz parfait

6-1 – Cas où la chaleur n'est pas échangée entre un système et son environnement

Si les parois du système ne transmettent pas la chaleur de l'extérieur à l'intérieur, et de l'intérieur à l'extérieur, la transformation est **adiabatique** : $\delta Q = 0$, ce qui n'exclut pas que la température T à l'intérieur du système puisse changer sous l'action du travail reçu ou produit W , puisque, comme on l'a vu : $dU = C_V dT$. Dans ce cas on a alors, si la transformation est supposée quasi statique :

$$dU = C_V dT = \delta W = -p dV$$

La loi des gaz parfaits $pV = nRT$ et la relation de Mayer donnent, en différenciant :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V} \quad (\text{exposant adiabatique}) \quad (6-1)$$

6-2 – Loi de Laplace

• Si, dans l'intervalle de température concerné, γ est constant, la relation (6-1) devient la loi de Laplace :

$$pV^\gamma = \text{constante} = K \quad (6-2)$$

elle a pour autres expressions, selon les variables d'état choisies :

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{constante} = K' \quad \text{ou} \quad T V^{\gamma-1} = \text{constante} = K'' \quad (6-3)$$

Pour l'air on a : $\gamma = 1,4$.

• Proposition d'expérience : Quelle est la température finale de l'air contenu dans un cylindre isotherme rigide (comme une pompe à bicyclette) qui s'échauffe de manière importante quand on le comprime en bouchant l'extrémité du tube ?

• Mesure de γ (pour mémoire) :

■ En appliquant la **formule de Reech** ; celle-ci relie γ aux coefficients de compressibilité isotherme χ_T et adiabatique χ_S par :

$$\gamma = \frac{\chi_T}{\chi_S}$$

où $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$ pour un gaz parfait, et $\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$;

■ ou par l'expérience de Clément-Desormes (voir par ex. [5] point 7,5.2) ;

■ ou encore par la mesure de la vitesse du son dans un gaz, puisque pour un gaz parfait la **célérité du son** est donnée par : $c = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}$ (M : masse molaire)

7 – Identités thermodynamiques

Si, au travail des forces de pression ($-p dV$) reçu par le système s'ajoutent les travaux de formes générales $F_k dq_k$ fournis par les grandeurs extensives externes (cf. point 3-1), dans le cas d'une transformation réversible, le travail total est $\delta W = -p dV + \sum_k F_k dq_k$, alors l'énergie interne du

système est :

$$dU = T dS + \delta W = T dS - p dV + \sum_k F_k dq_k$$

avec $F_k = \left(\frac{\partial U}{\partial q_k} \right)_{S, V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial q_k} \right)_{\{U, V, q_j \neq q_k\}}$. Pour un fluide homogène, dU étant une différentielle totale, on a :

$$\left. \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ; p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \\ \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (\text{définition de la température thermodynamique}) \\ \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \end{aligned} \right\} (7-1)$$

8 – Variation d'entropie

8-1 – Introduction

On a vu que, selon le second principe, l'entropie totale S_{tot} de l'ensemble système (S) et son environnement (S') varie selon la condition :

$$dS_{\text{tot}} = dS + dS' \geq 0$$

Si le processus est réversible alors $dS_{\text{tot}} = 0$ et donc $dS = -dS'$.

S'il y a échange de chaleur Q entre le système et son environnement, alors on a vu que le processus satisfait l'inégalité de Clausius :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{puisque} \quad dS' = -\frac{\delta Q}{T}$$

8-2 – Entropie d'un gaz parfait en expansion isotherme

Dans ce cas, puisque T = constante, la variation d'entropie devient : $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}$

Or, pour un gaz parfait :

$$dU = C_V dT = \delta Q - p dV = 0$$

d'où, puisque $pV = nRT$:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} p dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8-1)$$

8-3 – Entropie d'un gaz parfait en expansion irréversible isotherme

Si l'expansion est irréversible (donc $\Delta S_{\text{tot}} \neq 0$), et en l'absence de travail additionnel ($\Delta W_e = 0$), et pour un processus isotherme T = constante (donc $\Delta U = C_V \Delta T = 0$), alors il n'y a pas d'énergie transférée au milieu (Q = 0), donc $\Delta S' = 0$, par suite :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

qui est encore (8-1).

8-4 – Entropie d'un système chauffé à pression constante ou bien à volume constant

Si ce processus est réversible, on a : $dS = \frac{\delta Q}{T}$, il s'ensuit alors :

- à pression p constante (exemple : chauffage à la pression atmosphérique) :

$$\delta Q = C_p(T) dT \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) \frac{dT}{T}$$

- à volume V constant :

$$\delta Q = C_V(T) dT \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) \frac{dT}{T}$$

8-5 – Entropie d'un échantillon à température variable, et avec transitions de phases

Lorsque la variation de température T s'effectue sur plusieurs étapes de changement de phases de l'échantillon, aux variations d'entropie correspondantes dans chacune des étapes il faut ajouter les entropies de transition de phase données par :

$$S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

où ΔH_{tr} et T_{tr} sont respectivement l'enthalpie et la température de transition de phase concernée (tr : solide → liquide (fusion) ou liquide → gaz (vaporisation), ou solide → gaz (sublimation)) :

$$\Delta S = \int_0^{T_{FUSION}} \frac{C_p(\text{solide})}{T} dT + \frac{\Delta H_{FUSION}}{T_{FUSION}} + \int_{T_{FUSION}}^{T_{VAPORISATION}} \frac{C_p(\text{liquide})}{T} dT + \frac{\Delta H_{VAPORISATION}}{T_{VAPORISATION}} + \int_{T_{VAPORISATION}}^T \frac{C_p(\text{gaz})}{T} dT \quad (8-2)$$

La variation des C_p avec la température diffère d'une phase à l'autre.

Par exemple pour de faibles température $C_p \text{ solide}(T) / T$ croît comme T^2 , puis évolue différemment jusqu'à ce que la température atteigne la température de fusion T_f (notée T_{FUSION} dans (8-2)).

À partir de la transition en phase liquide a lieu une nouvelle variation de $C_p \text{ liquide}(T) / T$, décroissante cette fois, jusqu'à atteindre la température d'ébullition T_b , (notée $T_{VAPORISATION}$ dans (8-2)) à partir de laquelle $C_p \text{ gaz}(T) / T$, devenue inférieure à celle dans la phase liquide, diminue fortement avec T.

Cette succession d'évolutions de $C_p(T) / T$ est représentée à la figure 8-1a, sa répercussion sur la variation d'entropie S, exprimée par (8-2), est représentée à la figure 8-1b.

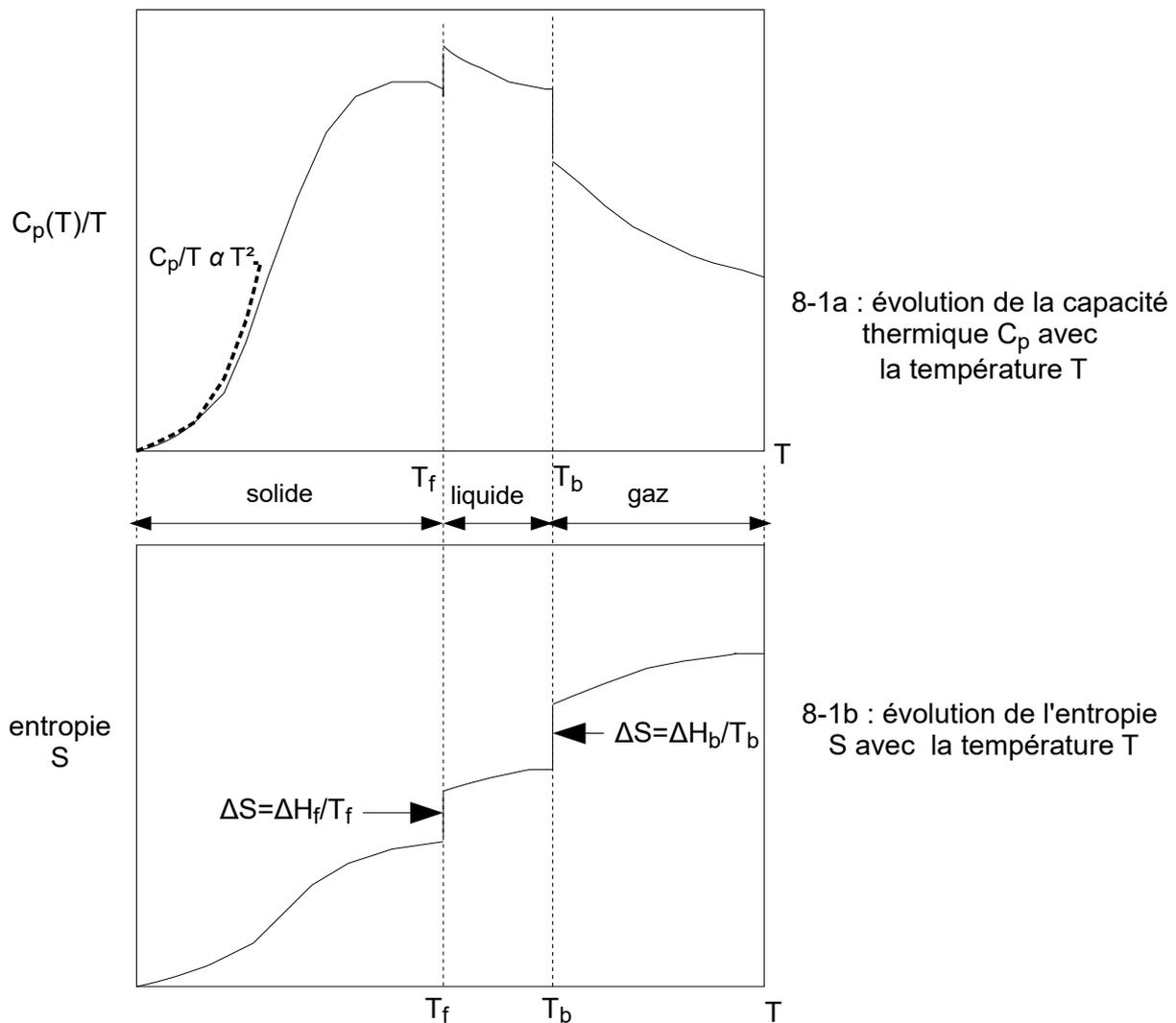


Figure 8-1 : variations de la capacité thermique C_p et de l'entropie S avec la température à travers les différentes transitions de phases solide/liquide et liquide/gaz

9 – Potentiels thermodynamiques et différentes sortes d'équilibre thermodynamique

9-1 – Potentiels thermodynamiques

● Selon les conditions du processus d'évolution d'un système vers l'équilibre, l'évolution peut être décrite par différents potentiels thermodynamiques qui expriment tous une énergie :

■ énergie interne : $U = TS - pV + \mu N$; N est le nombre total de « particules », $N = nN_A$, (N_A nombre d'Avogadro) où n est le nombre de moles, qui est indicé n_k dans le cas du mélange de plusieurs espèces chimiques $n^{\circ}k$; μ est le potentiel chimique, qui est indicé μ_k dans le cas du mélange, et appelé potentiel chimique partiel dans ce cas lorsque μN est remplacé par la somme des $\mu_k n_k$ (comme cela est présenté au point 2-2) ;

■ énergie libre (ou fonction de Helmholtz) : $F = U - TS = -pV + \mu N$;

■ enthalpie : $H = U + pV = TS + \mu N$;

■ enthalpie libre (ou fonction de Gibbs) : $G = U + pV - TS = \mu N$

L'interprétation et l'utilisation de ces fonctions dans la description des processus thermodynamiques sont présentées dans les points ci-après.

- De façon générale, il y a équilibre thermodynamique lorsque sont obtenus les équilibres thermique (transfert de chaleur), mécanique (travail), chimique (réactions chimiques), sous des conditions extérieures fixées constantes : le système qui a atteint l'équilibre thermodynamique sous ces conditions ne peut pas quitter spontanément cet état.

On montre alors les critères de stabilité thermodynamique selon les conditions imposées au système et le potentiel thermodynamique qui décrit l'évolution ; en conséquence du Second Principe, l'état d'équilibre thermodynamique correspond à un maximum d'entropie S , ou de manière équivalente, à un minimum de l'un des potentiels thermodynamiques.

9-2 – Énergie interne U

C'est une grandeur extensive décrivant l'énergie totale dans un système. Si le système est isolé, U est une fonction d'état (ne dépend pas du chemin suivi).

L'énergie interne est une fonction des variables extensives indépendantes (S, V, N) qui décrivent l'état du système, et sa variation infinitésimale est une différentielle exacte :

$$dU = T dS - p dV + \mu dN + \dots \quad (9-1)$$

avec donc :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} ; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} ; \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} \quad (1)$$

9-3 – Entropie S

- L'entropie est aussi un potentiel thermodynamique, fonction d'état, si le système est isolé. En lien avec la thermodynamique statistique, S mesure le nombre de micro-états possibles du système, défini comme le nombre de configurations microscopiques Ω , ou complexion, qui est une grandeur extensive (v. par ex. [1]) :

$$S = k_B \ln \Omega$$

où $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ constante de Boltzmann (2).

En tant que potentiel thermodynamique, on a pour S :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \dots \quad (9-2)$$

avec donc :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} ; \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} ; \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}$$

• Critères d'équilibre utilisant l'entropie :

- Un système isolé évolue vers un état d'équilibre tel que l'entropie du système soit maximale (Second Principe). Cet état correspond à un nombre maximum de configurations microscopiques possibles.

- Lors d'une transformation irréversible l'entropie augmente jusqu'à sa valeur maximale atteinte à l'équilibre.

- Si le système a des interactions électrodynamiques, il n'est pas isolé, donc il évolue vers

1 NB : μ n'est pas ici à confondre avec le potentiel chimique, qui est une grandeur molaire, vu en (2-3).

2 Sur une présentation détaillée du lien entre l'entropie et l'information, en particulier dans les structures biologiques, voir par exemple [7].

un minimum local d'énergie.

Si le système a des interactions mécaniques, il n'est pas isolé, donc il évolue vers un minimum local d'énergie.

■ Si le système n'est pas isolé et soumis à une évolution isentropique (S constante) alors il tend à minimiser son énergie.

Par conséquent, pour un système isolé ($dU = 0$) et isochore ($dV = 0$) l'équilibre atteint correspond à une entropie maximale : $dS = 0$.

● Entropie d'un gaz parfait : On montre, en thermodynamique statistique, que si les molécules du gaz ne sont pas en rotation, mais uniquement en translation, on a :

$$S(T, p) = N k_B \left[s_0(T_0, p_0) + \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right) \right]$$

ou de manière équivalente, en fonction des variables extensives :

$$S(N, V, U) = N k_B \left[s_0(N_0, V_0, U_0) + \ln \left(\left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \right]$$

où l'indice « 0 » est associé à des valeurs de référence.

On obtient l'énergie interne du gaz parfait par :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{U} \rightarrow U = \frac{3}{2} N k_B T$$

et son équation d'état :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, U} = \frac{p}{T} = N k_B \frac{1}{V} \rightarrow pV = N k_B T = nRT$$

puisque $Nk_B = nR$.

9-4 – Energie libre F (ou fonction de Helmholtz)

● L'énergie libre F représente l'énergie utilisable dans une transformation complète en travail :

$$F = U - TS = -pV + \mu N \quad (9-3)$$

dF est une différentielle totale : $dF = dU - SdT - TdS$; comme $dU = TdS - pdV + \mu dN$ il vient :

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (9-4)$$

si $F(T, V, N)$ est exprimée par les variables d'état T, V, N, avec donc :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} ; \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} ; \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$

■ Si le processus est isotherme ($dT = 0$) et réversible, alors : $dF = dU - TdS$ où $dU = TdS - pdV + \dots$, d'où :

$$dF = -pdV = \delta W$$

■ dU est l'énergie totale stockée, TdS l'énergie inutilisable, donc :
la variation d'énergie libre ΔF d'un système isotherme est le travail fourni ou reçu par le système dans une transformation réversible.

● **Critères d'équilibre utilisant l'énergie libre :**

■ L'évolution d'un système isotherme (dT = 0) et isochore (dV = 0, donc sans travail W) conduit à un état d'équilibre correspondant à un minimum de F et un maximum de S, cette évolution est spontanée.

■ Une transformation isotherme (dT = 0), d'énergie interne croissante (ΔU > 0), est spontanée à la condition que, à température T fixée, on ait TΔS > ΔU, donc ΔF = ΔU - TΔS < 0. Cette énergie TΔS, plus grande que l'énergie interne, est donc fournie par un bain de chaleur.

■ À température T et volume V constants, le travail récupérable lors d'une transformation d'un état (1) à un état (2) du système est inférieur ou égal à la différence de l'énergie libre en ces états :

$$(-W_{\text{récup}}) \leq -\Delta F = F_1 - F_2$$

En effet : ΔU = Q + W et ΔS ≥ Q/T → ΔS ≥ (ΔU - W)/T → ΔU - TΔS = ΔF ≤ W.
Ces conditions sont représentées à la figure 9-1.

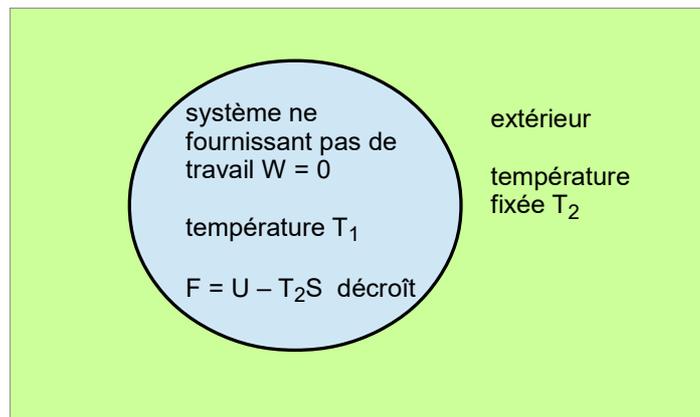


figure 9-1 : comportement de l'énergie libre F lors de la transformation d'un système isotherme et ne fournissant pas de travail, dans un environnement extérieur à température fixée

■ Exemple : Un échantillon à l'état gazeux, fermé dans une enceinte déformable est à la température initiale T₁, puis à volume constant (ΔV = 0), il est amené à une température finale T₂ > T₁. On a :

► l'évolution de son entropie dans cette transformation isochore (m : masse de l'échantillon) :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} m c_V \frac{dT}{T} = m c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (c_V \text{ constante})$$

► l'évolution de son énergie interne : ΔU = m c_V (T₂ - T₁)

► d'où le travail maximal correspondant à cette transformation :

$$(-W_{\text{max}}) = -\Delta F = T \Delta S - \Delta U \quad \text{où } T = T_2, \text{ puisque ici la température est imposée fixée de}$$

l'extérieur. Finalement :

$$(-W_{max}) = T_2 m c_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - m c_V (T_2 - T_1) = m c_V T_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 - \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)\right) \geq 0 \quad (9-4a)$$

donc ce travail maximal produit par la transformation est récupérable si $T_1 \neq T_2$ (ce travail peut être récupéré, par exemple, au moyen d'un moteur thermique réversible fonctionnant entre la température de l'échantillon T_1 et la température extérieure T_2). L'échantillon peut être un gaz, de l'air par exemple, contenu dans une enceinte déformable (baudruche, canette...) à une température ambiante T_1 , que l'on immerge brusquement dans de l'eau chaude à la température $T_2 > T_1$. Le travail se traduit alors par une déformation (gonflement, dilatation) de l'enceinte. Pendant le processus, la transformation est considérée isotherme parce que c'est la température T_2 qui y est imposée fixée de l'extérieur, et isochore si l'on considère que le changement de volume du gaz (déformation) survient seulement à la fin de cette transformation.

Exemples, proposition d'expériences :

► Une balle de ping-pong cabossée est plongée et maintenue dans de l'eau chaude (par exemple au moyen d'une pince sans serrer) ; sous l'effet de la température le volume d'air dans la balle se dilate et celle-ci retrouve sa forme sphérique initiale, avec émission d'un petit « pop » sonore qui provient de l'onde de choc créée dans l'eau par la variation rapide de la surface de la balle (v. par ex. [12]). On peut par exemple relever la température initiale T_1 avant immersion de la balle et celle T_2 de l'eau chaude, et en déduire la variation de volume ΔV de l'air contenu dans la balle, dont on aura estimé la masse m au préalable, connaissant sa densité et le volume intérieur de la balle ; pour cela, on considérera que le travail effectué par la modification de la surface de la balle est le travail maximal W_{max} , estimé ici égal à $p\Delta V$, où p est prise égale à la pression atmosphérique en première approximation, et on applique la relation (9-4a) vue ci-dessus.

► Dans le même cadre des conditions thermodynamiques présentées dans ce point, on peut observer le processus inverse de celui de l'exemple précédent : le refroidissement brutal d'une enceinte vide déformable conduit à son écrasement. C'est le cas de l'expérience de la canette vide initialement chaude qui plongée rapidement, ouverte, dans un récipient d'eau froide : elle implose (exemples [12], [10], [9]). Pour cela, il faut d'abord remplacer l'air contenu dans la canette vide par de la vapeur d'eau : on verse une très faible quantité d'eau liquide dans la canette (une cuillerée à soupe environ), que l'on fait ensuite bouillir en posant le fond de la canette dans un récipient contenant de l'eau bouillante d'une hauteur suffisante (quelques cm) mais inférieure à la hauteur de la canette. Puis on plonge très rapidement la canette à l'envers, ouverture vers le bas, dans un récipient contenant une hauteur suffisante d'eau froide : la canette s'écrase avec un bruit de craquement intense ; avec le refroidissement brutal, l'eau sous forme vapeur dans la canette se condense et son volume diminue fortement, tandis que l'espace dans la canette avec une densité devenue très faible, reste soumis à la pression atmosphérique.

► Inversement, on peut observer l'écrasement d'un récipient déformable contenant de l'eau chaude (exemple [11]) : un récipient contenant au fond quelques centimètres d'eau est chauffé, ouvert, jusqu'à ébullition ; retiré du chauffage et fermé, il est laissé dehors, sous la pression atmosphérique ; sous l'action du refroidissement, la vapeur contenue dans le récipient fermé se condense et le volume d'air humide se réduit considérablement ; celui-ci n'est plus à la pression atmosphérique initiale tandis que les parois du récipient restent soumis à la pression atmosphérique externe : la différence de pression entraîne l'écrasement du récipient.

■ Autre exemple : Détente isotherme ($T = T_1$) d'un gaz parfait, à la pression p_1 plus grande que la pression externe p_2 : $p_1 > p_2$:

► Si la transformation est supposée réversible, et puisqu'elle est isotherme :

$$dF = -pdV \quad \text{avec} \quad V(p) = \frac{nRT_1}{p} \quad \text{donc} : \quad \Delta F = nRT_1 \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$\blacktriangleright \text{d'où} : (-W_{max}) = -\Delta F = nRT_1 \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) > 0 \quad \text{puisque } p_1 > p_2$$

► La variation de l'énergie interne est $\Delta U = C_V \Delta T = 0$ car la transformation est une détente isotherme et donc $\Delta U = Q + W = 0$, soit $W = -Q$: cela signifie que la détente du gaz – associée à son travail W – est assurée par un transfert thermique depuis une source extérieure. Variation de volume du gaz due à cette détente : $\Delta V = nRT_1(1/p_2 - 1/p_1)$.

9-5 – Enthalpie libre G (ou fonction de Gibbs)

● **Processus monotherme et monobare** : Soit un processus d'évolution du système, monotherme (température externe T_e supposée constante) et monobare (pression externe p_e supposée constante), ce qui n'empêche pas les température T et pression p internes au système d'évoluer (ou si elles restent constantes, l'évolution interne du système est isotherme ou bien isobare). Cette configuration se rencontre souvent pour une réaction chimique réalisée en milieu ambiant où T_e et p_e sont généralement fixées.

On a vu que la variation infinitésimale de l'énergie interne est $dU = \delta Q + \delta W$ où le travail est : $\delta W = \delta W_e + \delta W_{exp}$, $\delta W_{exp} = -p dV$ désignant le travail d'expansion en volume, et δW_e le travail additionnel, c'est-à-dire d'autre nature que W_{exp} . En l'absence de travail additionnel ($\delta W_e = 0$), la variation finie de l'énergie interne devient : $\Delta U = Q - p_e \Delta V$ où $p = p_e$ ici puisque l'expansion en volume provient seulement des forces de pression du milieu extérieur.

La variation d'entropie totale est égale à la somme de celle du système ΔS et de celle de son environnement $\Delta S'$, et selon le Second Principe :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S' \geq 0$$

pour l'ensemble du système et de son environnement. L'entropie interne vérifie l'inégalité de Clausius (4-1) :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_e}$$

donc : $Q = \Delta U + p_e \Delta V \leq T_e \Delta S$, soit $\Delta U - T_e \Delta S + p_e \Delta V \leq 0$ qui est, à T_e et p_e fixées, la variation d'une fonction extensive qui dépend de l'état du système (T, V, p, \dots) et des propriétés du milieu extérieur (T_e, p_e, \dots) : cette fonction extensive est l'enthalpie libre (ou fonction de Gibbs) :

$$G = U - T_e S + p_e V \quad \text{qui vérifie donc} : \quad \Delta G \leq 0$$

Cette inégalité, dans le cas d'un système monotherme, monobare, et sans travail additionnel, exprime le critère d'équilibre :

Dans une transformation monotherme et monobare, et sans autre travail que celui d'expansion W_{exp} , l'enthalpie libre décroît, et devient minimale à l'équilibre, $dG = 0$.

