



ECOLE  
POLYTECHNIQUE  
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

---

# Chimie Physique et Applications industrielles CHIM-H-200

---

*Auteur :*  
Nicolas ENGLEBERT

*Professeurs :*  
Pierre COLINET  
Benoît HAUT

Année 2014 - 2015

# Appel à contribution

## Synthèse Open Source



Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Pierre COLINET et Benoît HAUT à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de l'améliorer surtout que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

<https://github.com/nenglebert/Syntheses>

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer  $\text{\LaTeX}$ , mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen.

Le lien donné ci-dessus contient aussi un README contenant de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

## Licence Creative Commons

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte- tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

**Merci !**

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Chimie Physique</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Chimie Physique</b>	<b>2</b>
1.1	Rappels de thermodynamique . . . . .	2
1.2	Formule fondamentale de Clausius . . . . .	5
1.2.1	Application . . . . .	5
1.2.2	Maximisation de l'entropie . . . . .	5
1.2.3	Autres potentiels thermodynamiques (systèmes fermés) . . . . .	6
1.3	Phases . . . . .	6
1.3.1	Systèmes ouverts (corps purs) . . . . .	6
1.3.2	Équilibre chimique . . . . .	7
1.3.3	Équilibre entre phases pures . . . . .	7
1.3.4	Equation d'état de Van der Waals . . . . .	10
1.3.5	Tension superficielle . . . . .	11
1.4	Systèmes à plusieurs constituants . . . . .	13
1.4.1	Théorèmes d'Euler . . . . .	13
1.4.2	Application du théorème . . . . .	14
1.4.3	Conditions d'équilibre physico-chimique . . . . .	14
1.5	Propriétés des potentiels chimiques . . . . .	14
1.5.1	Variation avec la pression . . . . .	15
1.5.2	Variation avec la température . . . . .	15
1.5.3	Variation avec la composition . . . . .	15
1.6	Équilibre chimique . . . . .	16
1.6.1	Variation de l'affinité avec $T$ et $p$ . . . . .	17
1.6.2	Tension de vapeur des mélanges . . . . .	18
1.7	Propriétés colligatives . . . . .	19
1.7.1	Loi ébullioscopique . . . . .	19
1.7.2	Loi cryoscopique : abaissement de $T_{fusion}$ . . . . .	20
1.7.3	Pression osmotique . . . . .	20
1.8	Équilibres solution - cristaux et miscibilité partielle . . . . .	21
1.8.1	Courbe de cristallisation . . . . .	21



Première partie

**Chimie Physique**

# Chapitre 1

## Chimie Physique

### Chimie Physique ?

La *chimie physique* est avant tout de la thermodynamique, aussi souvent appelée *thermodynamique chimique*. La définition de cette matière serait :

CHIMIE PHYSIQUE : *cadre conceptuel (et formalisme mathématique) général pour l'étude des transformation de la matière, qu'elles soient chimiques (réactions) ou physiques (changement de phase).*

### 1.1 Rappels de thermodynamique

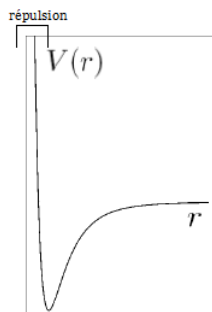


FIGURE 1.1 – Potentiel d'interaction entre deux molécules en fonction de la distance

La *thermodynamique* est l'étude de variables macroscopiques "collectives" et des relations existant entre elles. S'il fallait calculer le mouvement de chaque particules en utilisant la deuxième loi de Newton, on aurait

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{1}{m} \sum_{j \neq i} V'(r_{ij}) \cdot \vec{e}_{ij} \quad (1.1)$$

La partie  $V'(r_{ij}) \cdot \vec{e}_{ij}$  n'est qu'une autre notation de la force ( $f = -\frac{dV}{dt}$ ) et  $\vec{e}_{ij}$  un vecteur unitaire (la somme représente les forces de toutes les autres particules). Ce calcul n'est pas réalisable pour un grand ( $10^6$ ) nombre de particules, d'où l'intérêt de la thermodynamique.

Le creux de marqué en FIGURE 1.1 montre une distance favorable car il présente le potentiel le plus bas (négatif). C'est favorable car il faudrait appliquer une force pour les "séparer". A partir d'une certaine distance,  $V(r)$  devient constant ( $V' = 0$ ) : une particule n'interagit plus avec les autres (plus d'attraction).

Pour faire le tri, seules certaines variables (moyennes/macroscopiques) seront utilisées. Parmi celles-ci, deux types :

1. **Extensives**  $V, n, S, U, \dots$  (augmentent avec la taille)
2. **Intensives**  $p, T, s = S/n..$  (indépendantes de la taille)<sup>1</sup>

---

1. On peut obtenir une variable intensive en divisant deux variables extensives

On utilisera également des *équations d'état*, par exemple la Loi des gaz parfaits :

$$pV = nRT = Nk_B T \quad (1.2)$$

où  $R = k_B N_A = 1,38 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 8,3 \frac{J}{\text{mol K}}$

Rappelons que cette première loi avait été obtenue expérimentalement et "vérifiée" une première fois par la théorie cinétique, donnant la "*température cinétique*"<sup>2</sup> :

$$pV = Nm \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \Rightarrow \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m v^2 \quad (1.3)$$

Il est également possible d'exprimer la loi des gaz parfaits en fonction de la masse volumique  $\rho$  :

$$\rho = \frac{nM}{V} = \frac{p}{R^* V} \quad \text{où } R^* = \frac{R}{M} \quad (1.4)$$

Plusieurs généralisations (hors du cas "parfait") sont possibles, comme l'équation du viriel ( $p/R^* p : \rho + B(T)\rho^2 + \dots$  (développement en série)) ou l'équation de Van Der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1.5)$$

La correction sur la pression est due aux interactions entre particules alors que celle apportée au volume (diminution) est causée par la place prise par les particules.

On observe sur le Diagramme de Van der Waals ci-contre une sorte de pincement traduisant un phénomène contre-intuitif : pour certaines augmentation du volume, il y a augmentation de la pression.

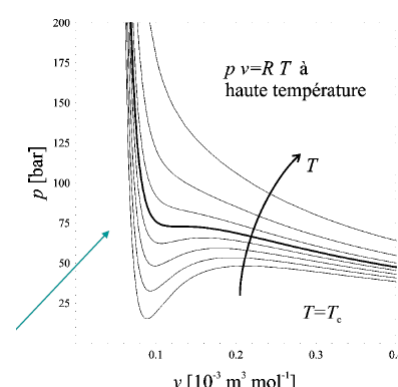


FIGURE 1.2 – Diagramme de Van der Waals

Une autre variable d'état est l'**énergie thermique**  $U$ . Celle-ci est répartie entre les différents degrés de liberté (translation, rotation et vibration). La chaleur  $Q$  est l'énergie transférée **au** système et le travail  $W$  le travail fourni **sur** le système.

Le **Premier principe**, traduit que *l'énergie totale est conservée ou l'énergie n'est ni créée ni détruite ou l'énergie d'un système isolé est constante ou ...*. De façon plus générale (forme différentielle) :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.6)$$

Attention aux conventions de signes et au type de système (isolé, ouvert<sup>3</sup> ou fermé).

Attention,  $d \neq \delta$ , car si  $d$  est une différentielle ce n'est pas le cas de  $\delta$  car  $Q$  et  $W$  ne sont pas des fonctions d'état ( $\delta$  représente une quantité).

N'oublions pas le travail :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} = p S dx = -p dV \quad (1.7)$$

Le signe négatif est présent car une diminution du volume augmente la pression : par convention il faut un travail positif, d'où le signe négatif.

Les **capacités calorifiques** peuvent également jouer. Par définition de celle-ci :  $C = \frac{\delta Q}{dT}$ . Deux cas particuliers sont intéressants (on essaye de changer le  $\delta Q$  par une fonction d'état) :

2. Comme la loi des gaz parfaits, valable que pour les basses pressions et hautes températures
3. Il faudra dans ce cas ajouter  $\Delta U_{matière}$ !