Plus généralement, en présence de travail additionnel, dont la forme est donnée au paragraphe 7,

$$\delta W_e = \sum_k F_k dq_k$$

la différentielle de l'énergie interne s'écrit : $dU = T dS - p dV + \delta W_e$, et par suite la différentielle de l'enthalpie libre devient :

$$dG = dU - T_e dS + p_e dV = (T - T_e) dS - (p - p_e) dV + \sum_k F_k dq_k$$

qui s'écrit encore :

$$dG = T dS - p dV + (p_e dV - T_e dS) + \delta W_e$$

Cette égalité montre que, pour une transformation monotherme et monobare, et à l'équilibre $T = T_e$ et $p = p_e$, l'enthalpie libre vérifie : $dG = \delta W_e$. En l'absence de travail additionnel ($W_e = 0$), on retrouve bien $dG = 0$ à l'équilibre.

À partir du second principe, en présence d'un travail additionnel, l'enthalpie libre devient :

$dG = (dU + \delta W_e) - T_e dS + p_e dV$ où U est l'énergie interne en absence de travail additionnel, et d'après le second principe, en l'absence de travail additionnel, on a vu que :

$$dU - T_e dS + p_e dV \leq 0$$

d'où, pour l'enthalpie libre en présence de travail additionnel : $dG \leq \delta W_e$; cela exprime qu'il peut exister un travail récupérable maximal $W_{\text{rec}} = W_e$ lors de la transformation monotherme et monobare.

Le processus monobare et monotherme, sans travail additionnel, est illustré à la figure 9-2 :

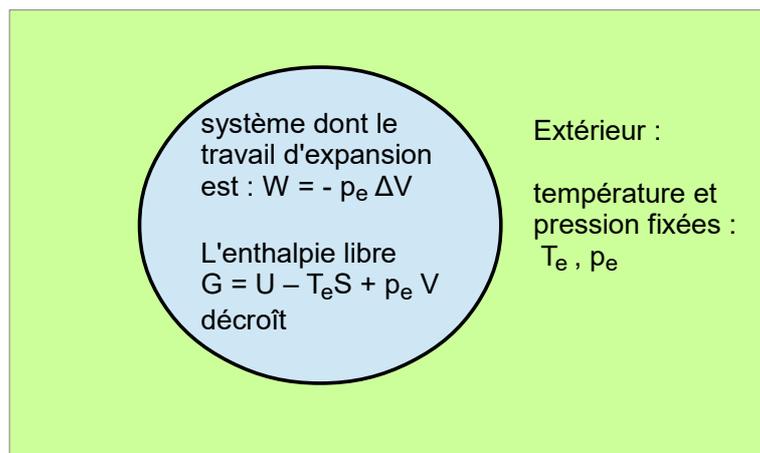


figure 9-2 : transformation d'un système monotherme et monobare, sans travail additionnel ($W_e = 0$)

● **Extension de la définition de G pour le système seul** : Si les variables d'état sont relatives au système seul, c'est-à-dire si elles sont (T , p , V), alors l'enthalpie libre du système seul (ce qui ne veut pas dire qu'il est isolé, coupé de l'environnement) est définie par :

$$G = U + pV - TS$$

Ce choix est adapté aux cas des processus chimiques où interviennent les quantités d'espèces chimiques en présence, N , avec un potentiel chimique μ (cf. § 2-2 et 9-1), où l'environnement peut être négligé. Dans ce cas, le travail additionnel devient : $\delta W_e = \mu dN$. On a donc pour l'énergie interne : $U = TS - pV + \mu N$, et donc pour l'enthalpie libre :

$$G = U + pV - TS = \mu N \quad (9-5)$$

que l'on exprime aussi avec l'enthalpie $H = U + pV$, soit :

$$G = H - TS = \mu N \quad (9-6)$$

G est une fonction d'état extensive, dont la différentielle est totale :

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad \text{or} : \quad dU = T dS - p dV, \text{ d'où} :$$

$$dG = -S dT + V dp = \mu dN \quad (9-7)$$

Si le processus dans le système est isotherme ($dT = 0$) et isobare ($dp = 0$), on a $dG = \mu dN$ (ou de manière équivalente $dG = \sum_k \mu_k dn_k$, et dans ce cas la condition d'équilibre qui correspond à un minimum de G, $dG = 0$, implique aussi $dN = 0$, ou $dn_k = 0$ (pas de variation de la quantité d'espèces chimiques).

(T, p) sont les variables d'état intensives naturelles de $G(T,p)$, et (N), proportionnel à G, est la variable d'état extensive de $G(N)$ (voir point 2-2).

dG exprimé dans (9-7) étant une différentielle totale, on a les **relations de Massieu** :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} ; \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \quad (9-8)$$

Remarque : critère d'équilibre utilisant G : Notons d'abord que la dernière relation, donnant μ , ne doit pas être confondue avec celle donnant, aux points 16-2 ou 2-2, le potentiel molaire partiel

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T,n} \quad \text{pour une espèce } n^{\circ}k \text{ dans un mélange d'espèces chimiques de nombre total de}$$

moles n, car $N = nN_A$. La relation (9-7) exprime que la variation de G est égale au travail produit par le système lors d'une transformation réversible monotherme et monobare (pression et de la température externes fixées p_e et T_e). Ce travail se traduit alors seulement par une variation de la quantité des espèces chimiques (N), c'est-à-dire de leur nombre de moles ($n = N/N_A$). Dans le cas d'un mélange d'espèces chimiques $n^{\circ}k$, dont le nombre de moles de chacune est n_k , et dont la totalité correspond à un nombre de moles n, la condition d'équilibre dans un processus isotherme et isobare correspond à un minimum de G : $dG = \sum_k \mu_k dn_k = 0$. Cela exprime que l'évolution vers

l'équilibre d'un mélange, sous ces conditions, est un transfert des composants vers les phases où les potentiels chimiques partiels μ_k sont plus faibles. En effet, sous les conditions $dT = 0$ et $dp = 0$, l'équation de Gibbs-Duhem qui devient alors (2-3c) $\sum_k n_k d\mu_k = 0$ entraîne que le processus s'oriente vers une minimisation des potentiels chimiques partiels ($d\mu_k = 0$).

• **Enthalpie libre molaire, entropie molaire** :

Comme G est une fonction extensive, elle est proportionnelle au nombre de moles dans le système $dn = dN/N_A$, par un facteur appelé enthalpie libre molaire $g(T,p)$:

$$G(T, p, n) = n g(T, p)$$

avec $g(T,p) = G(T,p,n=1)$. Sa différentielle $dg = -s dT + v dp$ fait intervenir l'entropie molaire

$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$ et le volume molaire $v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$ du fluide contenu dans le système.

9-6 – Systèmes dans différentes phases : solide, liquide, gazeux

• **Courbes de changement de phases** : Les quantités présentées au point 9-5 ci-dessus interviennent dans le formalisme des systèmes dans différentes phases : solide, liquide, gazeux. En effet, pour un système sous pression p_e et température T_e fixées du milieu extérieur, les conditions d'équilibre entre phases, ou de transition de phases ($n^\circ 1$) et ($n^\circ 2$) utilisent la propriété d'additivité de G :

$$G(T_e, p_e, n_1) = n_1 g_1(T, p) + n_2 g_2(T, p)$$

avec $n = n_1 + n_2$, où n est fixé pour l'ensemble des constituants, d'où $n_2 = n - n_1$.

Condition d'équilibre : G minimale, $dG = 0$, d'où : $dG = g_1 dn_1 + g_2 dn_2 = (g_1 - g_2) dn_1$ est égale à 0 si $g_1 = g_2$ quelle que soit la variation dn_1 du nombre de constituant dans l'une des phases $n^\circ 1$, et donc dn_2 dans l'autre phase $n^\circ 2$, leur nombre total n demeurant fixe. Les phases (1) et (2) coexistent alors, et la **courbe de transition de phase** d'une même espèce chimique de nombre total de moles n invariable a pour équation :

$$g_1(p, T) = g_2(p, T)$$

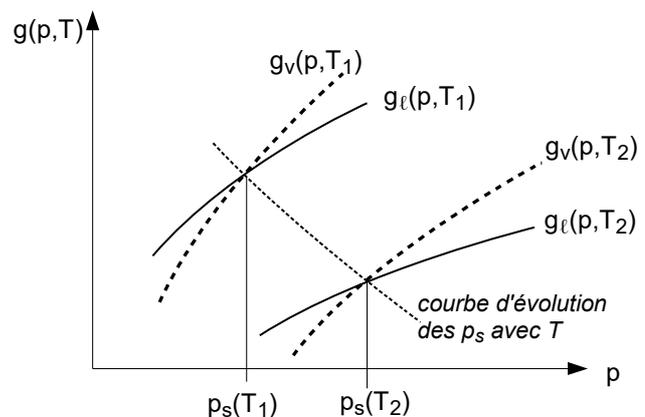
où, pour rappel, p et T sont la pression et la température *internes* au système. Par exemple, si la phase $n^\circ 1$ est la phase liquide (l) et la phase $n^\circ 2$ la phase vapeur (v), l'équilibre liquide-vapeur pour une même substance est donnée par $g_l(p, T) = g_v(p, T)$. Cette condition exprime qu'il y a coexistence des phases liquide et vapeur lorsque la pression interne est égale à une **pression de vapeur saturante** $p_s(T)$ qui varie avec la température interne T :

$$g_v(p_s(T)) = g_l(p_s(T))$$

Aux basses pression ($p < p_s$) on a $g_v < g_l$: la phase vapeur est stable. Aux pressions élevées (supérieures à $p_s(T)$), on a $g_v > g_l$: c'est la phase liquide qui est stable.

Ces conditions sont illustrées à la figure 9-3 ci-après, qui montre l'allure des courbes g_v et g_l en fonction de la pression interne p , pour différentes valeurs de la température interne T .

figure 9-3 : allure des évolutions des enthalpies molaires pour les phases vapeur et liquide d'une même substance, en fonction de la pression interne, à des températures internes différentes : les pressions de vapeur saturante $p_s(T)$ correspondent aux égalités des enthalpies molaires des deux phases, obtenues à la température interne T



On montre, en utilisant la formule de Clapeyron (équation (9-9) plus loin), et en prenant pour la

chaleur latente de changement de phase sous la forme $L(T) = A - BT$, que la pression de vapeur saturante est donnée par la **formule de Dupré** :

$$\ln p_s(T) = \alpha - \frac{\beta}{T} - \gamma \ln T \quad (9-8)$$

Le tableau 9-1 donne les valeurs de la pression saturante $p_s(T)$ à différentes températures T pour l'eau (voir par ex. [5]) :

Température (K et °C)	Pression de vapeur saturante p_s (10^3 Pa ou kPa)
0,01 °C (273,16 K) : point triple de l'eau	0,611 kPa
10°C	1,227 kPa
20°C	2,337 kPa
50°C	12,335 kPa
100°C (373,15 K) : ébullition (vaporisation) de l'eau	101,32 kPa (ou 1013 mbar, pression atmosphérique standard)
200°C	1554,5 kPa
374,2°C (647,3 K) : point critique	22087 kPa

Tableau 9-1 : pression de vapeur saturante pour l'eau selon la température. Le point triple correspond à la coexistence des trois phases liquide, solide, vapeur de l'eau en équilibre ; le **point critique** correspond à l'état gazeux où la liquéfaction (transition vapeur → liquide) est impossible

De même on a les courbes de transition solide (s) → liquide (l) (fusion) avec $g_l(p,T) = g_s(p,T)$, et les courbes de transition solide (s) → vapeur (g) (sublimation) avec $g_s(p,T) = g_v(p,T)$.

Les trois courbes vaporisation, fusion, sublimation se rencontrent au **point triple** (p_t, T_t), qui correspond à la coexistence en équilibre des 3 phases liquide, vapeur, solide :

$$g_s(p_t, T_t) = g_l(p_t, T_t) = g_v(p_t, T_t)$$

La figure 9-4 représente les courbes de transition de phases $p(T)$ pour l'eau et indique son point triple et son point critique.

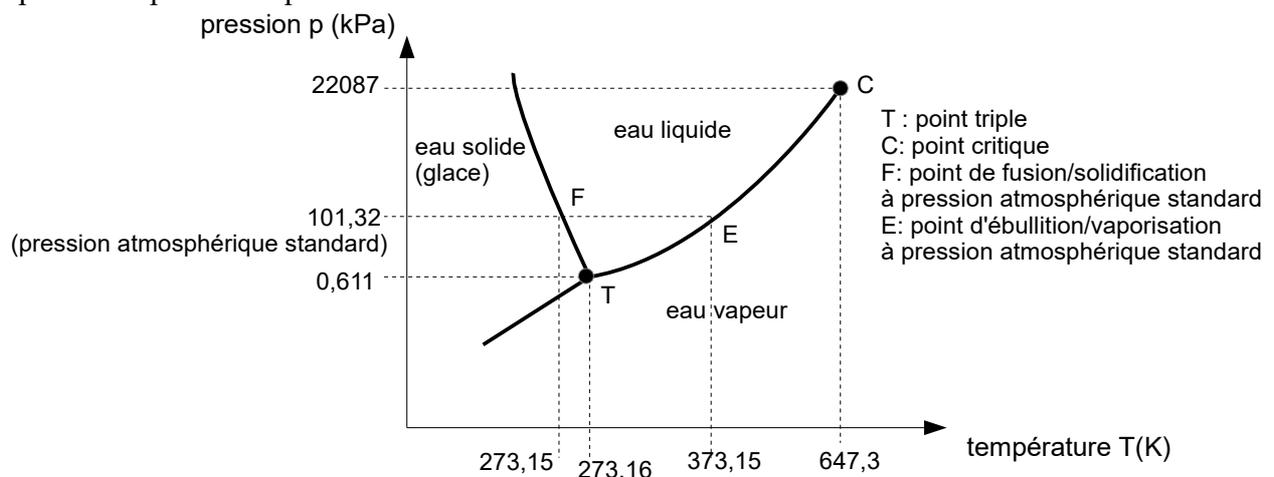


Figure 9-4 : courbes de transition de phase de l'eau, point critique et point triple de l'eau

• **Chaleur latente de changement de phase** : Une transition de phase s'accompagne d'un transfert d'énergie sous forme d'enthalpie (puisque p et T sont constantes lors de cette transition) ; la quantité massique de cette énergie transférée est appelée chaleur latente de changement de phase, notée L. L'équation qui permet de déterminer cette chaleur latente – l'équation de Clapeyron – est obtenue de la façon suivante.

Soient les entropies et volumes molaires pour les deux phases (1) et (2) :

$$s_1 = -\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p ; \quad v_1 = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T ; \quad s_2 = -\left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p ; \quad v_2 = \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T$$

À l'équilibre entre phases on a $g_1 = g_2$ mais $s_1 \neq s_2$ et $v_1 \neq v_2$, c'est-à-dire lors de la transition de phase les entropies et volumes varient ; cette variation est reliée à la variation de la pression en fonction de la température, en effet :

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \Rightarrow \frac{d}{dT} g_1(p, T) = \frac{d}{dT} g_2(p, T)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

or on a : $\frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$ où S_m et V_m sont les entropies et les volumes massiques, et non plus molaires (puisque pour un corps pur ces grandeurs molaire et massique sont proportionnelles), donc :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

En utilisant le fait que, à la transition de phase, la variation de l'enthalpie libre est nulle puisqu'il y a équilibre, on peut exprimer la relation ci-dessus à l'aide de l'enthalpie massique H_m :

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = 0 \quad \text{donc :} \quad \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T} = \Delta V_m \frac{dp}{dT}$$

L'enthalpie massique de changement de phase, notée $L = \Delta H_m$ (unité $J.kg^{-1}$), appelée **chaleur latente de changement de phase**, est finalement :

$$L = \Delta H_m = T \Delta S_m = T \Delta V_m \frac{dp}{dT} \quad (\text{équation de Clapeyron}) \quad (9-9)$$

• **Cas de la transition liquide (l) → vapeur (v), équation de Clausius-Clapeyron** :

Dans ce cas la chaleur latente de vaporisation L est notée L_v , et les volumes massiques dans les phases vapeur et liquide sont traditionnellement notés $u_v = V_{m,v}$ et $u_l = V_{m,l}$, donc ΔV_m est noté $(u_v - u_l)$ (unité : $m^3.kg^{-1}$) ; l'équation (9-9) devient :

$$L_v = T(u_v - u_l) \frac{dp}{dT} \quad (\text{en } J.kg^{-1})$$

■ Remarque : Au voisinage du point triple, $u_v \gg u_l$ et l'équation de Clapeyron se simplifie :

$$\frac{d p}{d T} \approx \frac{L_v}{u_v T}$$

qui, pour une phase vapeur assimilable à un gaz parfait, donc avec $p u_v = R_s T$ (où R_s constante des gaz parfaits massique, en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) devient : $\frac{d p}{d T} \approx \frac{L_v}{R_s T^2} p$ ou **équation de Clausius-Clapeyron** :

$$\frac{d \ln p}{d T} \approx \frac{L_v}{R_s T^2} \quad (9-10)$$

$L_v(T)$ dépend de la température T , la pression à l'équilibre $p(T)$ étant alors fonction de T . Pour l'eau on a, pour des températures θ en $^{\circ}\text{C}$ comprises entre 100°C et 200°C , la chaleur latente de vaporisation est donnée par la **formule de Regnault** :

$$L_v(\theta) = 2540 - 2,93\theta \quad (\text{en } \text{J.g}^{-1}) \quad (9-11)$$

Pour $\theta > 200^{\circ}\text{C}$, $L_v(\theta)$ décroît selon θ^2 jusqu'à s'annuler au point critique T_C , état où les propriétés du liquide et de la vapeur d'eau sont identiques, et en ce point $(dL_v/dT)_C = -\infty$ (figure 9-5).

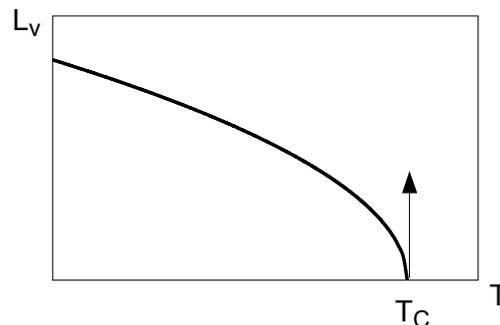


figure 9-5 : évolution de la chaleur latente de vaporisation de l'eau en fonction de la température, au voisinage du point critique (formule de Regnault)

10 – Relations entre les variations finies des potentiels thermodynamiques : formules de Helmholtz

Les variables d'état (V,T) ou (p,T) sont en général celles qui déterminent l'évolution d'un système, par la variation des fonctions (ou potentiels) thermodynamiques $F(V,T)$ ou $G(p,T)$, au lieu de $U(V,T)$ ou $H(p,T)$. Or ce sont ces deux dernières qui interviennent dans les mesures ; il convient alors de relier leur variation à celle des deux premières. Pour cela on utilise :

$$U(V, T) = F + T S = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad \text{puisque l'on a vu : } S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$H(p, T) = G + T S = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} \quad \text{puisque l'on a vu : } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N}$$

qui sont bien adaptées aux transformations isothermes. D'où :

$$\left. \begin{aligned} \Delta U &= \Delta F - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{V,N} \\ \Delta H &= \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p,N} \end{aligned} \right| \text{(formules de Helmholtz)} \quad (10-1)$$

11 – Relations entre les variables d'état intervenant dans les différents potentiels thermodynamiques : relations de Maxwell

11-1 – Relations de Maxwell

Les différentielles des fonctions d'état (ou potentiels thermodynamiques) sont des différentielles exactes : dU, dH, dF, dG. Or, de façon générale, on a pour une différentielle exacte df :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots \quad \text{avec :} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right) = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right) \quad \text{etc.}$$

Donc si df s'écrit sous une forme : $df = a_1 dx_1 + a_2 dx_2 + \dots$ et si elle est une différentielle totale exacte, les a_k vérifient :

$$\frac{\partial a_1}{\partial x_2} = \frac{\partial a_2}{\partial x_1} \quad \text{etc.}$$

En appliquant cette propriété aux différentielles des fonctions d'état U, H, F, G on obtient les **relations de Maxwell** :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V ; & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V ; & \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \right| \quad (11-1)$$

On peut représenter les relations de Maxwell par le « quadrilatère thermodynamique » par lequel apparaissent les relations entre les potentiels (les côtés du quadrilatère) et les variables d'état (les sommets du quadrilatère) où, par hypothèse, N = constante (figure 11-1) :

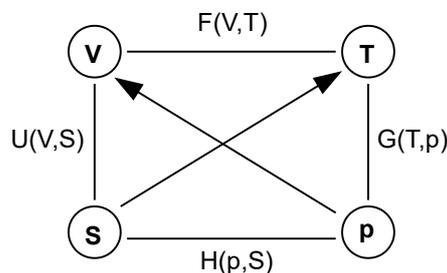


figure 11-1 : quadrilatère permettant de retrouver les relations de Maxwell

Ce quadrilatère permet :

a) de calculer la dérivée partielle d'un potentiel par rapport à une variable d'état située à l'une des extrémités de son côté, le résultat étant la variable d'état reliée à celle de la dérivée, affectée du signe « - » ou « + » selon le sens de la flèche de cette liaison. Par exemple :

côté : $F(V,T)$; sommets adjacents : V, T ; flèche $p \rightarrow V$: signe « - », ainsi on a : $(\partial F/\partial V)_T = -p$

b) de retrouver les relations de Maxwell : la dérivée partielle d'une variable d'état par rapport à une autre adjacente est égale à la dérivée partielle d'une variable d'état située sur le côté opposé par rapport à celle qui lui est adjacente, affectée du signe de la flèche reliant la première variable d'état à la seconde ; ainsi, par exemple :

côté (S,V) , côté opposé (p,T) , flèche $(p) \rightarrow (V)$, signe « - », donnent :

$$(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$$

11-2 – Remarque : transformation de Legendre

La transformation de Legendre est une opération géométrique dont l'application en mécanique théorique permet de passer du formalisme lagrangien au formalisme hamiltonien (ou canonique). Mais son champ d'application est plus vaste ; nous allons voir comment cette transformation intervient en thermodynamique pour passer du formalisme utilisant l'énergie interne U au formalisme utilisant l'enthalpie H ou l'enthalpie libre G .

Nous présentons d'abord, ci-après, les bases géométriques de la transformation de Legendre.

On se place dans un espace vectoriel de dimension 3, dont les vecteurs de base définissent un repère orthonormal d'axes (Ox, Oy, Oz) (figure 11-2). Dans cet espace 3D une surface (Σ) est définie par son équation :

$$f(x,y,z) = 0$$

En un point M_0 de la surface sa différentielle est :

$$df(M) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{M_0} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{M_0} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{M_0} dz = 0$$

où M voisin de M_0 .

Soit le vecteur orthogonal à \overrightarrow{OM} en M_0 , $\vec{n}(M_0) = \overrightarrow{\text{grad}} f(M_0)$, alors en ce point on a (voir figure 11-2) :

$$df(M_0) = \vec{n}(M_0) \cdot d\overrightarrow{OM} = 0 \quad \text{où} \quad d\overrightarrow{OM} = (dx, dy, dz)$$

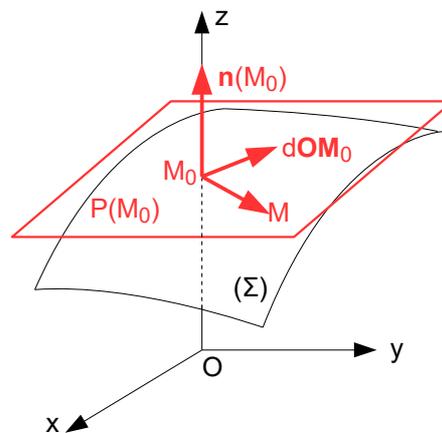


figure 11-2

Comme $d\overrightarrow{OM}$ est tangent à la surface en M , alors $\vec{n}(M_0)$ est la normale en M_0 à la surface (Σ) ,

et le plan tangent en M_0 à (Σ) , $P(M_0)$, contient les vecteurs \overrightarrow{OM} tels que :

$$\overrightarrow{M_0M} \cdot \vec{n} = \overrightarrow{M_0M} \cdot \nabla f(M_0) = 0$$

d'où l'équation du plan tangent en M_0 :

$$\frac{\partial f}{\partial x}(M_0)(x-x_0) + \frac{\partial f}{\partial y}(M_0)(y-y_0) + \frac{\partial f}{\partial z}(M_0)(z-z_0) = 0$$

Or l'équation de la surface (Σ) s'exprime aussi par $z = g(x,y)$, c'est-à-dire :

$$f(x,y,z) = z - g(x,y) = 0$$

L'équation du plan tangent en M_0 ci-dessus est alors :

$$-\frac{\partial g}{\partial x}(M_0)(x-x_0) - \frac{\partial g}{\partial y}(M_0)(y-y_0) + (z-z_0) = 0$$

qui s'exprime donc sous la forme :

$$z(x,y) = A_1x + A_2y + A_3$$

avec :

$$A_1 = \frac{\partial g}{\partial x}(M_0) = \frac{\partial z}{\partial x}(M_0) ; \quad A_2 = \frac{\partial g}{\partial y}(M_0) = \frac{\partial z}{\partial y}(M_0) ;$$

$$A_3 = z_0 - \frac{\partial g}{\partial x}(M_0)x_0 - \frac{\partial g}{\partial y}(M_0)y_0 = z_0 - \frac{\partial z}{\partial x}(M_0)x_0 - \frac{\partial z}{\partial y}(M_0)y_0 \quad \text{soit :}$$

$$A_3 = z_0 - A_1x_0 - A_2y_0 = A_3(A_1, A_2) = A_3 \left(\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y} \right) (M_0) \quad \text{d'où : } x_0 = -\frac{\partial A_3}{\partial A_1} ; \quad y_0 = -\frac{\partial A_3}{\partial A_2}$$

Lorsque M_0 est variable, on a pour tout point $M(x,y,z)$ de la surface (Σ) , à partir des relations précédentes :

$$A_3 \left(\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y} \right) = z(x,y) - x \frac{\partial z}{\partial x} - y \frac{\partial z}{\partial y} = \mathbf{L}(z) = z - A_1x - A_2y \quad \left| \quad (11-2) \right.$$

avec : $x = -\frac{\partial A_3}{\partial A_1} ; \quad y = -\frac{\partial A_3}{\partial A_2}$

qui est la **transformation de Legendre** de z , $\mathbf{L}(z)$, qui consiste à identifier localement une surface (Σ) en M à son plan tangent $P(M)$.