### A volume constant

$$dV = 0 \rightarrow \delta W = 0 \rightarrow \delta Q = dU \Rightarrow$$

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \quad (1.8)$$

### A pression constante

En partant de la définition de l'enthalpie :  $H \equiv U + pV$

$$dH = dU + p dV + \underbrace{V dp}_0 \rightarrow dH = dU - \underbrace{dW}_{dU - \delta Q} = \delta Q \Rightarrow$$

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{dH}{dT} \right)_V \quad (1.9)$$

Une rumeur dit qu'il faut connaître les bilans (travail, entropie, ...) des quatre transformations élémentaires. Pour rappel :

1. Isobare (pression constante)
2. Isochore (volume constant)
3. Isotherme (température constante)
4. Adiabatique (pas d'échange de chaleur)

L'étude du **cycle de Carnot** (cycle réversible) permet de mettre en évidence une relation particulière :

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_B}{T_B} = 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1.10)$$

Voyant ce résultat remarquable, *Clausius* a postulé l'existence d'une fonction d'état<sup>4</sup> valant  $\frac{\delta Q}{T}$ . Il s'agit de l'entropie :

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} \quad (1.11)$$

SECOND PRINCIPE : *L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter ou rester constante.*

Néanmoins, avec l'expérience on remarque que certaines transformations spontanées (thermalisation, détente irréversible d'un gaz, ...) ont toujours un  $\Delta S > 0$ . Or, pour un système isolé  $\delta Q = 0$  : il doit exister une *source interne* d'entropie :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + d_i S \quad \text{avec } d_i S \geq 0 \quad \begin{cases} d_i S > 0 \text{ (processus irréversible)} \\ d_i S = 0 \text{ (processus réversible)} \end{cases} \quad (1.12)$$

Dès lors, on peut définir l'*inégalité de Clausius* :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.13)$$

**Un état d'équilibre d'un système isolé est un état d'entropie maximale.**

---

4. L'intégrale ne dépend pas du chemin suivi (ne dépend que de l'état dans lequel on se trouve). On dit que  $T$  est un facteur intégrant de  $\delta Q$ .



## 1.2 Formule fondamentale de Clausius

Pour une transformation **réversible** (système fermé), on connaît les deux premiers principes :  

$$\begin{cases} dU = \delta Q - p dV \\ dS = \frac{\delta Q}{T} \end{cases}$$
. En égalant les deux  $\delta Q$  pour n'avoir que des fonctions d'état, on obtient la *formule de Clausius* :

$$T dS = dU + p dV \quad (1.14)$$

On peut ré-écrire cette formule en mettant le  $dS$  en évidence :  $dS = T^{-1} dU + p T^{-1} dV$ .  
 Nous savons que l'entropie est une fonction de  $U$  et  $V$  tel que  $S = S(U, V)$ . Sa dérivée vaut donc :  $dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV$ . Par identification, on remarque que

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \quad (1.15)$$

### 1.2.1 Application

Calculons l'entropie d'un gaz parfait. On sait que  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} =^5 \frac{nR}{V}$ .  
 L'intégration de cette fonction nous donne l'entropie  $S$  et une constante.

$$S = f(U) + nR \ln(V) \quad (1.16)$$

Dérivons cette expression par rapport à  $U$  pour trouver  $f(U)$  comme en *Analyse I* :  $\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \rightarrow \frac{df(U)}{dU} = \frac{1}{T}$ . On trouve alors que  $df(U) = \frac{dU}{T}$ . En multipliant et divisant par  $dT$ , on voit apparaître l'expression de  $C_V$  :  $df(U) = \underbrace{C_V}_{dU/dT} \frac{dT}{T}$ . On intègre et l'on remplace dans (1.16) :

$$S = a + C_V \ln(T) + nR \ln(V) \quad (1.17)$$

Comme  $S$  est extensive, on divise tout par  $n$  pour trouver la **formule de Sackur-Tetrode** (tout en intensive) :

$$\frac{S}{n} = s = s_0 + c_v \ln T + R \ln v \quad \text{où} \quad \begin{cases} s_0 = \frac{a}{n} + R \ln(n) \\ v = V/n \\ c_v = C_V/n \end{cases} \quad (1.18)$$

### 1.2.2 Maximisation de l'entropie

**Système isolé (mais paroi conductrice et fixe/imperméable) formé de deux sous-systèmes 1 et 2**

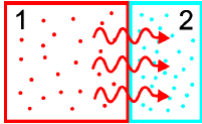


FIGURE 1.3 – Système isolé fixe

On va simplement appliquer la relation de Clausius pour chaque sous-système :

$$T_i dS_i = dU_i + p_i dV_i, \quad i = 1, 2 \quad (1.19)$$

Les parois étant fixe,  $dV_i = 0$ . Comme l'énergie est conservée  $dU = dU_1 + dU_2 = 0$ . Ce qui nous donne :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = dU_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \underbrace{\geq 0}_{\text{second principe}} \quad (1.20)$$

Lorsque  $T_1 = T_2$ , on se trouve à l'**équilibre thermique**.

5. Loi des gaz parfaits

## Système mobile (parois conductrice et mobile) formé de deux sous-systèmes 1 et 2

Le principe est le même, si ce n'est qu'ici le volume n'est pas constant. On peut résumer ça :

$$\begin{cases} dU = dU_1 + dU_2 = 0 \\ dV = dV_1 + dV_2 = 0 \end{cases} \quad \text{On a donc :}$$

$$dS = dU_1 \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \geq 0 \quad (1.21)$$

Lorsque  $p_1 = p_2$ , on se trouve à l'équilibre mécanique.

### 1.2.3 Autres potentiels thermodynamiques (systèmes fermés)

L'énergie libre de Gibbs est définie :

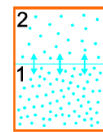
$$G \equiv H - TS = U + pV - TS \leq 0 \Leftrightarrow p, T = cste \quad (1.22)$$

L'énergie libre de Helmholtz :

$$F = U - TS \quad F_{min} \Leftrightarrow T, V = cste \quad (\text{à l'équilibre}) \quad (1.23)$$

## 1.3 Phases

Une phase est une région du système dans laquelle les propriétés sont homogènes (à l'équilibre). Mais attention, dans ce cas on pourrait avoir un système fermé mais constitué de deux sous-systèmes **ouverts** (échange de matière). Dans ce cas  $T_i dS_i \neq dU_i + p_i dV_i$  et il faut généraliser.



### 1.3.1 Systèmes ouverts (corps purs)

Ici nous avons donc une variation du nombre de moles  $n$ , généralisons Gibbs :

$$G(T, p, n) = U + pV - TS \quad (1.24)$$

Rendons  $G$  extensive en la divisant par  $n$ . Cela donne ce que l'on appelle le **potentiel chimique**  $\mu$  :

$$\frac{G}{n} = g(T, p) = \mu(T, p) \quad (1.25)$$

Dérivons encore une fois comme en *Analyse I* :

$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn$ . Pour la dérivée en  $n$ , on utilise :  $G = n \cdot \mu$  et pour le reste on dérivée (1.22). On en tire :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (1.26)$$

Avec le potentiel, Gibbs est maintenant à deux variable =  $G(n, \mu)$ . Sa dérivée vaut donc  $dG = nd\mu + \mu dn$ . Isolons  $d\mu = \frac{dG - \mu dn}{n}$ . A l'aide de (1.25) on peut conclure :

$$d\mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p dT = -sdT + vdp \Rightarrow \begin{cases} \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v \\ \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -s \end{cases} \quad (1.27)$$

FIGURE 1.4  
– Syst. ouvert

## Autres formules fondamentales

Nous connaissons maintenant deux expressions de  $dG$  :

$$dG = d(\underbrace{U + pV}_H - TS) = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (1.28)$$

$$dG = -S dT + V dp + \mu dn \quad (1.29)$$

En égalant les  $dG$  on trouve la **relation de Gibbs** pour un système **ouvert** formé d'un corps pur.

$$T dS = dU + p dV - \mu dn \quad (1.30)$$

En faisant mumuse avec les variables, on peut dire que  $G = n\mu = U + pV - TS \rightarrow \mu = u + pv - Ts$  qui n'est formé que de variables intensives.

L'enthalpie molaire :  $h = \frac{H}{n} = \frac{U + pV}{n} \rightarrow \mu = h - Ts$ .

### 1.3.2 Équilibre chimique

On procède comme pour l'équilibre thermique et mécanique (parois conductrice de chaleur, mobile et perméable ; système isolé composé de 2 sous-systèmes ouverts) :

$$T_i dS_i = dU_i + p_i dV_i - \mu_i dn_i \quad \text{où} \quad \begin{cases} dU = dU_1 + dU_2 = 0 & (\text{système isolé}) \\ dV = dV_1 + dV_2 = 0 & (\text{variation de volume entre les sous-systèmes}) \\ dn = dn_1 + dn_2 = 0 & (\text{pas d'échange de matière}) \end{cases} \quad (1.31)$$

Ce qui nous donne :

$$dS = dU_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) + dn_1 \left( \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) \geq 0 \quad (1.32)$$

Lorsque  $\mu_1 = \mu_2$ , on se trouve à l'**équilibre chimique**.

L'équilibre thermodynamique est donc composé de trois équilibres (vers le potentiel chimique le + bas).