La transformation de Legendre est involutive, c'est-à-dire $\mathbf{L}^2 = \mathbf{1}$. En effet :

$$\mathbf{L}(z) = A_3 = z - A_1x - A_2y \quad \rightarrow \quad \mathbf{L}(\mathbf{L}(z)) = \mathbf{L}(A_3) = A_3 - x \frac{\partial A_3}{\partial x} - y \frac{\partial A_3}{\partial y} = A_3 + xA_1 + yA_2 = z$$

NB : un exemple de transformation involutive est la projection vectorielle.

11-3 – Transformée de Legendre du lagrangien

C'est un exemple d'application pour le cas 2D, en mécanique analytique : la « surface » (Σ) devient ici une courbe dans un plan ; on applique (11-2) au passage du formalisme lagrangien au formalisme hamiltonien :

Dans le cas 2D on n'a qu'une seule variable x , et la transformation (11-2) devient :

$$A_3\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) = z(x, y) - x \frac{\partial z}{\partial x} = z - A_1 x \quad \text{avec : } x = -\frac{\partial A_3}{\partial A_1} \quad (11-3)$$

Le lagrangien $L(q_k, q_k^\circ)$ joue le rôle de $z(x, y)$ où $x = q_k$, $y = q_k^\circ$ (coordonnées généralisées q_k et vitesses généralisées q_k°), où $q_k^\circ = dq_k/dt$, qui vérifient les **équations de Lagrange** :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_k^\circ} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0$$

La transformée de Legendre du lagrangien L est : $A_3(q_k, p_k) = L(q_k, q_k^\circ) - q_k^\circ \frac{\partial L}{\partial q_k^\circ}$

où $p_k = \frac{\partial L}{\partial q_k^\circ}$ est le moment généralisé, donc : $A_3(q_k, p_k) = L(q_k, q_k^\circ) - p_k q_k^\circ$

Des équations de Lagrange, il vient : $\frac{d p_k}{d t} = p_k^\circ = \frac{\partial L}{\partial q_k}$; cette dernière équation traduit le

principe de D'Alembert, ou principe fondamental de la dynamique où p_k est la quantité de mouvement (cas particulier de moment généralisé) : $\vec{F} = d\vec{p}/dt$, ou encore le théorème du moment cinétique $\vec{\sigma}$ (où, cette fois-ci, p_k est la coordonnée moment cinétique) : $\vec{M} = d\vec{\sigma}/dt$, expressions où \vec{F} est la force, et \vec{M} le moment dynamique. Si $L(q_k, q_k^\circ)$ n'est pas une fonction explicite du temps, alors :

$$\frac{d A_3}{d t}(q_k, p_k) = 0 = \frac{d}{d t}(L - p_k q_k^\circ) = 0 \rightarrow (L - p_k q_k^\circ)$$

est un invariant du système, appelé **hamiltonien**, qui représente l'énergie mécanique pour les systèmes conservatifs :

$$H(q_k, p_k; t) = p_k q_k^\circ - L(q_k, q_k^\circ; t)$$

Sa différentielle est :

$$dH = p_k dq_k^\circ + q_k^\circ dp_k - dL$$

or la différentielle de L est :

$$dL = \frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k + \frac{\partial L}{\partial q_k^\circ} dq_k^\circ + \frac{\partial L}{\partial t} dt, \text{ d'où en utilisant H :}$$

$$dH = q_k^\circ dp_k - p_k^\circ dq_k - \frac{\partial L}{\partial t} dt$$

la différentielle de H fait apparaître celles de p_k et q_k , et non plus de q_k° : les variables (q_k, p_k) interviennent dans la définition de H et forment l'*espace de configuration* pour décrire la dynamique du système :

$$dH = \frac{\partial H}{\partial q_k} dq_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} dp_k + \frac{\partial H}{\partial t} dt$$

par identification, on obtient les *équations de Hamilton* (ou équations canoniques du mouvement) :

$$q_k^\circ = \frac{\partial H}{\partial p_k} ; p_k^\circ = -\frac{\partial H}{\partial q_k} ; \frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t} \quad (11-4)$$

Les variables q_k (coordonnées généralisées) et p_k (moments généralisés) sont, par définition, des variables canoniquement conjuguées.

11-4 – Transformées de Legendre de l'énergie interne

Un autre exemple d'application des transformées de Legendre, pour le cas 2D, en thermodynamique cette fois, est le cas où les variables (S,V) sont remplacées par les variables (S,p) : par la transformée de Legendre l'énergie interne U(S,V) est remplacée par l'enthalpie H(S,p) :

On a vu que :

$$dU = T dS - p dV \quad \text{avec donc : } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ; p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

L'application de (11-3) donne :

$$A_3(S, p) = A_S(S, \frac{\partial U}{\partial V}) = U(S, V) - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = U(S, V) + pV = H(S, p)$$

H(S,p) est l'enthalpie, elle représente l'énergie interne lorsque le système est décrit par les variables (S,p), sa différentielle est :

$$dH = dU + d(pV) = T dS + V dp \quad \text{avec donc : } T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p ; V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

Si les nouvelles variables sont (p,T), la nouvelle fonction est la fonction de Gibbs, ou enthalpie libre G(p,T), et la transformation de Legendre qui la donne est, puisque $dU = TdS - pdV$:

$$A_3\left(\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V}\right) = U(S, V) - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = U - TS + pV = H - TS = G(p, T)$$

PARTIE 2

Processus des gaz parfaits

12 – Processus isotherme d'un gaz parfait, loi de Boyle-Mariotte

À température constante T (et à nombre de constituants constant N), la loi des gaz parfaits devient la loi de Boyle-Mariotte : le produit de la pression et du volume est constant.

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT = \rho \frac{V}{M} RT = p_0 V_0 = \rho_0 \frac{V_0}{M} RT \quad (\rho, \rho_0 \text{ masses volumiques du gaz})$$

Donc :

$$\frac{p}{p_0} = \frac{V_0}{V} = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (12-1)$$

La pression diminue dans une dilatation isotherme, et elle augmente dans une compression isotherme.

- Proposition d'expérience (figure 12-a ci-dessous) : « vérification » de la loi de Boyle-Mariotte au moyen d'un dispositif simple : un tube coudé contenant un liquide soumis sur une face à la pression extérieure et donnant sur l'autre côté fermé sur un volume de gaz, air par exemple ; l'augmentation de la pression extérieure entraîne une diminution du volume fermé dans des proportions inverses.
- La figure 12-1 ci-après montre un réseau de courbes isothermes d'un gaz parfait à différentes températures : ce sont des hyperboles équilatères dans l'espace des coordonnées (p,V).

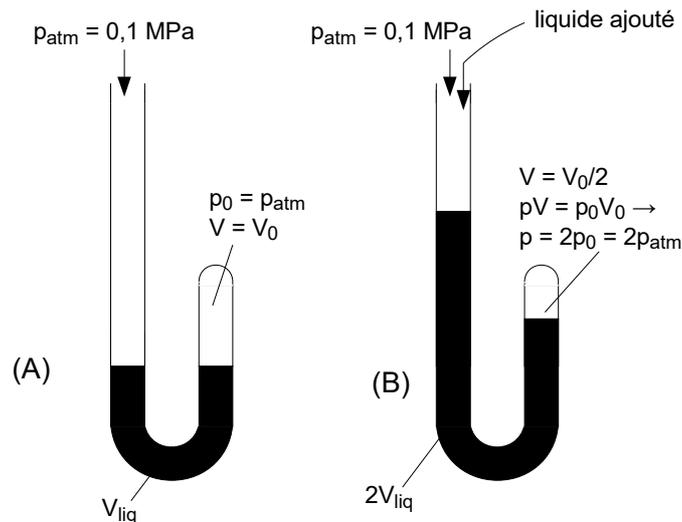


figure 12-a : En (A) le volume initial du liquide est V_{liq} , la pression dans l'espace clos du tube est initialement $p_0 = p_{atm}$ car il y a équilibre et le volume correspondant est V_0 . En (B) le liquide ajouté dans le tube a pour volume celui du liquide initialement contenu dans le tube, V_{liq} , donc le nouveau volume du liquide dans le tube est $2V_{liq}$. L'ajout de V_{liq} entraîne une nouvelle pression $p = 2p_0 = 2p_{atm}$ puisque le volume d'air dans l'espace clos est devenu $V = V_0/2$

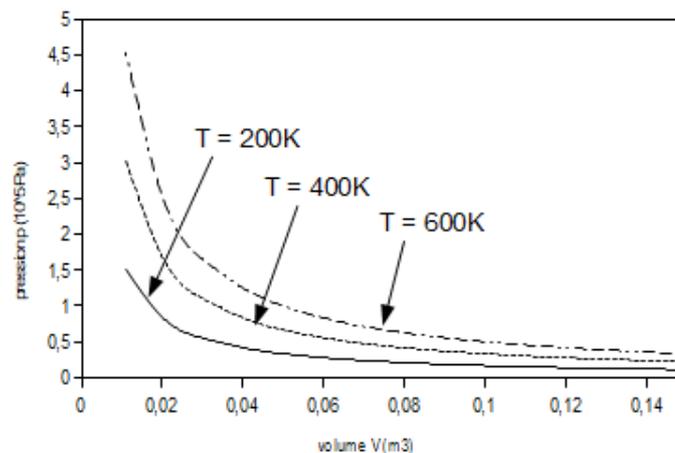


figure 12-1 : isothermes d'un gaz parfait $p(V; T \text{ fixée})$

• **Considérations énergétiques :**

L'énergie interne d'un processus isotherme est constante :

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0 = \Delta Q + \Delta W \rightarrow \Delta Q = -\Delta W$$

La quantité de chaleur absorbée ou fournie par le système est égale au travail fourni ou reçu par celui-ci.

Travail effectué lors d'une transformation isotherme :

$$dW = -p dV \quad \text{avec} \quad p = p_0 \frac{V_0}{V}$$

d'où :

$$dW = -p_0 V_0 \frac{dV}{V}$$

et de : $p_0 V_0 = nRT$ il vient :

$$dW = -nRT \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -nRT \frac{dV}{V} \quad \text{soit :}$$

$$\Delta W_{12} = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (12-2)$$

La quantité de chaleur absorbée ou émise correspondante est : $\Delta Q_{12} = -\Delta W_{12}$

Variation d'entropie correspondante :

$$\Delta S_{12} = \frac{\Delta Q_{12}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (12-3)$$

qui est indépendante de la température.

13 – Processus isobare d'un gaz parfait : loi de Gay-Lussac

À pression constante, la loi des gaz parfaits devient la loi de Gay-Lussac : la température T et le

volume V sont proportionnels : $pV = nRT \rightarrow \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \left(\frac{nR}{p} \right) = \text{constante} \rightarrow$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha \Delta T \quad (13-1)$$

Donc : dans une enceinte, le volume d'un gaz parfait change proportionnellement avec la variation de température, ce que traduit encore la dépendance linéaire avec la température :

$$V(\theta) = V_0(1 + \alpha \theta) \quad (13-2)$$

où α est le coefficient de dilatation isobare, pour un gaz parfait : $\alpha = \frac{1}{273,15} (K^{-1})$; dans (13-2),

V_0 est le volume à la température $\theta_0 = 0^\circ C$. Les courbes isobares dans le plan (V,p) sont des droites parallèles à l'abscisse (V) (figure 13-1).

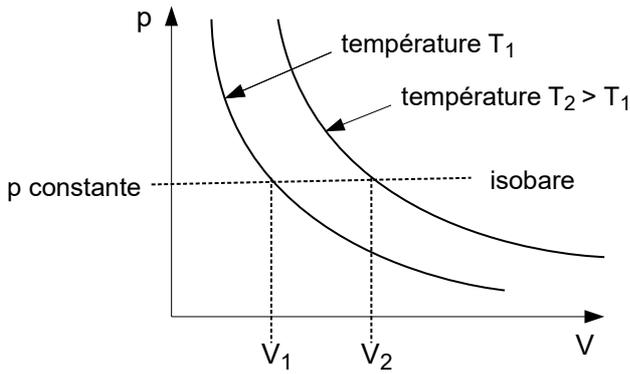


figure 13-1 : variation isobare du volume d'un gaz entre une température T_1 et $T_2 > T_1$ (passage d'une isotherme T_1 à une autre T_2 plus élevée), c'est une augmentation de volume (détente $V_2 > V_1$), qui fournit un travail ($\Delta W_{12} < 0$) à l'extérieur, et reçoit de celui-ci de la chaleur ($\Delta Q_{12} > 0$) (exemple : un gaz dans un cylindre muni d'un piston augmente de volume et déplace le piston sous l'action d'un apport de chaleur)

Travail effectué lors d'une variation isobare de volume : $\delta W = -p_0 dV \rightarrow$

$$\Delta W_{12} = -p_0(V_2 - V_1) \quad (13-3)$$

La variation d'énergie interne n'est pas nulle, puisque l'on a, à $p = p_0$ constante : $dV = \frac{nR}{p_0} dT \rightarrow$

la quantité de chaleur échangée entre le système et l'environnement extérieur est donc :

$$\delta Q = C_p dT \rightarrow \Delta Q_{12} = C_p(T_2 - T_1) = C_p \frac{p_0}{nR}(V_2 - V_1) \quad (13-4)$$

Si le volume augmente (détente, $V_2 > V_1$) suite à une élévation de température ($T_2 > T_1$), le travail est négatif : le système chauffé à pression constante fournit du travail, et reçoit la chaleur.

Inversement, si le volume diminue (compression, $V_2 < V_1$) suite à un abaissement de température ($T_2 < T_1$), le travail est positif : le système, qui est refroidi à pression constante, reçoit du travail, et fournit de la chaleur.

L'énergie interne d'une transformation isobare est : $dU = T dS - p_0 dV$ or : $dU = C_V dT$ d'où l'entropie : $dS = C_V \frac{dT}{T} + p_0 \frac{dV}{V}$, et de $dV = \frac{nR}{p_0} dT$ il vient $dS = (C_V + nR) \frac{dT}{T}$; la

relation de Mayer donne $C_V = C_p - nR$, d'où $dS = C_p \frac{dT}{T}$, la variation d'entropie d'une transformation isobare est alors :

$$\Delta S_{12} = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = C_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (13-5)$$

14 – Processus isochore d'un gaz parfait

À volume constant, la loi des gaz parfait devient : la pression p et la température T sont proportionnelles : $pV = nRT \rightarrow \frac{p}{T} = \left(\frac{nR}{V}\right) = \text{constante} = \frac{p_0}{T_0} \rightarrow$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{\Delta T}{T_0} \quad (14-1)$$

Les courbes isochores dans le plan (V, p) sont des droites parallèles à l'ordonnée (p) (figure 14-1).

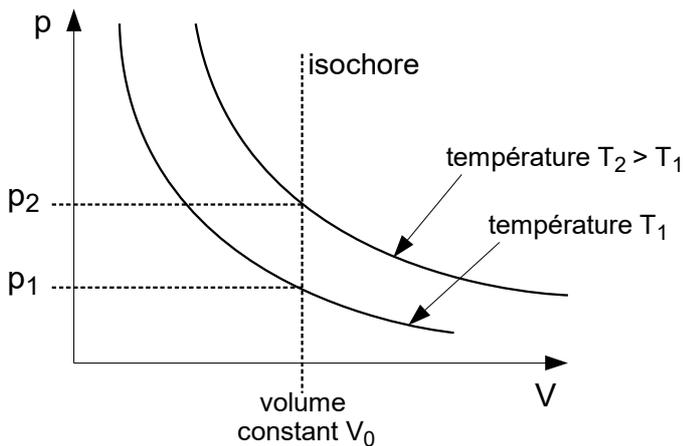


figure 14-1 : variation isochore de la pression d'un gaz entre une température T_1 et $T_2 > T_1$ (passage d'une isotherme T_1 à une autre T_2 plus élevée), c'est une augmentation de pression, qui ne fournit pas de travail ($\Delta W_{12} = 0$) à l'extérieur, et reçoit de celui-ci de la chaleur ($\Delta Q_{12} > 0$) (exemple : gaz enfermé dans une cavité étanche et indéformable chauffée, sa pression interne augmente)

Un processus isochore où la température T augmente représente le passage d'une isotherme à une autre plus élevée. Quantité de chaleur échangée entre le système et son environnement et son environnement extérieur : $\delta Q = C_V dT \rightarrow \Delta Q_{12} = C_V (T_2 - T_1)$ qui est positive si $T_2 > T_1$ (échauffement), donc le système reçoit la chaleur ; cette variation de quantité de chaleur est égale à celle de l'énergie interne $\delta Q = dU \rightarrow \Delta U = \Delta Q_{12}$ puisque le travail est nul : $\Delta W = -p \Delta V = 0$.

Variation d'entropie : $dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \Delta S_{12} = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \rightarrow$

$$\Delta S_{12} = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = C_V \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (14-2)$$

15 – Processus adiabatique d'un gaz parfait

15-1 – Processus adiabatique

Un processus est adiabatique, par définition, lorsqu'il n'y a aucun échange de chaleur entre le système et son environnement extérieur : $\delta Q = 0$.

Pour un processus réversible, on a vu au point 4-2 que $dS = \delta Q/T$, donc si $\delta Q = 0$ on a $dS = 0$: donc un processus adiabatique réversible est isentropique ; la réciproque est fautive ! Un processus isentropique n'est pas forcément réversible et adiabatique, il peut être irréversible ou non adiabatique (exemple : démagnétisation de cristaux).

Energie interne d'un processus adiabatique : $dU = \delta Q + \delta W = \delta W$ puisque $\delta Q = 0$; l'énergie interne est égale au travail échangé. Attention : cela ne veut pas dire qu'il n'y a pas de variation de température dans le système, cette variation de température, due au travail reçu ou produit, n'est pas échangée avec l'extérieur et induit une variation d'énergie interne $dU = C_V dT = \delta W = -pdV$ (pour une transformation quasi statique de gaz parfait, cf. relation (3-3)) :

$$\Delta U_{12} = C_V (T_2 - T_1) = \Delta W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (15-1)$$

Pour un gaz parfait, dont le travail est directement lié au changement de volume, lors d'une

transformation adiabatique et quasi statique (i.e. Réversible), on a vu au paragraphe 6 que l'état thermodynamique est décrit par la loi de Laplace (relation (6-1)) :

$$pV^\gamma = \text{constante} \quad \text{ou encore} \quad TV^{\gamma-1} = \text{constante} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v} \quad (\text{exposant adiabatique})$$

avec $\Delta S = 0$. Les courbes adiabatique dans le plan (V,p) sont donc des hyperboles plus « écrasées » que les isothermes (figure 15-1).

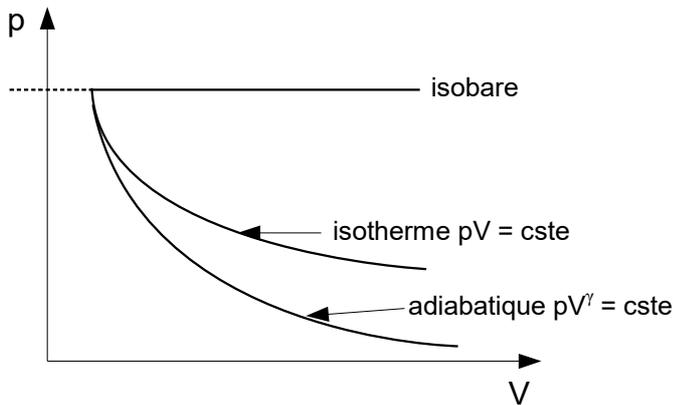


figure 15-1 : courbes dans le plan (V,p) pour les processus isobare, isotherme, adiabatique dans un système isolé (courbes de Clapeyron)

15-2 – Transformations polytropiques

• Un processus est polytropique lorsque l'état du système au cours du processus est décrit par la relation :

$$pV^\nu = \text{cste} \quad , \text{ soit aussi} \quad TV^{\nu-1} = \text{cste}$$

où ν est l'exposant polytropique.

Lorsque $\nu = \gamma$ on a le processus adiabatique. Les cas fréquents sont tels que $1 \leq \nu \leq \gamma$. Si l'on a strictement $1 < \nu < \gamma$, le processus s'accompagne d'échange de chaleur entre le système et son environnement sans être équilibré : il s'agit notamment des transformations rapides dans des systèmes non isolés.

Dans le plan (V,p) les courbes polytropiques ont des pentes descendantes plus raides que celles des courbes isothermes (qui correspondent à $\nu = 1$), et moins raides que celles des courbes adiabatiques ($\nu = \gamma$) ; à la limite $\nu = 0$ on a les courbes isobares (droites parallèles à l'axe des V) (figure 15-2).

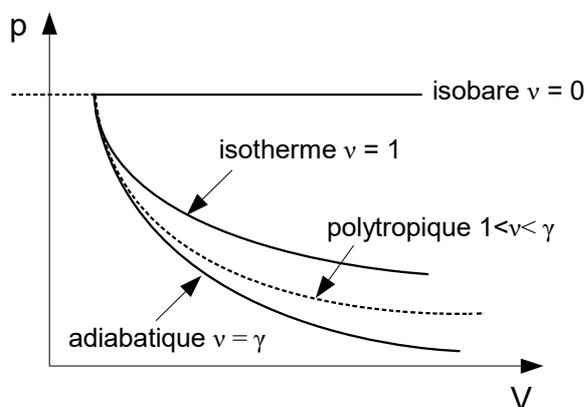


figure 15-2 : courbes isobare, isotherme, polytropique, adiabatique d'un gaz parfait

- Travail dans un processus polytropique :

On applique à l'expression du travail $\delta W = -pdV$ les expressions de dV et de p obtenues à partir de la relation $d(pV^\nu) = 0$; celle-ci donne : $dV = -\frac{V}{\nu} \frac{dp}{p}$; de $pV^\nu = cste$ on a aussi une relation entre p et V : $p = cste \times V^{-\nu}$ qui donne : $dp = -cste \times \nu V^{-(\nu+1)} dV$; le travail peut alors s'exprimer uniquement en fonction du volume : $\delta W = -cste \times V^{-\nu} dV$. La variation finie du travail est alors :

$$\Delta W_{12} = -cste \int_{(1)}^{(2)} V^{-\nu} dV = \frac{cste}{\nu-1} (V_2^{1-\nu} - V_1^{1-\nu})$$

et comme, d'après la relation polytropique, on a : $V_2^{1-\nu} = V_2 V_2^{-\nu} = V_2 \frac{p_2}{cste}$ idem pour V_1 , il vient :

$$\Delta W_{12} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\nu-1} \quad (15-2)$$

- Quantité de chaleur échangée dans un processus polytropique :

De l'expression de l'énergie interne $dU = \delta Q + \delta W = C_V dT = \delta Q - pdV$ on obtient pour la quantité de chaleur :

$$\delta Q = C_V dT + pdV = C_V dT + d(pV) - V dp = C_V dT + d(nRT) - V dp$$

et en utilisant la relation de Mayer, il vient :

$$\delta Q = C_V dT + (C_p - C_V) dT - V dp = \gamma C_V dT - V dp$$

De l'expression vue plus haut $dp = -cste \times \nu V^{-(\nu+1)} dV$ on obtient :

$$\delta Q = \gamma C_V dT + cste_1 \times \nu V^{-\nu} dV$$

en exprimant dT au moyen de la relation polytropique $TV^{\nu-1} = cste_2$ il vient :

$$\delta Q = \gamma C_V dT + \frac{\nu}{1-\nu} \times \frac{cste_1}{cste_2} dT = \left(\gamma C_V + \frac{\nu}{1-\nu} K \right) dT$$

où la constante $K = cste_1/cste_2$ est déterminée en utilisant le fait que, pour un processus adiabatique on retrouve $\nu = \gamma$ et $\delta Q = 0$:

$$\gamma C_V + \frac{\gamma}{1-\gamma} K = 0 \rightarrow K = (\gamma-1)C_V \rightarrow \delta Q = \frac{\nu-\gamma}{\nu-1} C_V dT$$

d'où finalement :

$$\Delta Q_{12} = C_V \frac{\nu-\gamma}{\nu-1} (T_2 - T_1) \quad (15-3)$$

- Variation d'entropie dans un processus polytropique :

On utilise $\delta Q = \frac{\nu-\gamma}{\nu-1} C_V dT$ dans $dS = \delta Q/T$, ce qui donne : $dS = \frac{\nu-\gamma}{\nu-1} C_V \frac{dT}{T}$ d'où :

$$\Delta S_{12} = \frac{\nu-\gamma}{\nu-1} C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (15-4)$$

PARTIE 3
Thermodynamique des substances mélangées,
équilibre et transition entre leurs phases

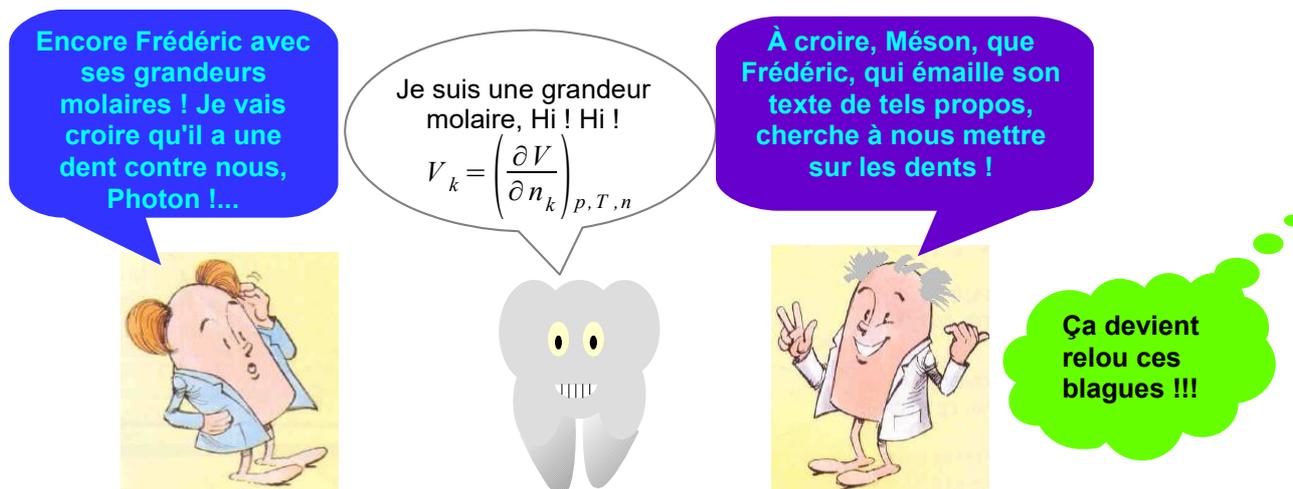
16 – Thermodynamique des mélanges : loi de Henry, loi de Raoult

16-1 – Volume total d'un mélange

• Comme vu au paragraphe 2, le **volume total d'un mélange** V varie en fonction de la variation des nombres de moles dn_k des différents constituants et de leurs volumes molaires V_k (relation (2-2)) :

$$dV = \sum_k V_k dn_k$$

Or on a : $V = \sum_k n_k V_k$ dont la différentielle est : $dV = \sum_k V_k dn_k + \sum_k n_k dV_k$. Pourquoi alors a-t-on : $\sum_k n_k dV_k = 0$, c'est-à-dire pourquoi le volume total change-t-il seulement par la variation des nombres de moles des composants, et non aussi par la variation de leurs volumes molaires ?