### 1.3.3 Équilibre entre phases pures

A l'équilibre, le potentiel d'une phase vaut celle de l'autre :  $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \rightarrow -s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \Rightarrow$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \quad (1.33)$$

Comme  $\mu_1 = h_1 - Ts_1 = \mu_2 = h_2 - Ts_2$  on trouve la **relation de Clapeyron** :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{h_1 - h_2}{v_1 - v_2} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} \quad (1.34)$$

où  $\Delta h :=$  chaleur latente

### Équilibre liquide-vapeur

Prenons comme hypothèse que la vapeur est un gaz parfait et que  $v_{vap} \gg v_{liq}$  :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{h_{vap} - h_{liq}}{v_{vap} - v_{liq}} \simeq \frac{h_{vap} - h_{liq}}{T v_{vap}} \quad (1.35)$$

Comme  $p.v_{vap} = RT$  (gaz parfait), on trouve la loi de **Clausius-Clapeyron** :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\mathcal{L}}{RT^2 p} \quad (1.36)$$

Ou encore ( $\mathcal{L} = h_{vap} - h_{liq}$ , la chaleur latente de vaporisation (considérée cste sur la gamme de température)) :

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\mathcal{L}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (1.37)$$

## Ébullition ou évaporation ?

On sait qu'à 1 atm l'eau bout à 100 degrés. Mais l'eau n'a pas besoin d'être si chaude pour s'évaporer. Ou est la différence ?

L'ébullition est la croissance de bulles de vapeur pur ayant une pression d'1 atm. Par contre, l'évaporation dans l'air (= mélange) : la vaporisation se fait à  $T_{vap} < 373.15 \text{ K}$  car  $p_v = 1 \text{ atm} - P_{air}$ .

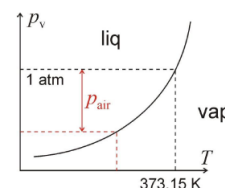


FIGURE 1.5  
Équilibre  
liquide-  
vapeur

On peut ainsi dire que :

La présence d'un gaz inerte (tel que l'air) ne modifie pas les conditions d'équilibre pour l'eau que :

- la pression partielle de l'air ne soit pas trop élevée
- la pression à considérer est la pression partielle  $p_v$

Ainsi, si on venait à souffler sur un liquide celui-ci s'évaporerait plus rapidement (car augmente la pression et diminue ainsi la température de changement de phase)

## Règles des phases de Gibbs

Rapide rappel du cours de *Chimie générale*. Celle-ci s'énonce<sup>6</sup> :

$$w = 2 + c - \phi - r \quad \text{où} \quad \begin{cases} w = \text{variance} = \text{nbre de degrés de liberté} \\ c = \text{nombre de constituants} \\ \phi = \text{nombre de phases} \\ r = \text{nombre d'équilibres chimiques} \end{cases} \quad (1.38)$$

Pour un corps pur,  $c = 1, r = 0$  :  $w = 3 - \phi$ . Selon la valeur de  $\phi(1, 2, 3)$  le système sera dit *bivariant*, *monovariant* (droite) ou *invariant* (point triple).

Trois phases en équilibre n'ont donc pas de degré de liberté et si deux phases sont en équilibre, on a toujours une contrainte additionnelle.

6.  $w$  est (plus formellement) le nombre de variables intensives indépendantes (= nécessaire pour connaître toutes les autres)

## Diagrammes des phases

### DIOXYDE DE CARBONE

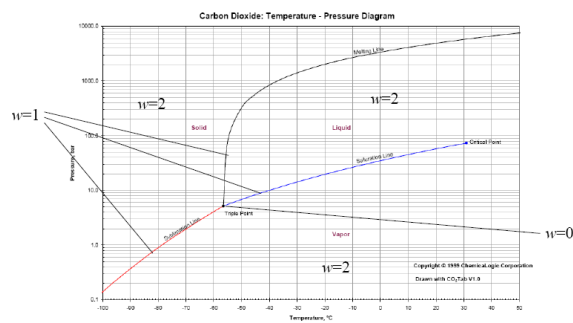


FIGURE 1.6 – Diagramme des phases  $CO_2$

fiant. C'est du au fait qu'à haute pression la glace tente de diminuer son volume et un réseau de type cristal (minimisant le volume) se forme.

Une différence importante par rapport à l'eau est que la pente d'équilibre liquide *solide-liquide* est positive. A température ambiante il n'y a pas de phase liquide : on observe directement la sublimation.