Réponse : le volume est une grandeur d'état extensive du mélange : sa variation est obtenue par celle de la quantité de ses composants n^k , leurs nombres de moles ; il ne s'agit pas ici de changer V par l'ajout d'un constituant différent de ceux déjà présents – comme dans une dilution – mais par la variation du nombre de ceux-ci, laquelle conserve les volumes molaires partiels, qui sont un rapport du volume occupé par chaque espèce à leurs quantités. Conséquence : lorsque certains volumes molaires partiels augmentent (pour diverses raisons), les autres diminuent proportionnellement au rapport des nombres de moles de ces espèces constituant le mélange ; par exemple pour 2 espèces :

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad \text{et} \quad n_1 dV_1 + n_2 dV_2 = 0 \quad \rightarrow \quad dV_1 = -\frac{n_2}{n_1} dV_2$$

donc si $dV_2 > 0$ (accroissement du volume molaire de l'espèce n^2) alors $dV_1 < 0$ (diminution du volume molaire de l'espèce n^1). Par exemple, on voit ces comportements antagonistes entre l'éthanol et l'eau (figure 2-1).

• Remarque : Les volumes molaires partiels peuvent être négatifs : $V_k < 0$; cela traduit le fait que l'ajout d'une mole de l'espèce n°k dans un grand volume d'eau entraîne une diminution du volume total V d'une quantité $|V_k|$.

Exemple d'expérience sur le volume molaire négatif d'un composant solide mélangé à un grand volume d'eau : pour le sulfate de magnésium $MgSO_4$ on a $V_k = -1,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Physiquement, au niveau moléculaire, cette diminution s'explique ainsi : le sel $MgSO_4$ ouvre les structures vides séparant les molécules d'eau H_2O (clusters)[8] et les ions Mg^+ , SO_4^- sont hydratés et les espaces inter-moléculaires se condensent.

16-2 – Potentiels molaires partiels de Gibbs

On a vu aussi au point 2-2 les potentiels molaires partiels de Gibbs μ_k pour une espèce n°k dans un mélange :

$$G = \sum_k n_k \mu_k \quad \text{avec : } \mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T, n} \quad \text{et l'équation de Gibbs-Duhem (2-3b) et l'enthalpie libre}$$

$$(9-7) : dG = V dp - S dT + \sum_k \mu_k dn_k \quad \text{avec : } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} ; S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n}$$

• **Transformation isotherme dans un liquide** : la relation (9-7) donne $\Delta G = \int V dp$; or le volume est $V = nV_M$, où V_M volume molaire du liquide, d'où :

$$\Delta G = \int n V_M dp = n \int V_M dp \rightarrow \text{définit la fonction de Gibbs molaire :}$$

$$\Delta G_M = \frac{\Delta G}{n} = \int V_M dp$$

pour un **liquide incompressible**, $V_M = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, p}$ est constant, d'où :

$$\Delta G_M = V_M \Delta p = \mu \quad (16-1)$$

■ Exemple : pour l'eau à $T = 25^\circ\text{C}$ (298 K), $V_M = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, donc :

$$\Delta G_M (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 18 \cdot 10^{-6} \Delta p (\text{Pa})$$

• **Transformation isotherme d'un gaz parfait** : La relation (9-7) donne $\Delta G = \int V dp$ où cette fois V et p sont reliés par l'équation des gaz parfaits : $pV = nRT$ d'où $\Delta G = \int nRT \frac{dp}{p}$.

Si n est constant : $\Delta G_M = \frac{\Delta G}{n} = RT \int_{(1)}^{(2)} \frac{dp}{p} = RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = 8,314 \times T \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$; à $T = 25^\circ\text{C}$ (soit 298 K) on a : $\Delta G_M (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2478 \times \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$.

Or le potentiel molaire de Gibbs (potentiel chimique) est : $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = G_M = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$, p_0 et μ_0 sont des valeurs de référence (état standard du gaz, avec $p_0 = 1 \text{ bar}$) ; si $p > p_0$, alors μ

augmente avec p , et si $p < p_0$ alors μ diminue avec p . On a ainsi l'allure de l'évolution $\mu(p)$ à la figure 16-1.

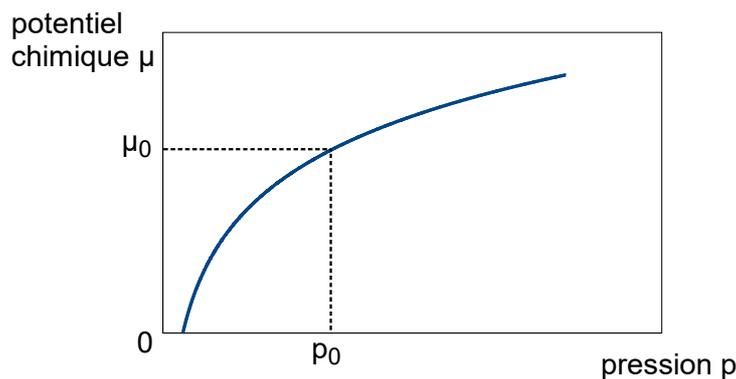


figure 16-1 : évolution du potentiel chimique (enthalpie libre molaire) d'un gaz parfait avec la pression

Pour 2 gaz parfaits initialement séparés et soumis à la même pression p , leur mélange sous cette même pression conduit à une fonction de Gibbs du mélange, d'après ce qui précède, égale à :

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = n_1 \left(\mu_{10} + RT \ln \frac{p_1}{p_0} \right) + n_2 \left(\mu_{20} + RT \ln \frac{p_2}{p_0} \right)$$

or les pressions partielles p_1 et p_2 de chaque gaz dans le mélange à la pression totale p vérifient : $p_1 + p_2 = p$, l'expression précédente devient alors :

$$G = \left[n_1 \left(\mu_{10} + RT \ln \frac{p}{p_0} \right) + n_2 \left(\mu_{20} + RT \ln \frac{p}{p_0} \right) \right] + n_1 RT \ln \frac{p_1}{p} + n_2 RT \ln \frac{p_2}{p}$$

or le terme entre [...] ci-dessus est la fonction de Gibbs initiale des 2 gaz avant mélange, G_0 , donc le mélange correspond à une variation de G égale à :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mélange}} &= G - G_0 = n_1 RT \ln \frac{p_1}{p} + n_2 RT \ln \frac{p_2}{p} \\ &= n RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (16-2)$$

où l'on a utilisé la loi de Dalton (1-2), avec $n_k = nx_k$ et $p_k = px_k$.

16-3 – Potentiels molaires partiels de Gibbs des liquides

À l'équilibre, entre la phase vapeur (g) et la phase liquide (l) d'une seule substance (pas de mélange), le potentiel molaire de Gibbs de la phase vapeur (considérée comme un gaz parfait)

$$\mu^*(g) = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0}$$

doit être égal au potentiel molaire de Gibbs du liquide $\mu^*(l)$ (alors appelé potentiel chimique du liquide) :

$$\mu^*(l) = \mu^*(g)$$

où « * » s'applique à une substance seule (ou pure).

Dans le cas d'un mélange de plusieurs substances n°k, la phase vapeur (g) de l'ensemble a pour potentiel molaire de Gibbs : $\mu(g) = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0}$ où p est la pression dans la phase vapeur, et,

comme précédemment, l'équilibre avec la phase liquide du mélange se traduit par : $\mu(l) = \mu(g)$.

Pour chaque composant n°k du mélange, l'équilibre entre ses deux phases (g) et (l) se traduit par :

$$\mu_k(l) = \mu_k(g) = \mu_{k0} + RT \ln \frac{p_k}{p_0}, \text{ où } p_k \text{ pression de vapeur partielle de la substance n°k dans le}$$

mélange ; et puisque la condition d'équilibre entre phases de chaque substance seule se traduit par

$$\mu_k^*(l) = \mu_k^*(g) = \mu_{k0} + RT \ln \frac{p_k^*}{p_0} \text{ en éliminant } \mu_{k0} \text{ entre ces deux expressions, il vient :}$$

$$\mu_k(l) = \mu_k^*(l) + RT \ln \left(\frac{p_k}{p_k^*} \right)$$

avec p_k^* pression de vapeur de la substance n°k seule (hors mélange), et p_k pression partielle de vapeur de cette même substance n°k dans le mélange.

● **Solutions idéales, loi de Raoult :** Pour des solutions idéales, par définition, les pressions de vapeur en équilibre avec la liquide, pour une substance seule n°k, et pour cette même substance n°k dans un mélange sont reliées par sa fraction molaire x_k dans le mélange selon la loi de Raoult :

$$p_k = x_k p_k^* \text{ d'où : } \mu_k(l) = \mu_k^*(l) + RT \ln x_k \quad (16-3)$$

Selon les substances considérées, et les valeurs des fractions molaires, des écarts à cette relation (16-3) ont lieu (figure 16-2).

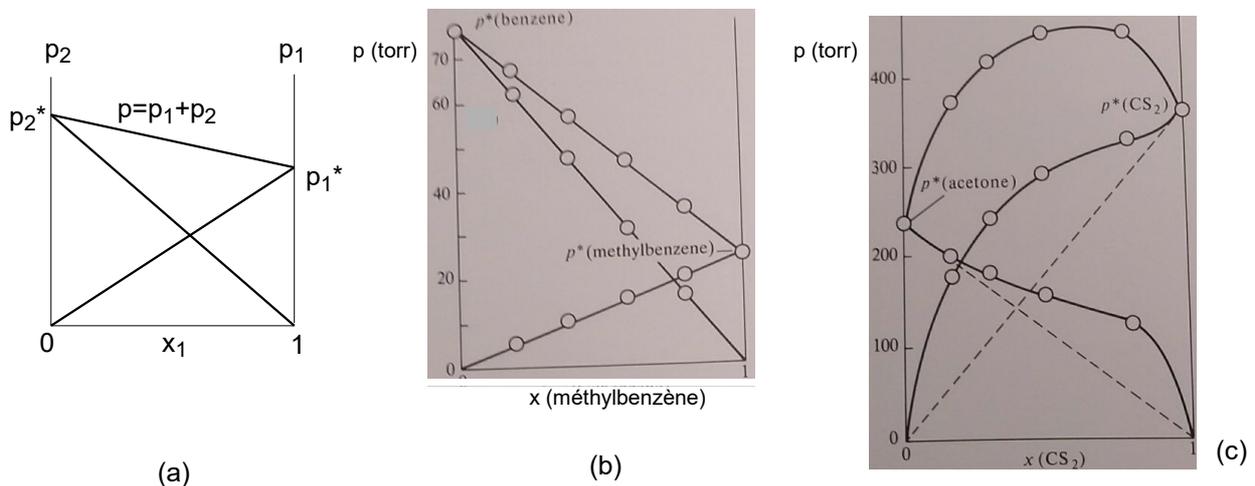


figure 16-2 : exemples de mélange liquide idéal et non idéal (écart à la loi de Raoult) :
 (a) représentation de la loi de Raoult pour le mélange de deux substances en phases liquide et vapeur : la pression de vapeur totale et les pressions partielles de vapeur sont proportionnelles aux fractions molaires des composants ; (b) le mélange binaire liquide benzène et toluène (méthylbenzène) forme une solution pratiquement idéale ; (c) le mélange acétone et carbone disulfide (CS₂) présente des écarts importants à la loi de Raoult. (source : [4])

• Pour les dilutions de très faible concentration pour la substance n°k ($x_k \ll 1$) la loi de Raoult est remplacée par la **loi de Henry** :

$$p_k = x_k K_k \quad (16-4)$$

où K_k est une constante, propre à la substance n°k, qui a les dimensions d'une pression, et qui joue le rôle de p_k^* aux très basses valeurs de x_k : c'est le domaine des **solutions idéales diluées**.

Quelques valeurs de K_k de gaz dilués dans l'eau sont données dans le tableau 16-1 (réf. [4]) :

gaz	K_k (mm Hg)
CO ₂	$1,25 \cdot 10^6$
H ₂	$5,34 \cdot 10^7$
N ₂	$6,51 \cdot 10^7$
O ₂	$3,30 \cdot 10^7$

Tableau 16-1 : constantes de la loi de Henry (16-4) pour des gaz dilués dans l'eau à 25°C

• **Solutions réelles, activité** : Dans les solutions réelles, les interactions entre molécules des différentes substances du mélange ne peuvent pas être négligées. La relation (16-3) est alors généralisée en :

$$\mu_k(l) = \mu_k^*(l) + RT \ln a_k \quad (16-4a)$$

où a_k est l'**activité** du constituant n°k dans le mélange liquide.

La figure 16-3 illustre les écarts aux lois de Raoult et de Henry pour les solutions réelles.

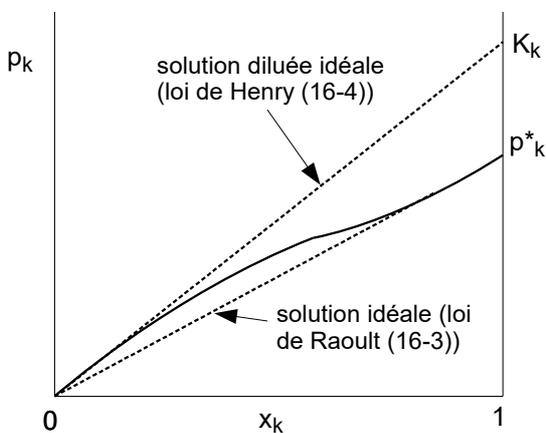


figure 16-3 : évolution de la pression partielle p_k d'un constituant n°k, dans un mélange liquide en équilibre avec sa phase vapeur, en fonction de sa fraction molaire x_k dans ce mélange. Lorsque le constituant est presque seul ($x_k \approx 1$, il est alors appelé **solvant**), l'évolution est pratiquement décrite par la loi de Raoult où le coefficient de proportionnalité est proche de p_k^* . Lorsque le constituant est en très faible quantité dans le mélange ($x_k \ll 1$, il est alors appelé **soluté**), l'évolution est pratiquement décrite par la loi de Henry, où le coefficient de proportionnalité est proche de K_k .

Si l'on part de l'hypothèse que les interactions entre le constituant n°k et les autres sont d'autant plus importantes que sa fraction molaire x_k est grande, alors on pose la relation de proportionnalité entre a_k et x_k :

$$a_k = \gamma_k x_k \quad (16-4b)$$

Le coefficient de proportionnalité γ_k est appelé **coefficient d'activité**. Dans le cas limite où le constituant n°k est seul, on doit avoir :

$$\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k = 1 \quad (16-4c)$$

Conditions standard selon que le constituant n°k est un soluté ($x_k \ll 1$) ou bien le solvant ($x_k \approx 1$) :

■ Solvant : c'est-à-dire composant majoritaire : dans ce cas (16-4a) (loi de Raoult généralisée) s'applique, avec l'activité donnée par (16-4b), et la condition (16-4c).

■ Soluté : c'est-à-dire composant minoritaire : on applique $\mu_k(l) = \mu_k^*(l) + RT \ln \left(\frac{p_k}{p_k^*} \right)$ où, dans le cas présent, p_k^* est remplacé par K_k , selon la loi de Henry (16-4), et où l'activité a_k est donnée en (16-4b), soit :

$$\frac{p_k}{p_k^*} \approx \frac{p_k}{K_k} = \gamma_k x_k = a_k \quad (16-4d)$$

avec, cette fois, non plus (16-4c), mais :

$$\lim_{x_k \rightarrow 0} \gamma_k = 0 \quad (16-4e)$$

puisque en l'absence de soluté n°k il n'y a pas d'activité le concernant dans le mélange. Le potentiel chimique du constituant seul, μ_k^* , peut être pris à la condition standard où le nombre de moles du soluté n_{k0} , dilué dans 1 kg de solvant, est égal à 1 mole, soit $n_{k0} = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ (molalité), et donc l'activité : $a_k = \gamma_k \cdot n_k / n_{k0}$.

● Exemple d'application de la loi de Henry : Détermination du nombre de moles de dioxygène O_2 dissoutes dans un volume d'eau H_2O , à $25^\circ C$, et dont on connaît la pression partielle $p(O_2)$ et la constante de la loi de Henry $K(O_2)$:

Le dioxygène O_2 étant ici un soluté, sa fraction molaire dans le mélange liquide est approximativement :

$$x(O_2) = \frac{n(O_2)}{n(O_2) + n(H_2O)} \approx \frac{n(O_2)}{n(H_2O)}$$

et d'après la loi de Henry on a aussi : $x(O_2) = \frac{p(O_2)}{K(O_2)}$, le nombre de mole dissout de O_2 dans

l'eau est :

$$n(O_2) = \frac{p(O_2)}{K(O_2)} n(H_2O)$$

Application numérique : le volume d'eau est 1L, soit 1 kg d'eau, ce qui correspond à un nombre de moles d'eau $n(H_2O) = 1000/18 = 55,56 \text{ mol}$ (puisque la masse molaire de l'eau pure est 18 g). Si la pression partielle du dioxygène dans la phase vapeur est $p(O_2) = 152 \text{ mm Hg}$, et $K(O_2) = 3,30 \cdot 10^7 \text{ mm Hg}$ d'après le tableau 16-1, il vient :

$$n(O_2) = 152 / 3,30 \cdot 10^7 \times 55,56 = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

■ Proposition d'expérience : le mélange liquide est constitué d'un solvant (l'eau) et d'un soluté dissout qui, lorsqu'il est seul, est sous forme gazeuse (par exemple le di-oxygène ou le gaz carbonique) ; c'est semblable au cas d'une boisson gazeuse. La dissolution dépend de la température et/ou de la pression dans le volume contenant la phase vapeur et la phase liquide, puisque l'activité dépend de ces grandeurs : par exemple, lorsque la température augmente, la dissolution diminue, ce

qui explique que, lorsque l'on sort une bouteille d'eau gazeuse du frigo des bulles se forment si la température ambiante est plus grande. Voici une illustration dans [9] concernant les boissons gazeuses : Les bulles d'une boisson gazeuse sont principalement constituées de CO₂ dissous avec une pression partielle d'environ 3 bars. Dans la bouteille fermée, au-dessus du liquide se trouve la phase gazeuse constituée de vapeur d'eau et du gaz CO₂. À basse température, comme celle du frigo (4 à 5°C), la dissolution est assurée et la pression de la phase gazeuse ne change pas car aucune molécule supplémentaire de CO₂ ne migre de la phase liquide vers la phase gazeuse. À température ambiante, en revanche, disons vers 20°C, la solubilité du gaz diminue, donc la phase gazeuse s'enrichit de CO₂ supplémentaire et sa pression augmente au-dessus des 3 bars. Lorsque l'on ouvre la bouteille, sa pression diminue jusqu'à la pression atmosphérique, et une grande partie de CO₂ ne peut plus être dissoute (puisque d'après la loi de Henry la solubilité est grande si la pression est élevée), et sa pression partielle tend à s'équilibrer avec celle du CO₂ atmosphérique, soit 0,4 mbar : les molécules du gaz quittent la phase liquide en formant des bulles.

16-4 – Mélange de liquides

La fonction de Gibbs de deux liquides séparés (n°1 et n°2), non mélangés, est :

$$G^*(l) = n_1 \mu_1^*(l) + n_2 \mu_2^*(l)$$

Lors du mélange, puisqu'il y a équilibre entre les phases vapeur et liquide, d'après le point 16-3, en supposant la solution idéale, on a :

$$G(l) = n_1 (\mu_1^*(l) + RT \ln x_1) + n_2 (\mu_2^*(l) + RT \ln x_2)$$

Le mélange entraîne une variation de la fonction de Gibbs entre l'état liquides isolés et l'état liquides mélangés :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mélange}} &= G(l) - G^*(l) = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ &= nRT(x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)) \end{aligned} \quad (16-5)$$

puisque $n_1 = x_1 n$ et $n_2 = x_2 n$, $n = n_1 + n_2$.

Cela correspond aux variations d'entropie et d'enthalpie du mélange :

$$\Delta G_{\text{mélange}} = \Delta H_{\text{mélange}} - T \Delta S_{\text{mélange}}$$

or pour une solution idéale on a : $\Delta H_{\text{mélange}} = 0$ donc $\Delta S_{\text{mélange}} = -\frac{\Delta G_{\text{mélange}}}{T}$ d'où, de (16-5) :

$$\frac{\Delta S_{\text{mélange}}(x_1)}{nR} = -x_1 \ln x_1 - (1-x_1) \ln(1-x_1) \quad (16-6)$$

qui est ≥ 0 puisque $0 \leq x_1 \leq 1$: mélanger les deux substances s'accompagne d'une augmentation d'entropie, tandis qu'elle s'accompagne d'une diminution de la fonction de Gibbs.

Lorsque $x_1 \rightarrow 0$ et lorsque $x_1 \rightarrow 1$, $\Delta S_{\text{mélange}}/nR \rightarrow 0$, donc la variation d'entropie passe par un maximum :

$$\frac{d}{dx_1}(\Delta S_{\text{mélange}}/nR) = \ln \frac{1-x_1}{x_1} = 0 \quad \text{pour } x_1 = 1/2 :$$

les fractions molaires des deux constituants dans le mélange liquide sont égales. Les évolutions de la variation d'entropie et de fonction de Gibbs due au mélange, en fonction de l'une des deux fractions molaires, sont représentées à la figure 16-4.

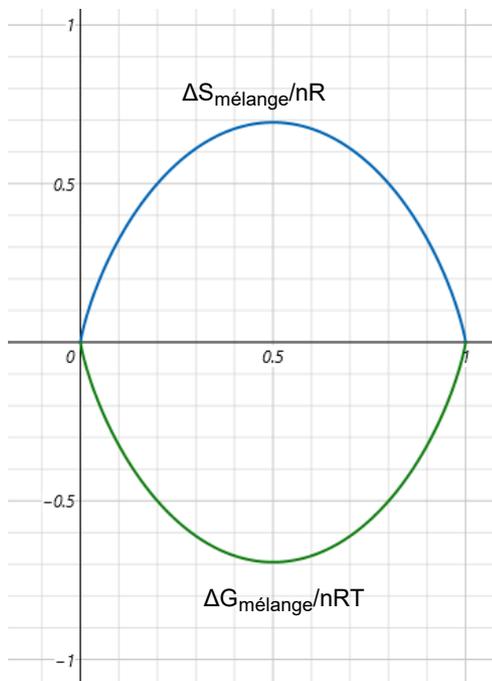


figure 16-4 : variation de l'enthalpie libre de Gibbs et de l'entropie d'un mélange liquide idéal de deux substances, en fonction de la fraction molaire de l'une des deux x_1 . Les grandeurs sont normalisées respectivement par nRT et nR et sont donc sans dimensions.

16-5 – Élévation du point d'ébullition d'un mélange solvant + soluté par rapport à celui du solvant seul

Soit un mélange liquide idéal d'un soluté (B) avec un solvant (A), surmonté dans une enceinte close de la vapeur du solvant (figure 16-5). le soluté (B) est supposé non volatile : il n'a pas de phase vapeur, donc le solvant (A) en phase vapeur est une substance seule de potentiel chimique $\mu_A^*(g)$.

Le potentiel chimique du solvant (A) dans le mélange liquide est : $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$.

L'équilibre des phases vapeur et liquide pour (A) est exprimé par l'égalité de ses potentiels chimiques dans chaque phase : $\mu_A^*(g) = \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$. Comme $x_A \leq 1$, le potentiel chimique du solvant (A) dans le mélange liquide avec le soluté diminue linéairement avec la température. L'expression précédente, sur l'équilibre des phases de (A), permet d'exprimer l'effet de la fraction molaire du soluté (B) sur la variation de l'enthalpie libre associée à la transition de phase liquide \rightarrow vapeur de (A) (vaporisation). On a, en effet :

$$\ln x_A = \ln(1-x_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT}$$

or $\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l) = \Delta G_{M,A}(vap)$ est la variation de la fonction de Gibbs molaire de la vaporisation du solvant seul (A) depuis la phase liquide du mélange : $\ln(1-x_B) = \frac{\Delta G_{M,A}(vap)}{RT}$

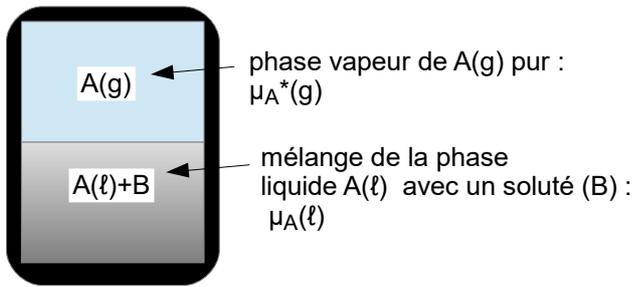


figure 16-5 : phase vapeur du solvant seul (A) et phase liquide du mélange du solvant (A) avec un soluté (B)

La variation de fonction de Gibbs molaire de la vaporisation est égale à : $\Delta G_{M,A}(vap) = \Delta H_{M,A}(vap) - T \Delta S_{M,A}(vap)$ où l'on suppose négligeable la dépendance en température des variations d'enthalpie $\Delta H_{M,A}$ et d'entropie $\Delta S_{M,A}$ molaires lors de la vaporisation, d'où :

$$\ln(1-x_B) = \frac{\Delta H_{M,A}(vap)}{RT} - \frac{\Delta S_{M,A}(vap)}{R}$$

Pour $x_B = 0$ (pas de soluté), la substance (A) est seule et la transition liquide \rightarrow vapeur (vaporisation) se produit à la température T^* , soit :

$$\Delta G_{M,A}(vap) = \Delta H_{M,A}(vap) - T^* \Delta S_{M,A}(vap) = 0 \quad \text{donc : } \Delta S_{M,A}(vap) = \frac{\Delta H_{M,A}(vap)}{T^*} \quad \text{d'où}$$

$$\ln(1-x_B) = \frac{\Delta H_{M,A}(vap)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

En supposant une très faible quantité de soluté, $x_B \ll 1$, on a :

$$\ln(1-x_B) \approx -x_B = \frac{T^* - T}{T T^*} \frac{\Delta H_{M,A}(vap)}{R}$$

et en supposant $T \approx T^*$, la variation de la température de transition de phase liquide \rightarrow vapeur du solvant (A), consécutive à la présence du soluté avec une fraction molaire x_B dans le mélange, est :

$$\Delta T = T - T^* \approx x_B \frac{R T^{*2}}{\Delta H_{M,A}(vap)} \quad (16-7)$$

qui montre une augmentation du point d'ébullition (transition liquide \rightarrow vapeur) de la substance solvant (A) mélangée à un soluté (B) par rapport à son état substance seule. Cette augmentation du point d'ébullition est grande pour des températures d'ébullition T^* élevées et/ou pour des enthalpies de vaporisation $\Delta H_{M,A}(vap)$ petites.

L'augmentation ΔT du point d'ébullition s'exprime directement avec :

- la **constante ébullioscopique** du solvant (A) : $K_b(A)$;
- la molalité du mélange (A)+(B) : m_{AB} .

En effet : comme par hypothèse $x_B \ll 1$ on a : $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$ et en introduisant la masse molaire M_A du solvant (A), par définition la **molalité** m_{AB} est le nombre de moles n_B de soluté dans

$$m_A = 1 \text{ kg de solvant} : n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{1 \text{ kg}}{M_A} \rightarrow x_B = \frac{n_B}{1 \text{ kg}} M_A = m_{AB} M_A \text{ d'où :}$$

$$\Delta T = K_b(A) m_{AB} \quad (16-8)$$

avec la constante ébullioscopique :

$$K_b(A) = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{M,A}(vap)} M_A \quad (K.mol^{-1}.kg) \quad (16-9)$$

■ Exemple : le solvant (A) est du benzène, avec : $T^* = 353,2 \text{ K}$, $M_A = 78,11 \text{ g.mol}^{-1}$, $\Delta H_{M,A}(vap) = 30,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, d'où la constante ébullioscopique calculée $K_b = 2,63 \text{ K.mol}^{-1}.kg$ (la valeur expérimentale est $2,53 \text{ K.mol}^{-1}.kg$).

■ Quelques valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta H_{M,A}(vap)$:

Substance (A)	T* (vaporisation) (K)	$\Delta H_{M,A}(vap)$ (kJ.mol ⁻¹)	K_b (constante ébullioscopique, Kmol ⁻¹ .kg)
Argon Ar	87,29	6,51	0,389
Benzène C ₆ H ₆	353,2	30,8	2,53
Eau H ₂ O	373,15	40,656	0,51
Hélium He	4,22	0,084	7.10^{-3}

Tableau 16-2 : températures, enthalpies de vaporisation, et K_b

Exemple : constante ébullioscopique de l'eau : le tableau 16-2 donne $\Delta H_{M,A}(vap) = 40,656 \text{ kJ.mol}^{-1}$, la masse molaire de l'eau est $M_A = 18,018 \text{ g.mol}^{-1}$, température d'ébullition $T^* = 373,15 \text{ K}$, on a par ailleurs $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1}$; la relation (16-9) donne :

$$K_b(\text{eau}) = 8,314 \times 373,15^2 \times 0,018018 / 40656 \approx 0,51 \text{ K.mol}^{-1}.kg$$

■ Proposition d'expérience : observer l'évolution de la température d'ébullition d'un mélange liquide solvant + soluté, en fonction de la quantité de soluté. Le solvant est l'eau et le soluté du sel. Mélange sel (soluté) + eau (solvant), observer si la température d'ébullition est $> 100^\circ\text{C}$ (eau pure), faire varier x_B (quantité relative de sel). Expérience avec autre soluté que le sel...

16-6 – Abaissement du point de congélation d'un mélange solvant + soluté par rapport à celui du solvant seul

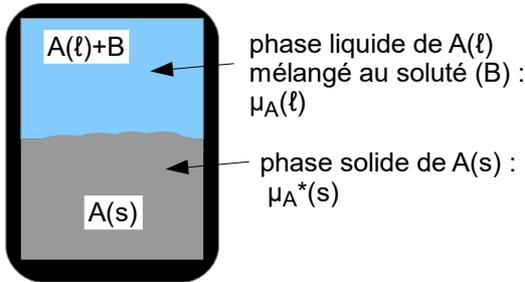
Soit un mélange liquide idéal d'un soluté (B) avec un solvant (A), placé dans une enceinte close au-dessus du solvant (A) qui est en phase solide (figure 16-6). Le soluté (B) est supposé non soluble dans la phase solide de (A) : il n'a pas de phase solide, donc le solvant (A) en phase solide est une substance seule (ou « pure ») de potentiel chimique $\mu_A^*(s)$. Le potentiel chimique du solvant (A) dans le mélange liquide est :

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

L'équilibre des phases liquide et solide pour (A) est exprimé par :

$$\mu_A^*(s) = \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (\text{puisque A est pur dans la phase solide})$$

Comme $x_A \leq 1$ le potentiel chimique du solvant en phase solide diminue linéairement avec la température.



phase liquide de A(l)
mélangé au soluté (B) :
 $\mu_{A(l)}$

phase solide de A(s) :
 $\mu_{A^*(s)}$

figure 16-6 : phase solide du solvant seul (A) et phase liquide du mélange du solvant (A) avec un soluté (B)

De manière similaire au cas de l'élévation du point d'ébullition, on applique le même raisonnement qui conduit à évaluer l'abaissement du point de congélation :

La relation précédente donne :

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) = \frac{\mu_A^*(s) - \mu_A^*(l)}{RT} = - \frac{\Delta G_{M,A}(fus)}{RT}$$

car $\Delta G_{M,A}(fus) = \mu_A^*(l) - \mu_A^*(s)$ est la fonction de Gibbs molaire de la fusion de la substance (A) : passage de la phase solide (s) à la phase liquide (l), c'est-à-dire l'inverse de la congélation. Or :

$$\Delta G_{M,A}(fus) = \Delta H_{M,A}(fus) - T \Delta S_{M,A}(fus)$$

où, là aussi, on suppose négligeable la dépendance en température des variations d'enthalpie et d'entropie molaires lors de la fusion, donc :

$$\ln(1 - x_B) = - \frac{\Delta G_{M,A}(fus)}{RT} = - \left[\frac{\Delta H_{M,A}(fus)}{RT} - \frac{\Delta S_{M,A}(fus)}{R} \right]$$

Pour $x_B = 0$ (pas de soluté dans la phase liquide), la substance (A) est pure et la transition solide \rightarrow liquide (fusion) se produit à la température T^* (qui n'est pas celle de l'ébullition, dans le présent paragraphe !), soit :

$$\Delta G_{M,A}(fus) = \Delta H_{M,A}(fus) - T^* \Delta S_{M,A}(fus) = 0$$

d'où : $\Delta S_{M,A}(fus) = \frac{\Delta H_{M,A}(fus)}{T^*}$ donc : $\ln(1 - x_B) \approx -x_B = - \frac{\Delta H_{M,A}(fus)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$

en supposant $T \approx T^*$, l'expression précédente devient :

$$-x_B = - \frac{\Delta H_{M,A}(fus)(T^* - T)}{RT^{*2}}$$

d'où l'abaissement du point de congélation (ou de fusion) dû à la présence dans le mélange liquide d'un soluté (B), par rapport au cas substance (A) pure :

$$\Delta T = T^* - T = x_B \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{M,A}(fus)} \quad (16-10)$$

que l'on ré-exprime avec la molalité dans la phase liquide, $m_{AB} = n_B/1\text{kg de (A)}$, $x_B = m_{AB}M_A$:

$$\Delta T = K_f(A)m_{AB} \quad (16-11)$$

où $K_f(A)$ est la **constante cryoscopique** du solvant (A) :

$$K_f(A) = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{M,A}(fus)} M_A \quad (\text{K.mol}^{-1}.\text{kg}) \quad (16-12)$$

Exemple bien connu : le sel, en tant que soluté solide, en présence d'eau très froide, retarde le gel de celle-ci, et, réciproquement, en présence de glace entraîne la fusion de celle-ci à des températures inférieures à celle de la fusion de la glace pure. Cela est appliqué, par exemple, pour la prévention du verglas sur les routes.

Le tableau 16-3 donne quelques valeurs de la constante cryoscopique.

Substance (A)	T* (fusion) (K)	$\Delta H_{M,A}$ (fusion) (kJ.mol ⁻¹)	K_f (constante cryoscopique, Kmol ⁻¹ .kg)
Argon Ar	83,81	1,188	1,97
Benzène C ₆ H ₆	278,61	10,59	5,12
Eau H ₂ O	273,15	6,008	1,86
Hélium He	3,5	0,021	0,019

Tableau 16-3 : températures, enthalpies de fusion et K_f

• **Remarque : autres expressions de la variation du point de congélation (16-11) et du point d'ébullition (16-8) faisant intervenir le titre massique, et non la molalité :**

Dans ce qui suit, on examine une autre expression de la variation de température de transition de phase dans le cas de la congélation ou fusion (transition solide-liquide), qui fait intervenir le titre massique au lieu de la molalité. Le raisonnement est alors totalement applicable au cas de la vaporisation ou de la condensation (transition liquide-vapeur) vu au point 16-5.

On note d'abord que, en toute rigueur, dans (16-10) la constante cryoscopique est désignée lorsque $\Delta T = T - T^*$ est exprimée en fonction de la fraction molaire du soluté x_B : $\Delta T = K_{cryo} x_B$ où la constante cryoscopique, considérée dans de nombreux textes, est :

$$K_{cryo} = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{M,A}(fus)} \quad (16-12a)$$

unité de K_{cryo} : kelvin (K) ; d'après (16-12), on a donc :

$$K_f = K_{cryo} M_A \quad (16-12b)$$

dont l'unité est (K.kg.mol⁻¹), puisque la masse molaire M_A a pour unité (kg.mol⁻¹).

De nombreux auteurs expriment la variation ΔT , non pas avec x_B ou la molalité m_{AB} , mais avec le **titre massique** (s) du soluté (B) dans le solvant (A), pour une solution idéale : $s = m_B/m \approx m_B/m_A$, où m_B masse du soluté, m_A masse du solvant (avec $m_A \gg m_B$), m masse totale (avec $m \approx m_A$). En effet, on a :

$$x_B = \frac{n_B}{n} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B}{M_B} \frac{M_A}{m_A} \quad \text{donc : } s \approx \frac{m_B}{m_A} \rightarrow x_B \approx \frac{M_A}{M_B} s$$

que l'on remplace dans (16-10) :

$$\Delta T = T^* - T = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{M,A}(fus)} x_B = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{M,A}(fus)} \frac{M_A}{M_B} s = \left(\frac{RT^{*2}}{\Delta H_{M,A}(fus)} M_A \right) \frac{s}{M_B} \quad \text{soit :}$$

$$\Delta T = K_f \frac{s}{M_B} \quad (16-12c)$$

avec donc la **relation titre massique-molalité** :

$$s = M_B m_{AB} \quad (16-12d)$$

En remarquant que $\Delta H_{M,A}(fus)/M_A = L_f(A)$ est la chaleur latente de fusion $L_f(A) = \Delta H_{m,A}(fus)$ (enthalpie massique de fusion, unité $J.kg^{-1}$), on peut réécrire (16-12) par :

$$K_f(A) = \frac{RT^{*2}}{L_f(A)} \quad (K.mol^{-1}.kg) \quad (16-12e)$$

Les mêmes considérations s'appliquent à la transition de phase liquide-vapeur, dont la variation de température de vaporisation ou condensation est donnée en (16-7) ; les relations (16-12c) et (16-12e) deviennent, à partir de (16-7), (16-8), (16-9) :

$$\text{élévation du point d'ébullition : } \Delta T = T - T^* = K_b(A) \frac{s}{M_B} \quad (16-12f)$$

$$\text{constante ébullioscopique du solvant : } K_b(A) = \frac{RT^{*2}}{L_v(A)} \quad (K.mol^{-1}.kg) \quad (16-12g)$$

avec $L_v(A) = \Delta H_{M,A}(vap)/M_A$ chaleur latente de vaporisation (unité $J.kg^{-1}$), ou à partir de (16-7) :

$$K_{ébullio} = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{M,A}(vap)} \quad (16-12h)$$

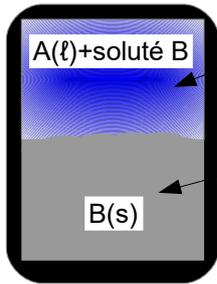
$$\text{avec : } K_b = K_{ébullio} M_A \quad (16-12i)$$

En conclusion de cette remarque, il faut être vigilant sur les définitions attribuées aux constantes ébullioscopique ou cryoscopique dans les données numériques, selon qu'elles correspondent aux expressions (16-9) et (16-12), ou bien (16-12a) et (16-12h), avec les égalités (16-12b) et (16-12i)... Les valeurs données aux tableaux 16-2 et 16-3 correspondent respectivement aux définitions (16-9) pour la vaporisation/condensation, et (16-12) pour la congélation/fusion.

16-7 – Solubilité d'un soluté en phase solide dans un solvant en phase liquide

Une substance solide (B) – le soluté – mis au contact d'un solvant liquide (A) se mélange à celui-ci et s'y dissout jusqu'à la **saturation**, c'est-à-dire l'état d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide, cette dernière étant alors le mélange liquide de (A) et (B) (figure 16-7). Comme précédemment, on a la condition d'équilibre : égalité du potentiel chimique de (B) dans le mélange liquide (l), $\mu_B(l)$, et du potentiel chimique de (B) dans la phase solide (s), où il est pur, $\mu_B^*(s)$:

$$\mu_B(l) = \mu_B^*(s) \quad \text{avec :} \quad \begin{cases} \mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \\ \mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \end{cases}$$



phase liquide où (B) est mélangé à A(l) : $\mu_B(l)$

phase solide de (B) pur (non mélangé) : $\mu_B^*(s)$

figure 16-7 : phase solide du solvant seul (B) et phase liquide du mélange du solvant (A) avec le soluté (B)

On détermine comment la fraction molaire x_B à l'équilibre (saturation) varie avec la température ; pour cela on a :

$$\ln x_B = \frac{\mu_B^*(s) - \mu_B^*(l)}{RT} = - \frac{\Delta G_{M,B}(fus)}{RT}$$

où $\Delta G_{M,B}(fus) = \Delta H_{M,B}(fus) - T \Delta S_{M,B}(fus)$ est l'enthalpie libre molaire de fusion du soluté solide (B). À la température T^* de transition solide \rightarrow liquide (fusion), on a : $\Delta G_{M,B}(fus) = 0$, donc

$$\Delta S_{M,B}(fus) = \frac{\Delta H_{M,B}(fus)}{T^*}, \quad \text{d'où :} \quad \Delta G_{M,B}(fus) = \Delta H_{M,B}(fus) \left(1 - \frac{T}{T^*} \right) \quad \text{et donc :}$$

$$\ln x_B = - \frac{\Delta H_{M,B}(fus)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (16-13)$$

La solubilité du soluté solide (B) diminue de manière exponentielle lorsque la température T diminue jusqu'à atteindre la limite où elle est égale à la température de fusion du soluté pur T^* .

Lorsque la température change de T à T' , soit $\Delta T = T' - T$, la condition de saturation change aussi : soit $x_B = x_B(T)$ à $x'_B = x_B(T')$. Il vient donc, à partir de (16-13) :

$$\ln x'_B - \ln x_B = \ln \frac{x'_B}{x_B} = - \frac{\Delta H_{M,B}(fus)}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)$$

Si $T' \approx T$ on a :

$$x'_B \approx x_B \exp \left(\frac{\Delta H_{M,B}(fus) \Delta T}{R T^2} \right) \quad (16-14)$$

Si $\Delta T < 0$ (refroidissement) la solubilité diminue de manière exponentielle ; si, en plus, l'enthalpie

libre molaire diminue ($\Delta H_{M,B}$ (fus) < 0) la solubilité augmente.

● Exemple, chlorure de sodium :

Le soluté solide (B) est du chlorure de sodium NaCl(s) à $T = 25^\circ\text{C}$ (298 K), son enthalpie libre molaire de fusion est $\Delta H_{M,B}$ (fus) = 411,15 J.mol⁻¹ ; si la température s'élève de $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ (50 K), la solubilité augmente, selon (16-14) :

$$x'_B/x_B = \exp(411,15 \times 50 / 8,314 / 298^2) = 1,028$$

soit une augmentation d'environ 3%. Du sel chlorure de sodium chauffé se dissout plus facilement dans un solvant liquide (eau par exemple).

Proposition d'expérience : vérification de la variation de x_B d'un soluté dans la phase liquide d'un mélange avec un solvant, en fonction de la température (relation (16-14)).

16-8 – Tableau récapitulatif des différentes expressions du potentiel chimique pour les substances mélangées ou bien pures

Pour une substance pure ou bien un mélange, tout ce qui a été présenté dans les paragraphes 16-1 à 16-7 sur les potentiels chimiques peut s'exprimer par la relation formelle :

$$\mu_k(T, p, x_k) = \mu_{k0}^*(T) + RT \ln a_k(T, p, x_k) \quad (16-15)$$

où μ_{k0}^* (enthalpie libre molaire du composant n°k à l'état de référence standard) et a_k (activité du composant n°k), selon l'état de phase, sont récapitulées dans le tableau 16-4 ci-après :

Composant n°k	Activité a_k	Potentiel chimique μ_k (enthalpie libre molaire)	Référence état standard
Solide pur	$a_k = 1$	$\mu_k = \mu_{k0}^* = g_0(T)$	Corps pur sous pression de référence standard p_0
Liquide pur	$a_k = 1$	$\mu_k = \mu_{k0}^* = g_0(T)$	
Gaz parfait sous pression p	$a_k = p_k/p_0$	$\mu_k = \mu_{k0}^*(T) + RT \ln(p/p_0)$	
Mélange liquide idéal	$a_k = x_k$ (fraction molaire)	$\mu_k = \mu_{k0}^*(T) + RT \ln(x_k)$ (voir note 1 ci-dessous)	$\mu_{k0}^*(T)$ potentiel chimique du composant pur sous pression standard p_0
Mélange de gaz parfaits sous pression totale p	$a_k = p_k/p_0$ $p_k = (n_k/n)p$	$\mu_k = \mu_{k0}^*(T) + RT \ln(p/p_0)$	
Solvant (eau) d'une solution aqueuse très diluée	$a_k(\text{eau}) = 1$	$\mu_k(\text{eau}) = \mu_{k0,\text{eau}}^*(T)$	Solvant pur
Soluté d'une solution aqueuse très diluée	$a_k \approx C_k/C_0$ C_k : concentration molaire	$\mu_k = \mu_{k0}(T) + RT \ln(C_k/C_0)$ (voir note 2 ci-dessous)	Soluté dans une solution infiniment diluée $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Tableau 16-4 : différentes expressions du potentiel chimique pour les substances mélangées ou bien pures, et dans différentes phases

Notes du tableau 16-4 :

● note 1 : Pour un mélange binaire soluté (B) + solvant (A), avec par définition $x_B \ll 1$ et $x_A \approx 1$, on a :

$$\mu_A = \mu_{A0}^* + RT \ln x_A \approx \mu_{A0}^* - RTx_B,$$

puisque $\ln x_A = \ln (1-x_B) \approx -x_B$.

- note 2 : Pour un mélange binaire soluté (B) + solvant (A) :

$$\mu_B(T,p,x_B) = \mu_B(T,p,x_{B0}) + RT \ln (x_B/x_{B0})$$

Comme $x_B \ll 1$, on a : $x_B/x_{B0} \approx m_B/m_{B0}$; si x_{B0} et m_{B0} sont très petits (m_B : masse du soluté), alors :

$$\mu_B(T,p,m_B) = \mu_B(T,p,x_{B0}) + RT \ln (m_B/m_{B0})$$

La **concentration molaire** étant par définition $C_B = n_B/V$ (unité : mol.L⁻¹) (V : volume total de la solution), il vient : $m_B/m_{B0} = C_B/C_{B0}$, d'où :

$$\mu_B(T) = \mu_{B0}(T) + RT \ln(C_B/C_0)$$

17 – Transition de phases, effets de la pression ou de la température sur le potentiel chimique en phases solide, gazeuse, liquide, et cas d'un mélange

17-1 – Effet de la variation de pression sur le potentiel chimique de deux phases solide (s) et liquide (l) d'une même substance

Pour la plupart des substances, l'application d'une pression à une phase solide produit la transition solide → liquide (fusion) à une température plus grande que celle à pression plus basse ; cette application favorise un état de moindre densité.

Cependant, l'eau fait exception : sa phase liquide est plus dense que sa phase solide (glace), comme on peut le constater avec un glaçon qui flotte dans un récipient d'eau, ou les icebergs qui flottent sur l'océan. Ainsi :

$$\text{eau liquide} : \rho_l = 0,999 \text{ g.cm}^{-3} ; \text{eau glace} : \rho_s = 0,917 \text{ g.cm}^{-3} \text{ à } T = 0^\circ\text{C}$$

Par conséquent, pour l'eau, une augmentation de pression favorise la transition liquide → solide (congélation), et l'eau gèle à des températures plus basses lorsqu'elle est sous pression.

La variation de pression Δp étant supposée isotherme, et le liquide incompressible, la relation (16-1) donne : $\Delta\mu = V_m \Delta p$, avec le volume molaire de l'eau liquide $V_m(l) = 18,0 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ et le volume molaire de la glace $V_m(s) = 19,7 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, d'où :

$$\Delta\mu(l) = 1,80.10^{-5} \Delta p, \text{ et } \Delta\mu(s) = 1,97.10^{-5} \Delta p, \text{ donc : } \Delta\mu(s) > \Delta\mu(l)$$

ce qui montre, s'agissant de l'eau, que pour une même variation de pression, c'est la phase solide (glace) qui tend à fondre plus facilement que la phase liquide à se condenser en phase solide. Pour obtenir une transition liquide → solide de l'eau, il faut une augmentation de pression plus importante que celle qui favorise la transition solide → liquide.