### EAU

Par manque de place je n'inclus pas le diagramme. On remarque cependant qu'à **très** haute pression la pente *solide-liquide* devient positive : la glace se contracte en se solidifiant.

## CARBONE

Le diamant "stable" n'existe qu'à haute pression et température. A température et pression ambiante on peut avoir formation de graphique et de diamant *métastable*.

Métastable désigne une forme de phase qui a un potentiel possible mais qui est supérieur au potentiel d'une autre phase également présente : ce n'est pas le plus "spontané".

Pourquoi alors avons-nous du diamant à  $T$  et  $p$  ambiant alors que  $\mu_{\text{diamant}} > \mu_{\text{graphite}}$  ? Car la transformation est extrêmement lente et qu'il y a une barrière d'énergie : il faut casser les liaisons ce qui est énergivore.

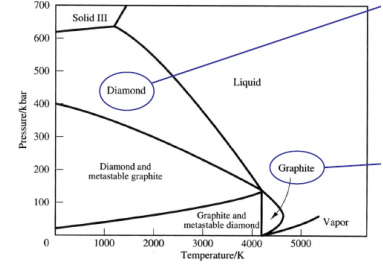


FIGURE 1.7 – Diagramme des phases carbone

### 1.3.4 Equation d'état de Van der Waals

Un gaz réel possède une transition liquide vapeur dont la pression est donnée par une belle équation déjà vue un peu plus haut :

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.39)$$

En étudiant la variation de la pression par rapport au volume à température constante, deux cas sont possible<sup>7</sup> :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \text{ est } \begin{cases} < 0 : \text{stable} \rightarrow 1 \text{ phase} \\ > 0 : \text{instable} \rightarrow 2 \text{ phases} \end{cases} \quad (1.40)$$

Si la dérivée est positive, c'est que l'on se trouve dans le cas spécial où  $P$  augmente avec  $V$  (contre-intuitif) et que deux phases sont présentes. Si ce n'est pas le cas, on observe bien une diminution de la pression avec l'augmentation du volume (effet "normal",  $PV = \text{cste}$  pour un gaz parfait).

Égalons cette dérivée à zéro. On obtient dès lors :

$$RT = 2av^{-3}(v - b)^2 \quad (1.41)$$

En isolant  $RT$  dans l'expression de Van der Waals ci-dessus et en le remplaçant ici, on obtient :

$$p_{sp} = av^{-3}(v - 2b) \quad (1.42)$$

qui est la **courbe "spinodale"**, c'est à dire la courbe qui détermine les états instables<sup>8</sup> qui mène spontanément à la formation de deux phases : liq. et vap. Sous cette courbe, on voit que  $P$  augmente avec  $V$  (cf. plus haut).

Une isotherme est défini par une température constante : deux points sur une isotherme ont donc la même température. Pour une même pression ( $y = \text{cste}$ ) on se trouve à l'équilibre mécanique. L'équilibre chimique correspond à  $\mu_A = \mu_B$ .

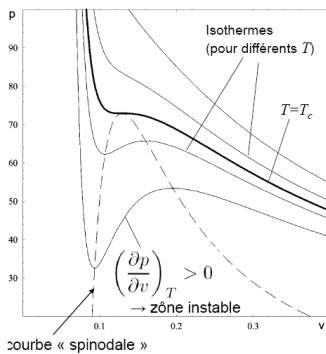


FIGURE 1.9 – Courbe spinodale

7.

8. A l'intérieur de la courbe spinodale : A l'extérieur : stable.

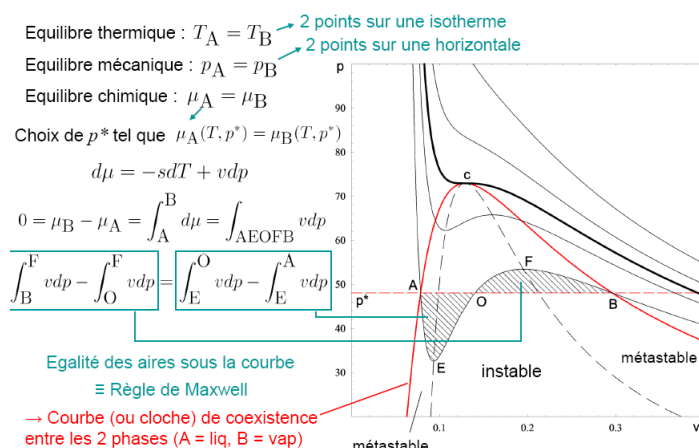


FIGURE 1.10 – Règle de Maxwell

de coexistence entre les deux phases ( $A = \text{liq}$ ,  $B = \text{vap}$ )