17-2 – Effet de la variation de température sur le potentiel chimique d'une substance pure et transition de phase

Exemple de l'eau (figure 17-1 ci-après) : il y a transition de phase, de la phase 1 à la phase 2, lorsque les potentiels chimiques de l'eau dans ces deux phases sont égaux, ce qui arrive à la température de transition T_{12} :

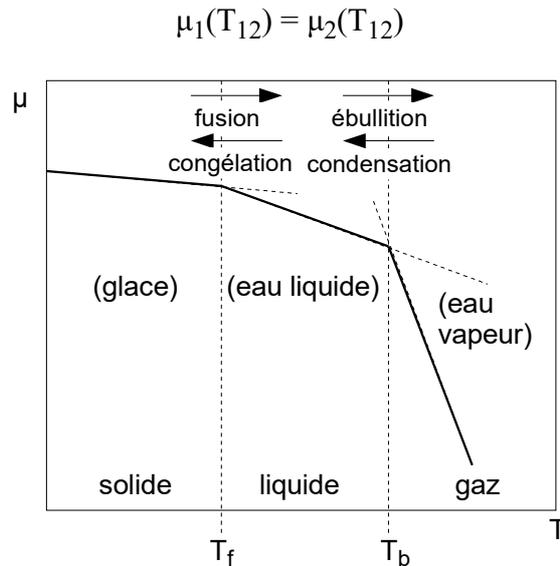


figure 17-1 : allure du potentiel chimique de l'eau dans les différentes phases : solide (glace), liquide, gaz (vapeur)

Comme l'indique le tableau 16-4, en phase solide on a :

$$\mu(s)(T) = \mu^*_0(s)(T) = g_0(s)(T)$$

qui décroît linéairement et faiblement avec la température T . Lorsque $T = T_f$ (température de fusion), on a la condition d'équilibre qui se traduit par l'égalité des potentiels chimiques aux phases solide et liquide :

$$\mu(l) = \mu^*_0(l) = g_0(l)(T_f) = \mu(s)(T_f)$$

et la transition de phase solide (glace) \rightarrow liquide, la fusion, commence. Dès lors, le potentiel chimique de l'eau liquide $\mu(l)(T)$ décroît linéairement, mais de manière plus importante, avec T . Lorsque $T = T_b$ (température d'ébullition), la condition d'équilibre entre phases liquide et gazeuse devient :

$$\mu(g)(T_b) = \mu(l)(T_b) = \mu^*_0(g) + RT_b \ln(p/p_0)$$

et la transition de phase liquide \rightarrow gaz (vapeur) commence. Dès lors, le potentiel chimique de l'eau vapeur décroît linéairement et très fortement avec T :

$$\mu(l) = \mu^*(g) + RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \text{puisque } p < p_0$$

17-3 – Relation pression-température lors des transitions de phase : diagrammes de phase

On a vu que les potentiels chimiques des substances pures dépendent de (T,p) (cf. relation (16-15) avec $x = 1$).

Aux transitions de phase (1) \Leftrightarrow (2) la condition d'équilibre s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques aux phases (1) et (2), comme vu plus haut : $\mu_1(T_{12}, p_{12}) = \mu_2(T_{12}, p_{12})$. Pour une transition fixée (1) \Leftrightarrow (2) on a donc une relation entre p et T qui décrit les couples pression-température compatibles avec cette transition $p_{12} = f(T_{12})$, que l'on notera simplement $p = f(T)$.

Si l'on parcourt l'ensemble des transitions (solide \rightleftharpoons liquide), (liquide \rightleftharpoons gaz), (solide \rightleftharpoons gaz), pour une même substance pure, on obtient un réseau de courbes dans le plan (p,T) qui représentent les **frontières de phases**, où les phases coexistent à l'équilibre : c'est le **diagramme de phases** (figure 17-2). Il existe un point dans le plan (p,T) où les trois phases (s), (l), (g) coexistent à l'équilibre, pour une pression et une température particulières (p_t, T_t) appelé **point triple** (voir figure 9-4 pour l'eau). Il existe aussi un autre point (p_C, T_C), le **point critique**, au-delà duquel, pour $T > T_C$ et si la substance est dans une enceinte fermée, la densité de la phase vapeur devient égale à celle de la phase liquide restante lorsque l'on continue de chauffer : la surface de séparation entre les deux phases disparaît, et une phase unique emplit uniformément l'enceinte.

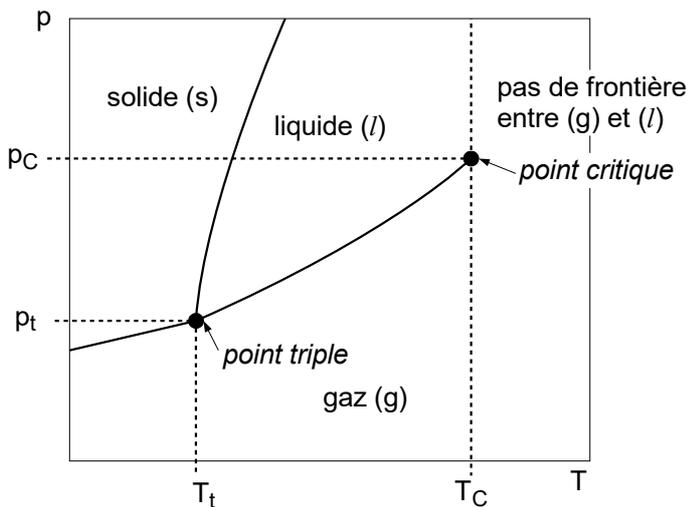


Figure 17-2 : diagramme des phases d'une substance pure, obtenue par les relations entre p et T déterminées par les égalités des potentiels chimiques entre phases (s),(l), (g) :

$$\mu(s)(T,p) = \mu(l)(T,p)$$

$$\mu(g)(T,p) = \mu(l)(T,p)$$

$$\mu(s)(T,p) = \mu(g)(T,p)$$

● Exemple pour l'eau :

Transition (l) liquide \rightleftharpoons (s) glace (type I) :

sous $p_f = 1$ bar : $T_f = 273,15$ K

sous $p_f = 2$ bar : $T_f \leq 273,15$ K

Transition (l) liquide \rightleftharpoons (g) vapeur :

sous $p_f = 1$ bar : $T_f = 373,15$ K = T_b (température ébullition)

Transition (s) solide (glace type I) \rightleftharpoons (g) vapeur :

sous $p_s = 0,006$ bar (pression de sublimation) : $T_s = 273,16$ K

Point triple : $p_t = 0,006$ bar = p_s , $T_t = 273,16$ K = T_s

Point critique : $p_C = 218$ bar, $T_C = 647,30$ K

● Exemple du dioxyde de carbone CO₂ (figure 17-3) :

Point triple : $p_t = 5,11$ bar, $T_t = 216,8$ K

Point critique : $p_C = 72,8$ bar, $T_C = 304,2$ K

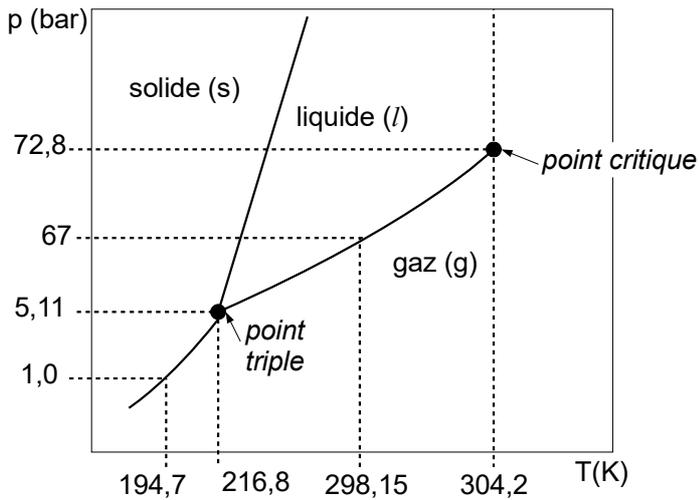


figure 17-3 : diagramme de phase du dioxyde de carbone (CO_2) : le point triple correspond à une température de 216,8 K et à une pression de 5,11 bar, donc supérieure à la pression atmosphérique normale (1,0 bar) ; sous cette pression atmosphérique normale, seule la transition solide \rightleftharpoons gaz est possible (avec une température de 216,8 K), donc sous cette pression le dioxyde de carbone ne peut pas être à l'état liquide. Par ailleurs, à une température standard de 25°C (298,15 K), l'ébullition (ou la vaporisation) nécessite une pression très élevée : 67 bar. Point critique : 304,2 K et 72,8 bar.

17-4 – Effet de la variation de pression sur le déplacement de la température de fusion ou solidification pour une substance pure en phases solide et liquide

- On a vu en (16-1) que la variation du potentiel chimique d'une substance pure incompressible, due à une variation de pression, est :

$$\Delta \mu = V_m \Delta p$$

où V_m est le volume molaire de la substance dans chacune des phases, c'est-à-dire :

$$\Delta \mu(s) = V_m(s) \Delta p \quad \text{et} \quad \Delta \mu(l) = V_m(l) \Delta p$$

D'après la figure 17-1 on a $\mu(l)(T) < \mu(s)(T)$ pour une température T inférieure à la température de fusion T_f , pour une pression p fixée. Lorsque la température T augmente et atteint T_f , sous cette même pression p , les potentiels chimiques de chaque phase deviennent égaux : $\mu(l)(T_f) = \mu(s)(T_f)$.

■ Si la pression augmente, $\Delta p > 0$ (compression), les potentiels chimiques augmentent respectivement de $\Delta \mu(l) > 0$ et $\Delta \mu(s) > 0$, et deviennent égaux pour une température de fusion $T_f(p+\Delta p)$ qui est (figure 17-4) :

▶ plus haute que $T_f(p)$: $T_f(p+\Delta p) > T_f(p)$, à condition que $V_m(s) < V_m(l)$, ce qui entraîne $\Delta \mu(s) < \Delta \mu(l)$;

▶ plus petite que $T_f(p)$: $T_f(p+\Delta p) < T_f(p)$, à condition que $V_m(s) > V_m(l)$, ce qui entraîne $\Delta \mu(s) > \Delta \mu(l)$.

■ Si la pression diminue, $\Delta p < 0$ (dépression), les variations précédentes s'inversent.

- Exemple pour l'eau avec les phases solide (s) (glace) et liquide (l) coexistantes :

Volume molaire de la glace : $V_m(s) = 19,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 0^\circ\text{C}$;

Volume molaire de l'eau liquide : $V_m(l) = 18,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 0^\circ\text{C}$

Donc : $\Delta \mu(s) (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 19,7 \cdot 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \Delta p (\text{Pa})$; $\Delta \mu(l) (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 18,0 \cdot 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \Delta p (\text{Pa})$, on est dans le cas $\Delta \mu(s) > \Delta \mu(l)$, donc l'augmentation de pression $\Delta p > 0$ abaisse le point de fusion : $T_f(p+\Delta p) < T_f(p)$, la glace tend à fondre à $T = 0^\circ\text{C}$ sous une augmentation de pression.

■ Remarque : Puisque le volume molaire de l'eau à l'état de glace, $V_m(s)$, est plus grand que

celui de l'eau à l'état liquide, $V_m(l)$, la densité de la glace $\rho(s)$ est plus petite que celle de l'eau liquide $\rho(l)$. En effet, la masse molaire de l'eau étant $M = 18,02 \text{ g.mol}^{-1}$, on en déduit ρ , connaissant V_m dans chaque phase :

$$M = \rho(s)V_m(s) = \rho(l)V_m(l)$$

ce qui donne à $T = 0^\circ\text{C}$:

$$\rho(s) = M/V_m(s) = 0,917 \text{ g.cm}^{-3}, \text{ et } \rho(l) = M/V_m(l) = 0,999 \text{ g.cm}^{-3} > \rho(s)$$

La glace flotte sur l'eau liquide, et l'eau, en gelant, se dilate (V_m augmente), c'est pourquoi une bouteille en verre pleine d'eau liquide mise au congélateur finit par se briser.

Pour la plupart des matériaux, cependant, c'est l'inverse : $\rho(s) > \rho(l)$.

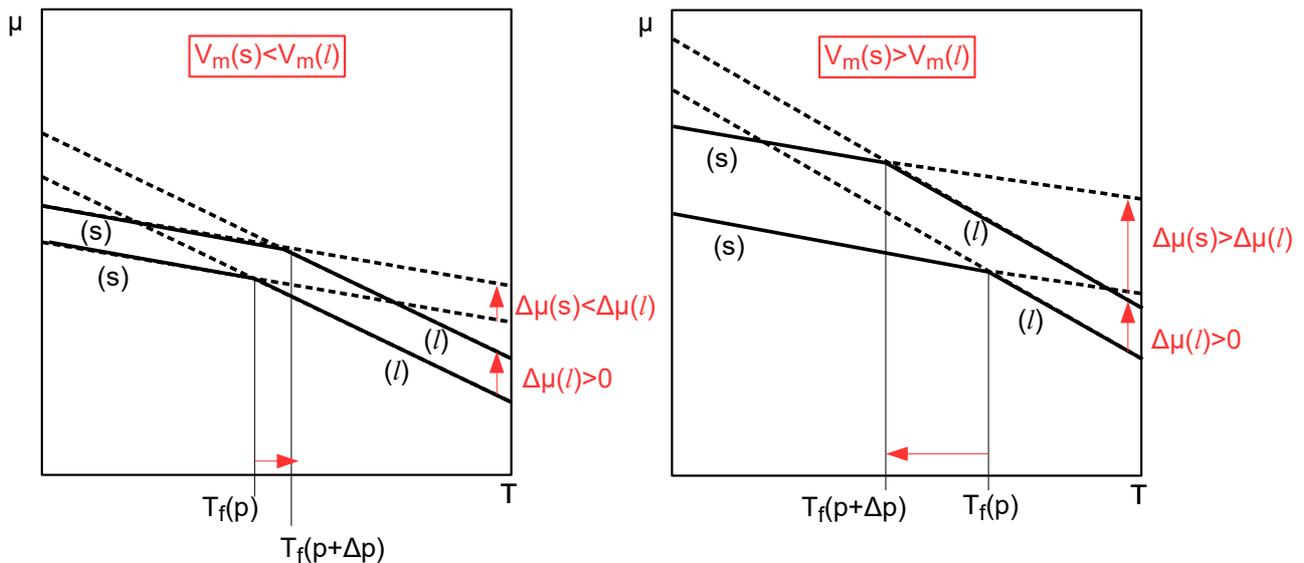


Figure 17-4 : effet d'une augmentation de pression $\Delta p > 0$ sur le décalage du point de fusion selon les valeurs du volume molaire V_m de la phase solide et de la phase liquide d'une substance pure

17-5 – Effet de la variation de pression isotherme en phase liquide d'une substance pure sur la pression dans sa phase gazeuse

Lorsque l'on applique une variation de pression $\Delta p(l)$ sur une phase liquide (l) d'une substance pure, de manière isotherme, sa pression en phase gazeuse $p(g)$ augmente avec $\Delta p(l)$. En effet, la condition d'équilibre des phases liquide et gazeuse, $\mu(l) = \mu(g)$, donne, à partir de (16-1) :

$$d\mu(l) = V_m(l)dp(l) \text{ pour la phase liquide,}$$

$$d\mu(g) = V_m(g)dp(g) \text{ pour la phase gazeuse}$$

avec donc, à l'équilibre : $d\mu(l) = d\mu(g)$. La phase gazeuse étant supposée gaz parfait, son volume molaire est :

$$V_m(g) = \frac{RT}{p(g)} \text{ d'où : } d\mu(g) = RT \frac{dp(g)}{p(g)} = d\mu(l) = V_m(l)dp(l)$$

donne la variation de la pression en phase gazeuse en fonction de la variation de pression en phase liquide :

$$\frac{dp(g)}{p(g)} = \frac{V_m(l)}{RT} dp(l)$$

Initialement, à l'équilibre, la pression exercée sur le liquide $p_0(l)$ est égale à la pression de la phase

gazeuse initiale $p_0(g)$, et la variation de pression de la phase liquide $\Delta p(l)$ aboutit à une nouvelle pression dans cette phase : $p_0(l) + \Delta p(l) = p_0(g) + \Delta p(l)$, et la pression de la phase gazeuse varie de $p_0(g)$ à $p(g)$ (on suppose que $\Delta p(l)$ reste suffisamment petite pour que $V_m(l)$ reste constante à la température T) : la relation différentielle ci-dessus s'intègre alors en : $\ln\left(\frac{p(g)}{p_0(g)}\right) = \frac{V_m(l)}{RT} \Delta p(l)$

et donc :

$$p(g) = p_0(g) \exp\left(\frac{V_m(l) \Delta p(l)}{RT}\right) \quad (17-1)$$

Pour $\Delta p(l)$ faible on a approximativement : $\frac{p(g) - p_0(g)}{p_0(g)} \approx \frac{V_m(l)}{RT} \Delta p(l)$

17-6 – Équations des frontières entre phases du diagramme de phases

• Équation générale :

Cf. diagramme de la figure 17-2. Les relations entre p et T , $p(T)$, aux frontières entre les phases (1) et (2) découlent des égalités à l'équilibre entre ces phases des potentiels chimiques :

$$\mu_{(1)}(T, p) = \mu_{(2)}(T, p)$$

Cette équation peut s'explicitier à partir de l'équation de Clapeyron (9-9) selon les conditions thermodynamiques des phases en présence :

$$\frac{d p}{d T} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

où :

$\Delta S_m = S_m(2) - S_m(1)$ variation de l'entropies molaire S_m entre les phases (1) et (2) ;

$\Delta V_m = V_m(2) - V_m(1)$ variation du volume molaire V_m entre les phases (1) et (2).

De la relation : $d\mu = -S_m dT + V_m dp$, appliquée à chaque phase, la condition d'égalité des potentiels chimiques devient :

$$-S_m(1) dT + V_m(1) dp = -S_m(2) dT + V_m(2) dp$$

• Frontière entre les phases liquide et solide d'une substance pure :

La transition solide-liquide s'accompagne de l'enthalpie molaire de fusion $\Delta H_m(\text{fus})$ et se produit à la température T_f et à la pression p_f .

Comme $\Delta S_m(\text{fus}) = \Delta H_m(\text{fus})/T$, l'équation de Clapeyron devient :

$$\frac{d p}{d T} = \frac{\Delta H_m(\text{fus})}{T \Delta V_m(\text{fus})}$$

qui s'intègre, en supposant $\Delta H_m(\text{fus})$ et $\Delta V_m(\text{fus})$ invariables sur la gamme de température $[T, T_f]$,

en : $\int_{p_f}^p d p = \frac{\Delta H_m(\text{fus})}{\Delta V_m(\text{fus})} \int_{T_f}^T \frac{d T}{T}$ soit :

$$p(T) = p_f + \frac{\Delta H_m(\text{fus})}{\Delta V_m(\text{fus})} \ln\left(\frac{T}{T_f}\right) \quad (17-2)$$

Au voisinage du point de fusion, $T \approx T_f$, (17-2) prend la forme approchée :

$$p(T) \approx p_f + \frac{\Delta H_m(\text{fus})}{T_f \Delta V_m(\text{fus})} (T - T_f)$$

qui est une droite dans le plan (T,p) (cf. figure 17-2). Quelques valeurs de $\Delta H_m(\text{fus})$ se trouvent au tableau 16-3.

■ Exemple pour l'eau : $\Delta H_m(\text{fus}) = 6,008 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $T_f = 273,15 \text{ K}$ et $p_f = 1,0 \text{ bar}$.

Sous ces conditions, les volumes molaires de la glace et de l'eau liquide sont respectivement :

$V_m(\text{s}) = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_m(\text{l}) = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. D'où la variation de volume molaire lors de la transition (s) \rightarrow (l) : $\Delta V_m(\text{fus}) = V_m(\text{l}) - V_m(\text{s}) = (1,80 - 1,97) \cdot 10^{-5} = -0,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. La relation (17-2) donne alors :

$$p(\text{Pa}) = 10^5 - \frac{6,008 \cdot 10^3}{0,17 \cdot 10^{-5}} \ln\left(\frac{T}{273,15}\right) \text{ soit, } p(\text{bar}) = 1 - 3,534 \cdot 10^4 \ln\left(\frac{T}{273,15}\right)$$

d'où les valeurs de la pression à la transition (glace-liquide) en fonction de la température, au tableau 17-1 ci-après :

T(°C)	-1,0	-0,8	-0,6	-0,4	-0,2	0,0
p (bar)	130	105	79	53	27	1,0

Tableau 17-1 : quelques valeurs (T,p) à la transition glace \rightarrow eau liquide

● **Frontière entre les phases liquide et vapeur (phase gazeuse) d'une substance pure :**

La transition de phase liquide-vapeur d'une substance pure s'accompagne de l'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta H_m(\text{vap})$ (en J.mol^{-1}), et se produit à une température T_b pour une pression donnée p_b . Comme $\Delta S_m(\text{vap}) = \Delta H_m(\text{vap})/T$, l'équation de Clapeyron devient ici :

$$\frac{d p}{d T} = \frac{\Delta H_m(\text{vap})}{T \Delta V_m(\text{vap})}$$

La variation du volume molaire en phase vapeur $\Delta V_m(\text{vap}) = V_m(\text{g}) - V_m(\text{l})$ est pratiquement égale au volume molaire de la phase vapeur $\Delta V_m(\text{vap}) \approx V_m(\text{g})$ puisque le volume molaire en phase liquide est $V_m(\text{l}) \ll V_m(\text{g})$. Si la phase vapeur est un gaz parfait, on a : $V_m(\text{g}) = RT/p$; l'équation de Clapeyron devient alors :

$$\frac{d p}{d T} = \frac{\Delta H_m(\text{vap})}{T V_m(\text{g})} = p \frac{\Delta H_m(\text{vap})}{R T^2} \rightarrow \frac{d p}{p} = \frac{\Delta H_m(\text{vap})}{R} \frac{d T}{T^2}$$

qui est l'équation de Clausius-Clapeyron (9-10) :

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{\Delta H_m(\text{vap})}{R T^2}$$

qui s'exprime aussi avec la chaleur latente de vaporisation $L_v (\text{J.kg}^{-1}) = \Delta H/m$ (variation d'enthalpie massique :

$$\Delta H_m(\text{vap}) = \frac{\Delta H(\text{vap})}{n} = \frac{\Delta H(\text{vap})}{(m/M)} = M \frac{\Delta H(\text{vap})}{m} = M L_v \text{ (avec, pour rappel, } n : \text{ nombre de}$$

moles, m : masse du gaz, M : masse molaire), donc :

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{M}{R} \frac{L_v}{T^2} = \frac{L_v}{R_s T^2}$$

où $R_s = R/M$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), qui s'intègre en :

$$\ln\left(\frac{p}{p_b}\right) = \int_{T_b}^T \frac{L_v}{R_s} \frac{dT}{T^2} = -\frac{L_v}{R_s} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right)$$

soit encore :

$$p(T) = p_b(T_b) \exp\left[-\frac{\Delta H_m(vap)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right)\right] \quad (17-3)$$

Le tracé de (17-3) donne une courbe dans le plan (T,p) qui a l'allure de la figure 17-2 pour $T < T_b$.

■ Exemple pour l'eau : pour $T_t \leq T \leq T_b$ (c'est-à-dire entre le point triple où $T_t = 273,16$ K, et $p_t = 6,11$ mbar ≈ 611 Pa, et le point d'ébullition où $T_b = 373,15$ K, $p_b = 1,01$ bar ≈ 105 Pa), $\Delta H_m(vap)$ varie ; on a :

au point triple : $\Delta H_m(vap)(T_t) = 45,05$ kJ.mol $^{-1}$;

au point d'ébullition : $\Delta H_m(vap)(T_b) = 40,66$ kJ.mol $^{-1}$.

On utilise (17-3) en prenant $\Delta H_m(vap) \approx \Delta H_m(vap)(T_t)$ lorsque T est proche de T_t , et $\Delta H_m(vap) \approx \Delta H_m(vap)(T_b)$ lorsque T est proche de T_b . On obtient le tableau 17-2 :

T(°C)	-5	0	5	10	20	30	...	70	80	90	100
p(atm)	0,004	0,006	0,009	0,012	0,024	0,044	...	0,320	0,480	0,700	1,000
		\approx point triple					...				\approx point d'ébullition
	← $\Delta H_m(vap) \approx \Delta H_m(vap)(T_t)$ →					...	← $\Delta H_m(vap) \approx \Delta H_m(vap)(T_b)$ →				

Tableau 17-2 : quelques valeurs (T,p) à la transition liquide \rightarrow vapeur de l'eau

● **Frontière entre les phases solide et gazeuse (vapeur) d'une substance pure :**

La transition de phase solide-vapeur (sublimation, ou bien à l'inverse condensation, solidification) s'accompagne de l'enthalpie molaire de sublimation $\Delta H_m(sub)$, et se produit à une température T_s pour une pression donnée, prises comme état de référence au départ du processus.

Comme $\Delta S_m(sub) = \Delta H_m(sub)/T$, l'équation de Clapeyron devient ici :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(sub)}{T \Delta V_m(sub)}$$

or : $\Delta V_m(sub) = V_m(g) - V_m(s) \approx V_m(g)$ car $V_m(s) \ll V_m(g)$. Si la phase vapeur est un gaz parfait, on a : $V_m(g) RT/p$, d'où :

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m(sub)}{RT^2} \quad (\text{du type Clausius-Clapeyron})$$

qui s'intègre, entre (T,p) et (T_s,p_s) :

$$p(T) = p_s(T_s) \exp \left[-\frac{\Delta H_m(\text{sub})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \quad (17-4)$$

dont l'allure du tracé est donnée à la figure 17-2 pour $T < T_s$.