On cherche un  $p^*$  tel que  $\mu_A(T, p^*) = \mu_B(T, p^*)$ . Sachant que  $d\mu = -sdT + vdp$  et que le potentiel étant une fonction d'état, on peut choisir le chemin suivi : prenons le chemin  $AEOFB$  pour rester sur la couche à température constante. Comme  $\Delta\mu = 0$  on peut développer l'intégrale sur le chemin et réorganiser les membres pour trouver la **règle de Maxwell**.

$$\int_B^F vdp - \int_O^F vdp = \int_E^O vdp - \int_E^A vdp \quad (1.43)$$

Celle-ci donne la courbe (ou cloche)

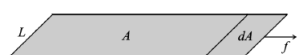
## Stabilité et métastabilité

Un état est *instable* s'il évolue vers un autre état à la suite d'une perturbation aussi petite soit-elle.

Un état est *métastable* s'il est stable pour de petites perturbation<sup>9</sup>, mais évolue vers un autre état à la suite d'une perturbation assez grande (présence d'une barrière surchauffée).

### 1.3.5 Tension superficielle

La tension superficielle est la manifestation des forces moléculaires. Les molécules placées dans le liquide ont un état plus favorable que celles à la surface (1/2 fois moins d'interactions). Comme la surface est moins favorable, l'augmenter nécessite de fournir un travail :



$$dU_{surf} = f dx = \frac{f}{L} dA = \underbrace{\gamma}_{\text{Energie de surface}} dA \quad (1.44)$$

FIGURE 1.11 – où  $\gamma$  est la *tension superficielle*. La "liaison" entre la surface  $A$  et l'agrandissement  $dA$  est séparé par l'*interface*.

Pour un système formé de deux phases 1 et 2 en contact (**Hypoth.** : Température uniforme et transfo. réversible), nous savons grâce à la relation de Clausius<sup>10</sup> :

$$dU = dU_1 + dU_2 + dU_{surf} \quad (1.45)$$

$$= TdS - p_1dV_1 - p_2dV_2 + \gamma dA \quad (1.46)$$

Notons que la forme sphérique se manifeste dans le but d'augmenter les forces de cohésions, en minimisant la surface.

## Loi de Laplace

Prenons l'énergie libre de Helmholtz ( $dF = dU - TdS - SdT$ ) et remplaçons-y l'expression de  $dU$  obtenue ci-dessus. Les  $TdS$  se simplifient pour donner :

$$dF = -SdT - p_1dV_1 - p_2dV_2 + \gamma dA \quad (1.47)$$

9. Stable localement

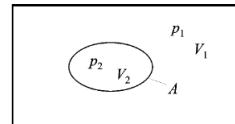
10.  $TdS = dU + pdV$

Si  $T, V_1$  et  $V_2$  sont constant, on peut en tirer :

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V_1, V_2} > 0 \quad (1.48)$$

Imaginons un système composé de deux phases, ou la phase 2 se trouve incluse dans la phase 1. Si  $V$  et  $T$  sont constant, on sait que  $dV_1 + dV_2 = 0$ . Maximisons  $dF$  en l'égalant à zéro :

$$dF = (p_1 - p_2)dV_2 + \gamma dA \quad (1.49)$$



En supposant que la phase 2 reste sphérique :  $V_2 = \frac{4}{3}\pi R^3$ ,  $A = 4\pi R^2$  ce qui implique que  $dV_2 = 4\pi R^2 dR$  et  $dA = 8\pi R dR$ . En remplace, on simplifie les  $4\pi$  et  $dR$  pour finalement avoir la **loi de Laplace pour une sphère** (bulle, goutte, ...) :

FIGURE 1.12 – Phase 1 et 2

$$p_2 - p_1 = 2 \frac{\gamma}{R} \quad (1.50)$$

On avait vu précédemment pourtant que l'équilibre se produisait lorsque  $p_1 = p_2$ , est-ce toujours valable ? Oui, car avant nous avions des surfaces planes ce qui n'est plus le cas ici ! (Si  $R \rightarrow \infty$  on retrouve bien l'équilibre mécanique). La loi de Laplace est donc une généralisation de la condition d'équilibre mécanique. On peut montrer géométriquement que son expression est semblable à :

$$p_2 - p_1 = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.51)$$

## Mouillage

Il s'agit de la tendance d'un liquide à s'étaler ce qui dépend de l'affinité moléculaire du solide avec les molécules du liquide.