■ Remarque, et exemple pour la sublimation de la glace :

La sublimation est une combinaison de la fusion $(s) \rightarrow (l)$ et de la vaporisation $(l) \rightarrow (g)$, et donc, puisque ΔH_m est une fonction d'état, c'est-à-dire indépendante du chemin suivi lors du processus et extensive, on a :

$$\Delta H_m(\text{sub}) = \Delta H_m(\text{fus}) + \Delta H_m(\text{vap}) \quad (17-5)$$

En appliquant (17-5) à la sublimation de la glace, et pour la température de congélation $T_s = 273 \text{ K}$ sous la pression $p_s = 1 \text{ bar}$, avec $\Delta H_m(\text{fus})(T_s) = 6,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta H_m(\text{vap})(T_s) = 45,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$, on a, à partir de (17-4) le tableau 17-3 sur la gamme de température $-10 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 5$, gamme où ces données varient peu :

T(°C)	-10	-5	0	5
p(atm)	0,003	0,004	0,006	0,009

Tableau 17-3 : quelques valeurs (T,p) à la transition solide \rightarrow vapeur de l'eau (sublimation de la glace)

18 – Diagramme de phases des mélanges en phases liquide et vapeur

18-1 – Diagramme d'équilibre isotherme

Pour un mélange de 2 liquides (1) et (2) surmonté d'une phase vapeur de ces mêmes substances (1) et (2), la pression partielle de chacune des substances dans cette phase vapeur est donnée par la *loi de Raoult* (16-3) :

$$p_k = x_k \cdot p_k^* \quad (k = 1, 2)$$

où p_k^* est la pression de vapeur de la substance n°k lorsqu'elle est seule. La pression totale de la vapeur du mélange à une *température T fixée* est :

$$p = \sum_k p_k = p_1 + p_2 = x_1 p_1^* + x_2 p_2^* \quad \text{et puisque } x_1 + x_2 = 1 :$$

$$p = p_2^* + (p_1^* - p_2^*) x_1 \quad (18-1)$$

On a ainsi le diagramme (p, x_1) à T fixée, du mélange (1) et (2) (figure 18-1). Il est similaire à celui de la figure 1-2, avec en plus la représentation de la phase liquide par le domaine du plan situé au-dessus des pressions de vapeur (droite joignant p_2^* et p_1^*).

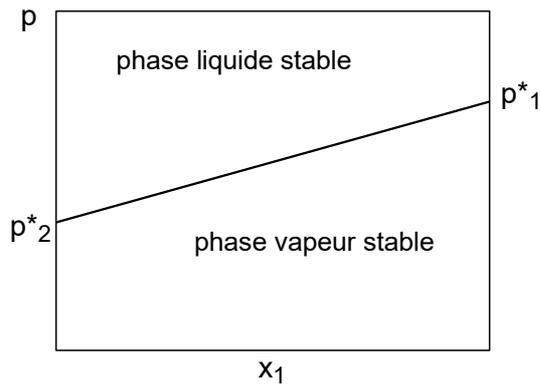


figure 18-1 : relation entre la pression totale p de la phase vapeur mélange de deux composants (1) et (2), et la fraction molaire x_1 de l'un d'eux.

18-2 – Fractions molaires des composants d'un mélange isotherme en phases liquide et vapeur

• On désigne par x_k la fraction molaire d'un composant n°k dans un mélange en phase liquide, et par y_k la fraction molaire de ce même composant dans un mélange en phase vapeur surmontant le liquide. La **loi de Dalton** (1-2) donne, pour un composant n°k dans un mélange gazeux, la fraction molaire :

$$y_k = \frac{p_k}{p}$$

où p_k pression partielle de (k) dans la phase vapeur et p pression totale de celle-ci.

On se limite au mélange de deux composants, $k = 1, 2$. D'après (18-1), la relation précédente devient :

$$y_1(x_1) = \frac{p_1}{p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_1}$$

où p_k^* pression de la substance (k) lorsqu'elle est pure en phase vapeur, et x_k sa fraction molaire dans le mélange en phase liquide. Avec la **loi de Raoult** $p_1 = x_1 p_1^*$, il vient :

$$y_1(x_1) = \frac{x_1 p_1^*}{p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_1} \quad \text{avec, pour l'autre composant : } y_2(x_1) = 1 - y_1(x_1)$$

On introduit le paramètre $w = \frac{p_1^*}{p_2^*}$ qui joue sur le caractère volatile des substances, dans la relation $y_1(x_1)$ précédente ; on obtient finalement :

$$\left. \begin{aligned} y_1(x_1) &= \frac{w x_1}{1 + (w-1)x_1} \\ y_2(x_1) &= 1 - y_1(x_1) \end{aligned} \right\} \quad (18-2)$$

avec : $w = p_1^* / p_2^*$

qui s'écrit encore :

$$y_1 = \frac{p - p_2^*}{p_1^* - p_2^*} \cdot \frac{p_1^*}{p} \quad (18-2\text{bis})$$

où les pressions des substances pures en phase vapeur $p^*_1(T)$, $p^*_2(T)$ varient avec la température T , tandis que la pression totale p non (cas isotherme).

Le composant n°1 est plus volatil que le composant n°2 si $y_1 > x_1$, c'est-à-dire si sa fraction molaire en phase vapeur est plus grande que sa fraction molaire en phase liquide ; cela arrive si, d'après (18-2) on a :

$$w - 1 > (w - 1)x_1$$

et donc : si $w > 1$ alors $x_1 < 1$, ce qui est vrai par définition, et si $w < 1$ alors $x_1 > 1$ ce qui est impossible.

Conclusion : la condition $w > 1$ est bien liée au **caractère volatil** du composant n°1 par rapport au composant n°2.

La relation (18-2), qui exprime la dépendance de la fraction molaire du composant n°1 en phase vapeur y_1 en fonction de sa fraction molaire en phase liquide x_1 , $y_1(x_1)$, permet aussi d'exprimer la dépendance de la pression totale en phase vapeur p en fonction de la fraction molaire du composant n°1 en phase vapeur y_1 ; en effet, en utilisant dans (18-2) la **loi de Dalton** $y_1 = p_1/p$ et la **loi de Raoult** $p_1 = x_1 p^*_1$, on obtient :

$$\frac{p(y_1)}{p^*_1} = \frac{1}{w - (w - 1)y_1} \quad (18-3)$$

qui s'explique en :

$$p(y_1) = \frac{p^*_1 p^*_2}{p^*_1 + (p^*_2 - p^*_1)y_1} \quad (18-3bis)$$

On dispose ainsi des diagrammes de phase liquide/vapeur pour le composant n°1 dans un mélange binaire, à partir de (18-2) pour $y_1(x_1)$ (figure 18-2), et de (18-3) pour $p/p^*_1(y_1)$ (figure 18-3), avec dans les deux cas $w \geq 1$:

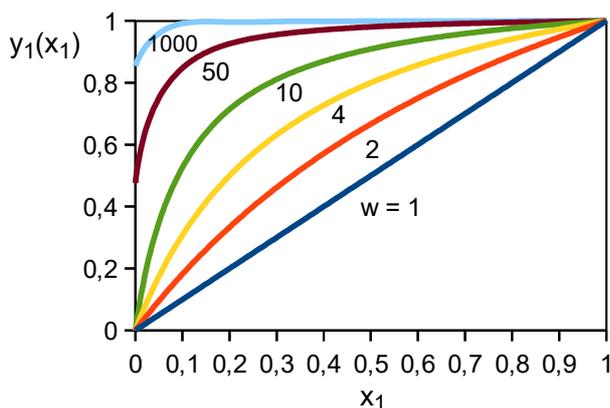


Figure 18-2 : courbes de dépendance de la fraction molaire d'un composant n°1, dans un mélange binaire en phase vapeur, en fonction de sa fraction molaire dans un mélange binaire en phase liquide ; les courbes sont paramétrées par le facteur de volatilité $w = p^*_1/p^*_2 \geq 1$, exprimant que le composant n°1 est plus volatil que le composant n°2 avec lequel il est mélangé dans les deux phases.

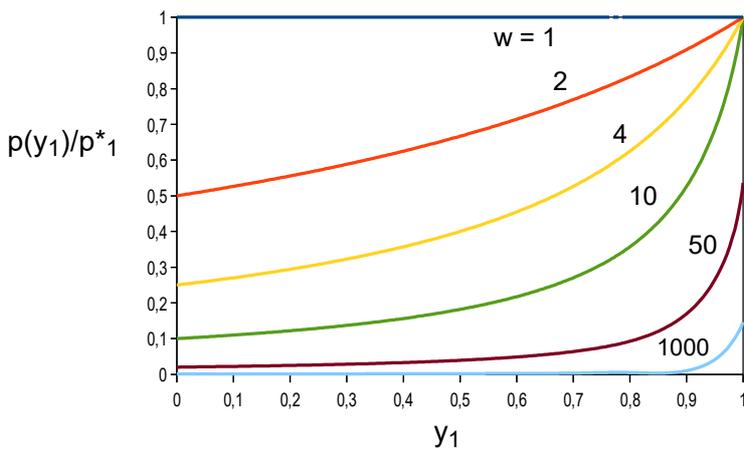


Figure 18-3 : courbes de dépendance de la pression totale du mélange binaire en phase vapeur en fonction de la fraction molaire de l'un des composants n°1 dans la phase vapeur, la phase vapeur surmontant le mélange en phase liquide ; les courbes sont paramétrées par le facteur de volatilité $w \geq 1$ (composant n°1 plus volatil que le composant n°2).

- On peut exprimer aussi $p/p^*_1(z_1)$ en fonction de la fraction molaire totale du composant n°1 contenu dans les phases liquide (l) et gazeuse (g). Cette fraction molaire z_1 est le rapport du nombre total de moles n_1 du composant n°1 au nombre total de moles de tous les constituants contenus dans les deux phases, n . On a :

Nombre total de moles du composant n°1 dans les deux phases : $n_1 = n_1(l) + n_1(g) = z_1 n$

avec : $n_1(l) = y_1 n(l)$, $n_1(g) = x_1 n(g)$, et le nombre total de moles des composants n°1 et n°2 dans les deux phases : $n = n(l) + n(g)$.

On a donc :

$$n z_1 = y_1 n(l) + x_1 n(g) \quad (18-4)$$

Et compte tenu des relations précédentes, (18-4) donne la relation de la « *règle du levier* » :

$$n(g)(x_1 - z_1) = n(l)(z_1 - y_1) \quad (18-5)$$

En utilisant (18-4) pour le composant n°2, $n z_2 = y_2 n(l) + x_2 n(g)$ et compte tenu de $x_1 + x_2 = 1$ et de $y_1 + y_2 = 1$ dans les phases gazeuse et liquide, il vient pour les fractions molaires totales des deux composants du mélange :

$$z_1 + z_2 = 1 \quad (18-6)$$

Puisque des relations (18-2) et (18-3) on a : $x_1 = \frac{(p/p^*_1)^w - 1}{w - 1}$ et $y_1 = \frac{w - p^*_1/p}{w - 1}$, on peut, à partir des relations (18-4) ou (18-5), exprimer $p/p^*_1(z_1)$ en fonction de z_1 ; en effet, en posant $X = p/p^*_1$, on remplace dans (18-5) les expressions précédentes de x_1 et y_1 réécrites avec X :

$$x_1 = (X^w - 1)/(w - 1) \text{ et } y_1 = (w - 1/X)/(w - 1)$$

on obtient l'équation du second degré en X paramétrée par z_1 :

$$n(g)wX^2 + [n(l)w - n(g) - n(w-1)z_1]X - n(l) = 0 \quad (18-7)$$

On a les cas limites suivants :

■ Si $z_1 = 0$, donc $z_2 = 1$ d'après (18-6) : 1 seule substance n°2 en phases liquide et gazeuse ; (18-7) devient alors : $n(g)wX^2 + (n(l)w - n(g))X - n(l) = 0$, qui s'écrit encore :

$$(wX - 1)(Xn(g) + n(l)) = 0$$

qui est vérifiée si : $wX - 1 = 0$, c'est-à-dire $p/p^*_1 = 1/w = p^*_2/p^*_1$, donc si la pression totale en phase vapeur est la pression de la substance n°2 pure en phase vapeur :

$$p(z_1=0) = p^*_2 \quad (18-8)$$

■ Si $z_1 = 1$, donc $z_2 = 0$ d'après (18-6) : 1 seule substance n°1 en phases liquide et gazeuse ; (18-7) devient alors :

$$(X - 1)(n(g)wX + n(l)) = 0$$

qui est vérifiée si $X = 1$, c'est-à-dire $p/p^*_1 = 1$, donc si la pression totale en phase vapeur est la pression de la substance n°1 pure en phase vapeur :

$$p(z_1=1) = p^*_1 \quad (18-9)$$

■ Si $n(l) = 0$, donc phase uniquement vapeur mélange des substances n°1 et n°2 : $n = n(g)$, et (18-7) devient alors :

$$n(g)wX^2 - (n(g) + n(w - 1)z_1)X = 0$$

qui donne, puisque $n(g) = n$:

$$X(z_1) = \frac{p(z_1)}{p^*_1} = \frac{w-1}{w} z_1 + \frac{1}{w} \quad (18-10)$$

et (18-5) donne $z_1 = x_1$. Le diagramme est une droite joignant ($z_1 = 0, p = p^*_2$) et ($z_1 = 1, p = p^*_1$), qui décrit la phase vapeur unique du mélange binaire.

■ Si $n(g) = 0$, donc phase uniquement liquide mélange des substances n°1 et n°2 : $n = n(l)$, et (18-7) devient :

$$(n(l)w - n(w - 1)z_1)X - n(l) = 0$$

qui donne, puisque $n(l) = n$:

$$X(z_1) = \frac{p(z_1)}{p^*_1} = \frac{1}{w - (w-1)z_1} \quad (18-11)$$

et (18-5) donne $z_1 = y_1$. Le diagramme est un arc d'hyperbole joignant les points :

$$z_1 = 0, X(0) = 1/w = p^*_2/p^*_1 = p(0)/p^*_1, \text{ soit } p(0) = p^*_2$$

et :

$$z_1 = 1, X(1) = 1 = p^*_1/p^*_1 = p(1)/p^*_1, \text{ soit } p(1) = p^*_1$$

qui décrit la phase liquide unique du mélange binaire.

■ **En conclusion** : L'évolution de la pression en phase vapeur, p , lorsque z_1 varie entre 0 et 1 (c'est-à-dire la quantité relative du composant n°1 dans le mélange) est paramétrée par les nombres de moles du mélange en phase liquide et en phase vapeur $n(l)$ et $n(g)$. Cette évolution est solution de l'équation (18-7). Elle recouvre 3 domaines dans le plan ($p/p^*_1, z_1$) :

► le domaine où le mélange est totalement en phase liquide ($n(g) = 0$) : il est situé au-dessus de l'hyperbole définie par (18-11) obtenue à partir de $n(g) = 0$, et donc $z_1 = y_1$: c'est la **courbe de rosée** ;

► le domaine où le mélange est totalement en phase vapeur ($n(l) = 0$) : il est situé en-dessous de la droite définie par (18-10) obtenue à partir de $n(l) = 0$, et donc $z_1 = x_1$: c'est la **courbe d'ébullition** ;

► le domaine où le mélange est en phase liquide et en phase vapeur : il est situé entre les deux frontières qui délimitent les phases vapeur ($n(l) = 0$) et liquide ($n(g) = 0$). Dans ce domaine le composant n°1 existe dans les deux phases avec des proportions qui vérifient la **règle du levier** (18-5), donnant x_1 et y_1 pour une proportion z_1 fixée du composant n°1 dans le mélange total, et lorsque les nombres de moles totales en phase liquide (l) et vapeur (g), $n(l)$ et $n(g)$, sont connus.

Cette description est illustrée à la figure 18-4.

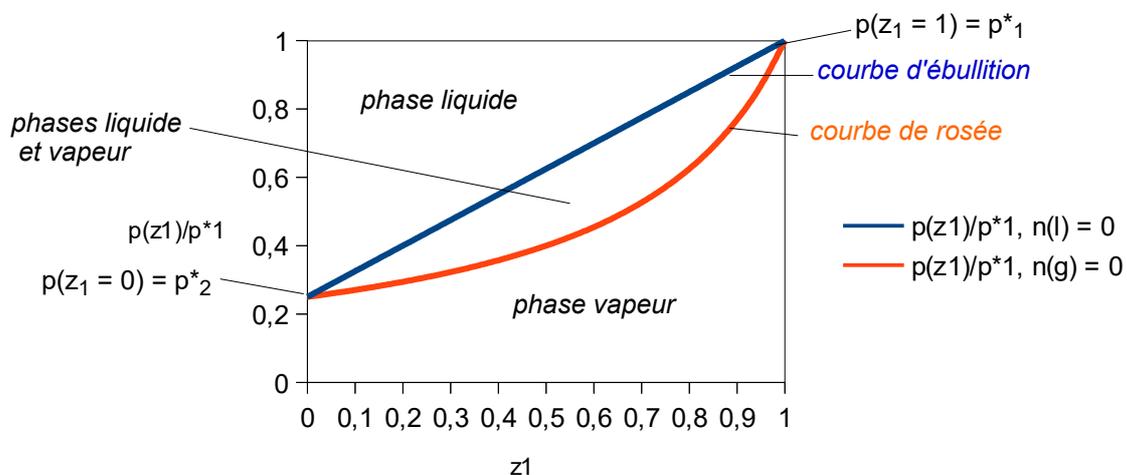


figure 18-4 : diagrammes de phases isothermes d'un mélange binaire : évolution de la pression avec la fraction molaire d'un des composants du mélange dans les phases liquides et vapeur ; entre les deux frontières (courbes d'ébullition et de rosée) où les phases vapeur et liquide coexistent, la règle du levier s'applique

18-3 – Diagrammes d'équilibre isobare : relation température-composition isobare d'un mélange binaire

Pour un mélange binaire, à pression constante (isobare), la transition de phase liquide \rightleftharpoons vapeur dépend de la valeur de la température et de la composition du mélange (fractions molaires) ; cette dépendance est illustrée dans le diagramme température-composition (T, z_1) à la figure 18-5, et est établie comme ci-après.

Les transitions de phases du mélange binaire sont isobares, c'est-à-dire $p = \text{constante}$, mais les pressions des substances à l'état pur dépendent de la température, $p^*_1 = p^*_1(T)$ et $p^*_2 = p^*_2(T)$, conformément à la relation (17-3) :

$$\text{pour la substance n}^\circ 1 \quad p^*_1(T) = p_{bl}(T_{bl}) \exp \left[- \frac{\Delta H_{ml}(\text{vap})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{bl}} \right) \right] \quad (18-12a)$$

pour la substance n°2 $p_2^*(T) = p_{b2}(T_{b2}) \exp \left[-\frac{\Delta H_{m2}(vap)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b2}} \right) \right]$ (18-12b)

où T_{b1} et T_{b2} sont les températures d'ébullition des substances hors mélange. Le paramètre w dépend cette fois-ci de T puisque : $w = p_1^*(T)/p_2^*(T)$. Par les relations données en (18-10) ou bien (18-11), selon qu'il s'agisse d'une phase vapeur unique ou bien d'une phase liquide unique du mélange binaire, la fraction molaire du composant n°1, z_1 , est reliée à la température T par l'intermédiaire de $p_1^*(T)$ exprimée ci-dessus, et de $w(T)$: on a donc $z_1(T)$, et donc, inversement $T(z_1)$ (diagramme température-composition). Il vient donc :

■ Lorsque $n(l) = 0$ (courbe d'ébullition), $p/p_1^*(T)$ est donnée par (18-10), d'où :

$$z_1(T; n(l)=0) = \left(\frac{p}{p_2^*(T)} - 1 \right) \frac{1}{w(T) - 1} \quad (18-13)$$

avec, suite aux expressions de $p_1^*(T)$ et $p_2^*(T)$ vues en (18-12a,b) :

$$w(T) = \frac{p_{b1}}{p_{b2}} \exp \left[\frac{\Delta H_{m2} - \Delta H_{m1}}{RT} + \frac{\Delta H_{m1}}{RT_{b1}} - \frac{\Delta H_{m2}}{RT_{b2}} \right] \quad (18-14)$$

(18-13) donne alors $z_1(T)$, pour $n(l) = 0$, que l'on note $z_1(g)$:

$$z_1(T; n(l)=0) = z_1(g) = \frac{\frac{p}{p_{b2}} \exp \left[\frac{\Delta H_{m2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b2}} \right) \right] - 1}{\frac{p_{b1}}{p_{b2}} \exp \left[-\left(\frac{\Delta H_{m1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b1}} \right) - \frac{\Delta H_{m2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b2}} \right) \right) \right] - 1} \quad (18-15)$$

En inversant cette expression (18-15), c'est-à-dire en transformant le plan (T, z_1) en plan (z_1, T) , on obtient la ***courbe d'ébullition*** $T = T(z_1)$ pour le mélange isobare.

Pour $T = T_{b1}$, et donc avec $p = p_{b1}$, (18-15) conduit à : $z_1(T_{b1}) = 1$; cela exprime que, à la pression fixée p , lorsque $T = T_{b1}$, le composant n°1, supposé plus volatil que le n°2, suit une transition de phase vapeur \Leftrightarrow liquide.

Pour $T = T_{b2}$, et donc avec $p = p_{b2}$, (18-15) conduit à : $z_1(T_{b2}) = 0$; cela exprime que, à la même pression p fixée, lorsque $T = T_{b2}$, le composant n°2, supposé moins volatil que le n°1, suit une transition de phase vapeur \Leftrightarrow liquide.

■ Lorsque $n(g) = 0$ (courbe de rosée), $p/p_1^*(T)$ est donnée par (18-11), d'où :

$$z_1(T; n(g)=0) = \frac{w(T) - \frac{p_1^*(T)}{p}}{w(T) - 1} \quad (18-16)$$

En exprimant $w(T)$ à partir de (18-14), la relation (18-16) donne $z_1(T)$, pour $n(g) = 0$, que l'on note $z_1(l)$:

$$z_1(T; n(g)=0) = z_1(l) = \frac{1 - \frac{p_{b2}}{p} \exp\left[-\frac{\Delta H_{m2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b2}}\right)\right]}{1 - \frac{p_{b2}}{p_{b1}} \exp\left[\frac{\Delta H_{m1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b1}}\right) - \frac{\Delta H_{m2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b2}}\right)\right]} \quad (18-17)$$

En inversant cette expression (18-17), c'est-à-dire en transformant le plan (T, z₁) en plan (z₁, T), on obtient la **courbe de rosée** T = T(z₁) pour le mélange isobare.

Pour T = T_{b1}, et donc avec p = p_{b1}, (18-17) conduit à : z₁(T_{b1}) = 1 ; cela exprime que, à la pression fixée p, lorsque T = T_{b1}, le composant n°1, supposé plus volatil que le n°2, suit une transition de phase vapeur <=> liquide.

Pour T = T_{b2}, et donc avec p = p_{b2}, (18-17) conduit à : z₁(T_{b2}) = 0 ; cela exprime que, à la même pression p fixée, lorsque T = T_{b2}, le composant n°2, supposé moins volatil que le n°1, suit une transition de phase vapeur <=> liquide.

■ Lorsque l'une des courbes de transition est connue l'autre se déduit directement ; en effet, on relie z₁(l) et z₁(g) à partir de (18-13) et (18-16) :

$$z_1(g) = \frac{\frac{p}{p_*} - 1}{w - 1} \quad \text{et} \quad z_1(l) = \frac{w - \frac{p_1^*}{p}}{w - 1} \quad \text{et en utilisant} \quad w = \frac{p_1^*}{p_2^*} \quad \text{il vient :} \quad z_1(g) = \frac{p}{p_1} z(l)$$

qui s'explique, à partir de (18-12a), en :

$$z_1(g) = \frac{p}{p_{b1}} \exp\left[\frac{\Delta H_{m1}(vap)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b1}}\right)\right] \times z_1(l) \quad (18-18)$$

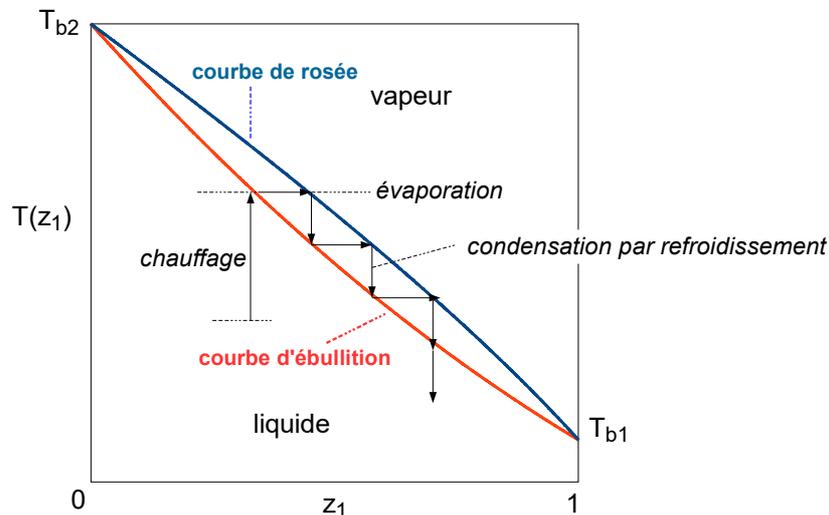


figure 18-5 : diagramme température-composition (T, z₁)

du changement de phases liquide → vapeur ou vapeur → liquide d'un mélange idéal de deux composants (1) et (2), (1) étant supposé plus volatil que (2).

Si le mélange est initialement à l'état liquide, le chauffage jusqu'à la température où la courbe d'ébullition est atteinte aboutit au mélange des phases liquide + vapeur correspondant à la zone du diagramme située entre la courbe d'ébullition et la courbe de rosée ;

suit alors l'évaporation de (1), plus volatil, suivie d'une condensation par refroidissement, et ainsi de suite jusqu'à ce que la substance (1) soit entièrement à l'état liquide :

c'est le principe de la **distillation**.

19 – Solutions non idéales, azéotropie

● **Définition** : Un mélange liquide est azéotrope, ou présente un azéotrope, si à pression constante ou à température constante, il entre en ébullition respectivement à une température déterminée, T_{az} , ou à une pression déterminée p_{az} , différentes des températures d'ébullition ou des pressions d'ébullition de ses constituants purs, T_{bk} ou p_{bk} , tout en conservant une fraction molaire en ce point z_{az} inchangée.

Au point azéotrope, la fraction molaire des constituants du mélange en phase vapeur, y_k , est donc la même que celle en phase liquide, x_k , et les deux phases sont en équilibre mutuel (cf. théorème de Gibbs-Konovalov présenté plus loin).

D'après (18-4) on a au point azéotrope :

$$n z_{k(az)} = y_{k(az)} n(l) + x_{k(az)} n(g) = n_{k(az)}$$

avec nombre total de moles du mélange :

$$n = n(l) + n(g)$$

nombre de moles du constituant $n^{\circ}k$:

$$n_k = n_k(l) + n_k(g)$$

et (18-5) donne :

$$n(g)(x_{k(az)} - z_{k(az)}) = n(l)(z_{k(az)} - y_{k(az)}) = 0$$

puisque :

$$x_{k(az)} = y_{k(az)} = z_{k(az)} = \frac{n_{k(az)}}{n}$$

Les mélanges sont azéotropes lorsque les interactions moléculaires dans les constituants et/ou entre les constituants entraînent des écarts à la loi de Raoult (16-3) qui définit les solutions idéales.

Tout se passe comme si, au point azéotrope, le mélange se comporte comme un corps pur, dont le point d'ébullition correspond à $z_k = 1$: au point azéotrope les constituants, qui ont pu être séparés auparavant par distillation (cf. figure 18-5), ne peuvent plus continuer à l'être au-delà (il existe cependant d'autres procédés de séparation dans les mélanges présentant un ou plusieurs points azéotropes, comme la distillation azéotropique, la pervaporation... voir références [15], [16], [17], [18] et leurs bibliographies).

Le mélange est maintenant supposé binaire $k = 1, 2$. Selon que le mélange est isotherme (à température fixée) ou bien isobare (à pression fixée), sa propriété azéotrope correspond à deux types de diagrammes d'équilibre de phases :

► le diagramme isobare température-composition $T(z_1)$, où interviennent les états limites $T(z_1 = 0) = T_{b2}$ et $T(z_1 = 1) = T_{b1}$, ainsi que la température T_{az} de l'azéotrope ;

► le diagramme isotherme pression-composition $p(z_1)$, où interviennent les états limites pressions de vapeur saturante $p(z_1 = 0) = p_{s2}$ et $p(z_1 = 1) = p_{s1}$ (cf. point 9-6), ainsi que la pression p_{az} de l'azéotrope.

■ L'azéotrope est dit **positif**, ou à **minimum de température**, lorsque :

► à pression constante (mélange isobare), la température du point azéotrope, T_{az} , est plus petite que T_{b1} et T_{b2} , et donc correspond à un minimum commun des courbes de rosée et d'ébullition dans le plan $(T(z_1), z_1)$, point où les compositions en phase vapeur $z_1(g) = y_1$ et en phase liquide $z_1(l) = x_1$ sont égales (z_{az}) ;

► à température constante (mélange isotherme), la pression au point azéotrope, p_{az} , est plus grande que p_{s1} et p_{s2} , et donc correspond à un maximum commun des courbes de rosée et d'ébullition dans le plan $(p(z_1), z_1)$, point où les compositions en phase vapeur $z_1(g) = y_1$ et en phase liquide $z_1(l) = x_1$ sont égales (z_{az}). Cette configuration arrive lorsque, à T fixée, ***l'écart à la loi de Raoult est positif*** : $p_1 > x_1 p^*_1$ (exemple figure 16-3).

En résumé, pour un azéotrope positif :

$$\left. \begin{array}{l} \text{à T fixée : } p_{az} > \max(p_{s1}, p_{s2}) \\ \text{à p fixée : } T_{az} < \min(T_{b1}, T_{b2}) \end{array} \right| \quad (19-1)$$

Illustration figures 19-1a et 19-1b.

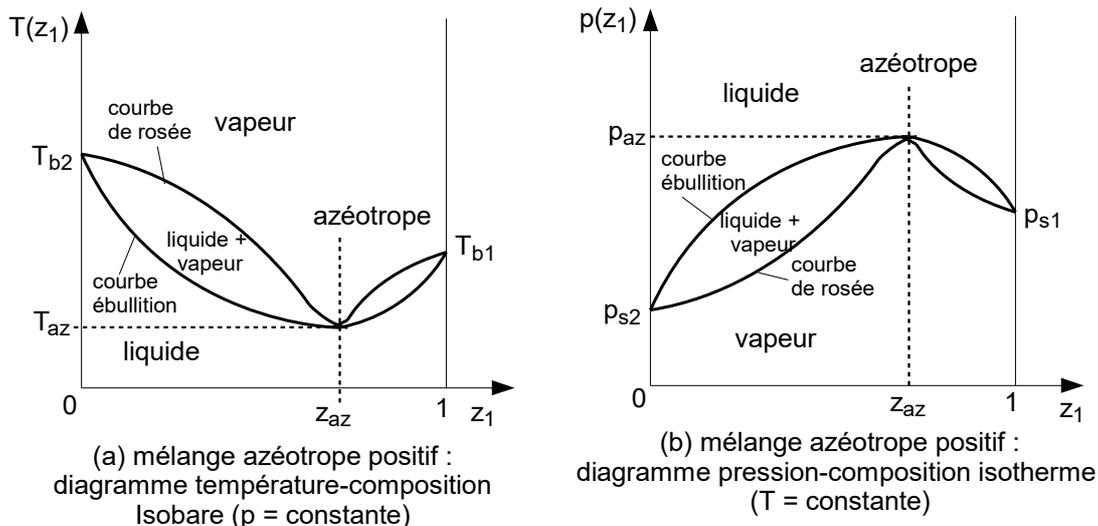


figure 19-1 : diagrammes de phase d'un mélange azéotrope positif (ou à minimum de température)

■ L'azéotrope est dit ***négatif***, ou à ***minimum de pression***, lorsque :

► à pression constante (mélange isobare) la température au point azéotrope, T_{az} , est plus grande que T_{b1} et T_{b2} , et donc correspond à un maximum commun des courbes de rosée et d'ébullition dans le plan $(T(z_1), z_1)$, point où les compositions en phase vapeur $z_1(g) = y_1$ et en phase liquide $z_1(l) = x_1$ sont égales (z_{az}). C'est pourquoi on désigne aussi l'azéotrope négatif par azéotrope à ***maximum de température***.

► à température constante (mélange isotherme) la pression au point azéotrope, p_{az} , est plus petite que p_{s1} et p_{s2} , et donc correspond à un minimum commun des courbes de rosée et d'ébullition dans le plan $(p(z_1), z_1)$, point où la composition en phase vapeur $z_1(g) = y_1$ et en phase liquide $z_1(l) = x_1$ sont égales (z_{az}). Cette configuration arrive lorsque, à T fixée, ***l'écart à la loi de Raoult est négatif*** : $p_1 < x_1 p^*_1$.

En résumé, pour un azéotrope négatif :

$$\left. \begin{array}{l} \text{à T fixée : } p_{az} < \min(p_{s1}, p_{s2}) \\ \text{à p fixée : } T_{az} > \max(T_{b1}, T_{b2}) \end{array} \right| \quad (19-2)$$

Illustration figures 19-2a et 19-2b.

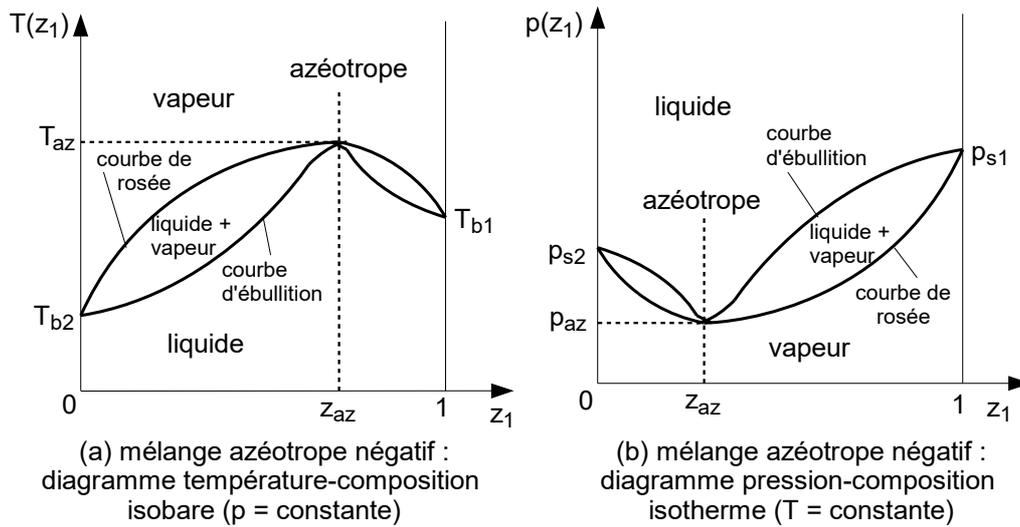


figure 19-1 : diagrammes de phase d'un mélange azéotrope négatif (ou à minimum de pression)

Remarque : sur l'ensemble des mélanges azéotropes connus, les azéotropes négatifs représentent seulement 10%.

• **Condition thermodynamique d'azéotropie :**

■ **Équilibre des phases vapeur et liquide :**

Pour les solutions non idéales, le potentiel molaire de Gibbs du cas idéal et la pression partielle exprimée en (16-3), c'est-à-dire $p_1 = x_1 p_1^*$, sont remplacés par (16-4a), dans le cas d'un mélange binaire :

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \ln a_1$$

où a_1 est l'activité du composant n°1 dans le mélange liquide, que l'on peut relier à sa fraction molaire x_1 en phase liquide par son coefficient d'activité γ_1 (relation (16-4b)) :

$$a_1 = \gamma_1 x_1$$

avec la condition (16-4c) sur γ_1 :

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1 = 1$$

Mêmes relations pour le composant n°2.

La phase vapeur, considérée comme un gaz parfait, et la phase liquide, considérée comme non idéale, sont en équilibre, d'où d'après (16-4d) :

$$\frac{p_1}{p_1^*} = a_1 = \gamma_1 x_1$$

où la pression partielle du composant n°1 en phase vapeur est $p_1 = y_1 p$ (p : pression totale de la phase vapeur). Ici p_1^* est la pression de vapeur saturante du composant n°1, p_{s1} , on a donc la condition d'équilibre liquide-vapeur :

$$y_1 p = x_1 \gamma_1 p_{s1}$$

de même pour le composant n°2 :

$$y_2 p = x_2 \gamma_2 p_{s2}$$

En introduisant les *coefficients de partage*, $K'_1 = \gamma_1 \frac{p_{s1}}{p}$ et $K'_2 = \gamma_2 \frac{p_{s2}}{p}$ (à ne pas confondre avec le coefficient K_1 ou K_2 qui intervient dans la loi de Henry (16-4)!), la condition d'équilibre liquide-vapeur s'écrit :

$$y_1 = x_1 K'_1 \quad \text{et} \quad y_2 = x_2 K'_2 \quad (19-3)$$

■ **Volatilité :**

On a vu que $w = \frac{p_1^*}{p_2^*} = \frac{p_{s1}}{p_{s2}}$ est le coefficient de volatilité pour une solution binaire idéale, que l'on

note encore w_{12} pour préciser qu'il s'agit de la volatilité du composant n°1 par rapport au composant n°2. Si $w_{12} < 1$ alors le composant n°2 s'évapore plus facilement que le composant n°1, si $w_{12} > 1$ alors le n°1 s'évapore plus facilement que le n°2. Toujours dans une solution idéale, on a :

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{p_1}{p_{s1}} \quad \text{et} \quad y_1 = x_1 \frac{p_{s1}}{p} \\ x_2 &= \frac{p_2}{p_{s2}} \quad \text{et} \quad y_2 = x_2 \frac{p_{s2}}{p} \end{aligned}$$

d'où la *volatilité pour une solution idéale* :

$$w_{12} = \frac{(y_1/x_1)}{(y_2/x_2)} = \frac{p_{s1}}{p_{s2}}$$

Pour une solution non idéale, cette définition de la volatilité devient, suite à (19-3) :

$$\text{volatilité pour une solution non idéale : } w_{12} = \frac{(y_1/x_1)}{(y_2/x_2)} = \frac{K'_1}{K'_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{p_{s1}}{p_{s2}} \quad (19-4)$$

■ **Théorème de Gibbs-Konovalov :**

Lorsque les conditions (19-1) ou (19-2) d'azéotropie sont vérifiées, le diagramme de phases d'un mélange binaire présente un extremum. Dans ces situations le théorème de Gibbs-Konovalov exprime qu'aux extremums les phases en équilibre, vapeur et liquide, ont même composition :

$$y_1 = x_1 \quad (\text{et donc } y_2 = x_2 \text{ puisque } x_1 + x_2 = 1, y_1 + y_2 = 1) \quad (19-5)$$

► **Démonstration :** Les phases vapeur et liquide sont en équilibre, on a donc :

$$\mu_1(l) = \mu_1(g) \quad \text{et} \quad \mu_2(l) = \mu_2(g) \quad (19-6)$$

Suite à une variation élémentaire de la pression ou de la température, les égalités précédentes (19-6) entraînent :

$$d\mu_1(l) = d\mu_1(g) \quad \text{et} \quad d\mu_2(l) = d\mu_2(g)$$

D'après (2-4) on a : $G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$, avec le potentiel chimique $\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p,T,n}$ ($k = 1, 2$), et la relation de Gibbs-Duhem (2-3b) : $V dp - S dT = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$, en faisant attention que,

puisque ici on n'est pas à T et p constantes, **on n'a pas** : $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$.

En exprimant la relation de Gibbs-Duhem avec les grandeurs molaires, c'est-à-dire avec l'enthalpie libre molaire $g(T,p)$, l'entropie molaire $s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$, le volume molaire $v = -\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$, on a pour chaque phase :

$$\text{vapeur : } v(g)dp - s(g)dT = y_1 d\mu_1(g) + y_2 d\mu_2(g)$$

$$\text{liquide : } v(l)dp - s(l)dT = x_1 d\mu_1(l) + x_2 d\mu_2(l)$$

d'où :

$$(v(g) - v(l))dp - (s(g) - s(l))dT = y_1 d\mu_1(g) - x_1 d\mu_1(l) + y_2 d\mu_2(g) - x_2 d\mu_2(l)$$

qui devient, avec la condition d'équilibre (19-6) :

$$(v(g) - v(l))dp - (s(g) - s(l))dT = (y_1 - x_1)d\mu_1(g) + (y_2 - x_2)d\mu_2(g)$$

De : $x_1 + x_2 = 1$ et $y_1 + y_2 = 1$, la relation précédente devient :

$$(v(g) - v(l))dp - (s(g) - s(l))dT = (y_1 - x_1)(d\mu_1(g) - d\mu_2(g)) \quad (19-7)$$

À T constante ($dT = 0$) et en présence d'un extremum de p ($dp = 0$), (19-7) devient :

$$(y_1 - x_1)(d\mu_1(g) - d\mu_2(g)) = 0 \quad (19-8)$$

et (2-3c) s'applique :

$$y_1 d\mu_1(g) + y_2 d\mu_2(g) = 0$$

La relation (19-8) devient alors :

$$\frac{y_1 - x_1}{y_2} d\mu_1(g) = 0, \text{ qui conduit à } y_1 = x_1 \quad (19-9)$$

De même, à p constante ($dp = 0$), et en présence d'un extremum de T ($dT = 0$), (19-7) devient (19-8) et (2-3c) s'applique ; on a donc encore (19-9) avec $y_1 = x_1$.

Réciproquement, avec (19-7), si $y_1 = x_1$ alors, puisque en général $v(g) \neq v(l)$ et $s(g) \neq s(l)$, à T constante ($dT = 0$) on a un extremum de pression ($dp = 0$), ou à p constante ($dp = 0$) on a un extremum de température ($dT = 0$).

Conclusion : un extremum de pression ou de température à l'équilibre entre une phase vapeur et une phase liquide d'un mélange binaire non idéal existe si et seulement si les deux phases ont une composition identique, c'est-à-dire si le mélange est azéotrope.

► **Volatilité, coefficient d'activité d'un azéotrope simple :**

Pour un azéotrope simple (c'est-à-dire avec un seul extremum dans le diagramme de phases), de l'égalité (19-9) sur la composition en phase vapeur et en phase liquide, on déduit que la volatilité est égale à 1. En effet, (19-4) donne :

$$w_{12} = \frac{(y_1/x_1)}{(y_2/x_2)} = \frac{1}{1} = 1 = \frac{\gamma_1 p_{s1}}{\gamma_2 p_{s2}}$$

pour un azéotrope on a donc :

$$\gamma_1 p_{s1} = \gamma_2 p_{s2}$$

On a vu en (16-4c) que le coefficient d'activité d'une substance pure vérifie :

$$\gamma_1^* = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0}} \gamma_1 = 1 \quad \text{et} \quad \gamma_2^* = \lim_{\substack{x_2 \rightarrow 1 \\ x_1 \rightarrow 0}} \gamma_2 = 1$$

Si le composant n°2 est très fortement dilué dans le composant n°1 (donc n°1 solvant, et n°2 soluté) son coefficient d'activité est dit à dilution infinie et devient :

$$\gamma_2(\infty) = \lim_{\substack{x_2 \rightarrow 0 \\ x_1 \rightarrow 1}} \gamma_2$$

de même si le n°1 est fortement dilué dans le n°2 :

$$\gamma_1(\infty) = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} \gamma_1$$

cela entraîne, dans chacun des cas, que le coefficient d'activité de l'autre constituant (le solvant) soit égal à celui du cas pur γ_1^* ou γ_2^* .

Par exemple, si le n°2 est à dilution infinie dans le n°1 alors : $\gamma_2 = \gamma_2(\infty)$ et $\gamma_1 = \gamma_1^* = 1$, la volatilité devient alors d'après (19-4) :

$$\lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0}} w_{12} = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0}} \frac{\gamma_1 \frac{p_{s1}}{p_{s2}}}{\gamma_2 \frac{p_{s1}}{p_{s2}}} = \frac{\gamma_1^* \frac{p_{s1}}{p_{s2}}}{\gamma_2(\infty) \frac{p_{s1}}{p_{s2}}} = \frac{1}{\gamma_2(\infty) \frac{p_{s1}}{p_{s2}}}$$

Si le n°1 est moins volatil que le n°2, c'est-à-dire si $w_{12} < 1$, la relation précédente devient :

$$\gamma_2(\infty) > \frac{p_{s1}}{p_{s2}} \quad (19-10a)$$

de même, dans le cas contraire (n°1 à dilution infinie dans le n°2), on aurait, toujours si $w_{12} < 1$:

$$\gamma_1(\infty) > \frac{p_{s2}}{p_{s1}} \quad (19-10b)$$

Si $w_{12} > 1$ (n°1 plus volatil que le n°2), les inégalités (19-10) s'inversent.

On montre que ces inégalités sur les coefficients d'activité, selon la volatilité, sont des conditions nécessaires et suffisantes pour l'apparition d'un **azéotrope simple**, positif ou bien négatif.

► **Remarque sur la condition (19-9) et règle des phases de Gibbs :**

On a vu que la condition d'extremum est :

$$\frac{y_1 - x_1}{y_2} d\mu_1(g) = 0$$

et qu'elle était satisfaite si et seulement si $y_1 = x_1$ (19-9). On pourrait cependant conclure aussi que $d\mu_1(g) = 0$ tout en ayant $y_1 \neq x_1$.

En fait, non, car cela contreviendrait à la **règle des phases de Gibbs** :

Un système thermodynamique contenant c composants chimiques, formé de ϕ phases, où coexistent r équilibres chimiques indépendants, ainsi que n équilibres mécaniques et/ou thermiques (on a donc

$n \leq 2$), et soumis à k contraintes extérieures (fixées par les conditions expérimentales destinées à contrôler k paramètres du système), possède un nombre de degrés de liberté (ou *variance*) v égal à :

$$v = c - r - k + n - \varphi \quad (19-11)$$

Lorsque $v = 0$ le système est complètement contrôlé et son évolution est entièrement déterminée par les contraintes expérimentales. On peut justifier cette relation (10-11) de manière simplifiée suivante :

La variance v est la différence entre le nombre d'équations Y et le nombre d'inconnues X utilisées pour décrire le système :

$$v = X - Y$$

Les X inconnues sont des grandeurs intensives, comme par exemple : pression, température, potentiels chimiques... D'autre part, on a généralement $n = 2$ (température intervenant dans l'équilibre thermique, pression intervenant dans l'équilibre mécanique), et les autres grandeurs intensives sont les potentiels chimiques des c espèces contenues dans chacune des φ phases, on a donc :

$$X = n + c\varphi$$

Or il y a autant de relations de Gibbs-Duhem que de phases φ , et il y a $c(\varphi - 1)$ équations d'équilibre entre phases faisant intervenir les potentiels chimiques. On a donc un nombre d'équations :

$$Y = \varphi + r + k + c(\varphi - 1)$$

et $(X - Y)$ donne (19-11).

En l'absence de réactions chimiques ($r = 0$) et de contraintes extérieures ($k = 0$), lorsque $n = 2$ (pression et température) la règle des phases devient :

$$v = c + 2 - \varphi \quad (19-12)$$

On obtient d'ailleurs (19-12) directement en considérant la variation de la fonction de Gibbs dans toutes les phases d'un mélange de c composants n° k sans réaction chimique :

$$dG = V dp - S dT + \sum_k \mu_k dn_k$$

En effet : il y a $(c + 2)$ variables dans cette expression (p , T et c valeurs de n_k). Lors de l'équilibre entre phases, les φ valeurs de dG sont identiques, d'où le nombre de degrés de liberté (19-12).

En conséquence, pour ce qui concerne la condition (19-9), si le mélange est formé de $c = 2$ composants n°1 et n°2 et de deux phases $\varphi = 2$ (liquide et vapeur) alors $v = 2$ et ce sont $p(z_1)$ ou $T(z_1)$ qui déterminent l'évolution de $\mu_1(g)$: il n'y a donc aucune nécessité a priori pour que la condition d'extremum impose $d\mu_1(g) = 0$.

Pour aller plus loin sur la règle des phases et la détermination de la variance, voir par exemple [13], [14].

Pour aller plus loin sur les azéotropes, les méthodes de séparation, ainsi que sur la liste des mélanges azéotropes connus à ce jour, voir [15] et ses références.

Références

- [1] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet : Physique statistique – Hermann 2001
- [2] Hakim Rémi : Introduction à la mécanique statistique, Masson, 1996
- [3] Pottier Noëlle : Physique statistique hors d'équilibre, processus irréversibles linéaires – EDP Sciences, CNRS éd. 2007
- [4] P. W. Atkins : Physical Chemistry – Oxford University Press, 1990
- [5] Faroux Jean-Pierre, Renault Jacques : Thermodynamique, Dunod, Paris, 1997
- [6] Olivier Bonnefoy : Thermodynamique – École nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, version 2.8 du 9 mai 2016
- [7] Atlan Henri : L'organisation biologique et la théorie de l'information – Seuil 2006
- [8] Frédéric Élie : Combustion d'une bougie - site <http://fred.elie.free.fr> , novembre 2005
- [9] Pepin Raynald : Au-delà des apparences, la dimension scientifique de la vie quotidienne – Québec Sciences, éd. Multimondes 2001
- [10] Connolly Sean : Petites expériences scientifiques décoiffantes ! Dunod 2009
- [11] O'Hare Mick : Comment fossiliser son hamster – Seuil, 2008
- [12] Connolly Sean : Petites expériences scientifiques potentiellement catastrophiques – Science&Vie, Dunod, 2013
- [13] Mohamed Jemal : Sur le calcul de la variance – L'actualité chimique, août-septembre 2009, n°333
- [14] Odile Durupthy, Alain Jaubert, André Durupthy, et Jacqueline Estienne : Chimie 2e année MP-MP*/PT-PT* : Cours avec exercices corrigés, Hachette Éducation, coll. « H Prépa », 2004
- [15] Wikipédia : Azéotrope
« <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Azéotrope&oldid=220718435> »
- [16] Wikipédia : Distillation
« <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Distillation&oldid=222923879> »
- [17] Wikipédia : Distillation par balancement de pression
«https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Distillation_par_balancement_de_pression&oldid=218009735 »
- [18] Robert Clément, Anne Jonquières, Pierre Lochon : État de l'art sur la pervaporation et la perméation de vapeur – ADEME, 1999, marché n°99-74-101