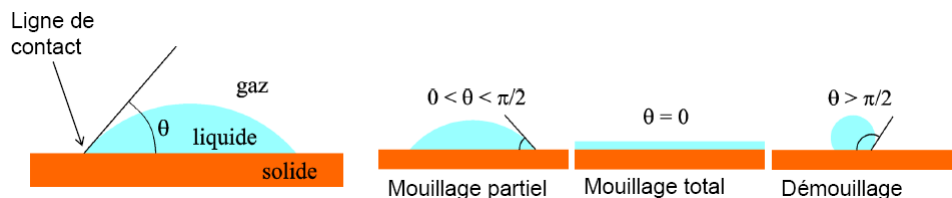


FIGURE 1.13 – Ligne de contact - Type de mouillage

La ligne de contact se situe entre les trois phases alors que c'est l'angle de contact  $\theta$  qui caractérise les interactions moléculaires entre solide, liquide et gaz.

Si on déplace la ligne de contact dans le but d'agrandir la surface du liquide, la tension superficielle  $\gamma_{sl}$  augmente alors que  $\gamma_{sg}$  diminue. L'énergie  $dF$  peut être ainsi écrite<sup>11</sup> :  $dF = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl})dx + \gamma dx \cos \theta = 0$ <sup>12</sup>. En isolant  $\theta$  on trouve la **loi de Young-Dupré** :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (1.52)$$

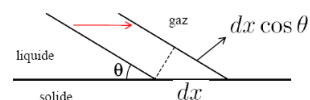


FIGURE 1.14 – Augmentation  $S_{liq}$

11. On peut également obtenir ce résultat par  $\sum F = 0$ , cf. slide.

12.  $dF = 0$  car  $F$  possède un minimum pour  $T$  et  $V = cste$



## Montée capillaire

L'énergie potentielle ( $mgh$ ) d'une colonne de liquide (rayon  $r$ ) vaut :

$$\int dm(z).g.z = \int_0^h (\rho\pi r^2.dz).g.z = \frac{\rho g\pi r^2 h^2}{2} \quad (1.53)$$

En suivant le même raisonnement que la page ci-dessus on trouve que l'énergie de surface due aux interactions avec la paroi vaut :  $2\pi r h(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + Cste$ .

$F = U + T.S$  où  $U$  peut être vu comme l'énergie de surface et l'énergie potentielle et  $T * S$  comme étant constante. Dès lors :

$$F = 2\pi r h(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + \frac{\rho g\pi r^2 h^2}{2} + Cste \quad (1.54)$$

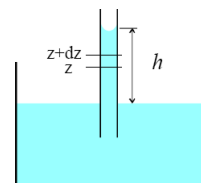


FIGURE 1.15  
– Montée  
capillaire

En minimisant  $F$  par rapport à  $H$  :  $dF/dh = 2\pi r h(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + \rho g\pi r^2 h = 0$ . En isolant  $h$  on retrouve la **loi (de Jurin) de la montée capillaire** :

$$h = \frac{2(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})}{\rho g r} = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (1.55)$$

L'interprétation physique est simple : la montée est défavorisée par la masse, la gravité et son rayon interne.

## 1.4 Systèmes à plusieurs constituants

### 1.4.1 Théorèmes d'Euler

Tentons de généraliser les relations vues au cas de  $c > 1$  constituants. Démontrons d'abord deux théorèmes d'Euler qui seront utiles. Soit une fonction **extensive** quelconque :  $Y(T, p, n_1, \dots, n_c)$ . Par def de la variable extensive :

$$Y(T, p, kn_1, \dots, kn_c) = kY(T, p, n_1, \dots, n_c) \quad \forall k \quad (1.56)$$

On remarque que l'on peut retrouver  $Y$  grâce à la relation suivante en effectuant les dérivées de part et d'autre :

$$Y = \sum_{\gamma=1}^{\gamma=c} \frac{\partial Y}{\partial (kn_{\gamma})} \frac{\partial (kn_{\gamma})}{\partial k} \quad (1.57)$$

Le **théorème d'Euler pour les fonctions extensives** s'énonce dès lors :

$$Y = \sum_{\gamma=1}^{\gamma=c} n_{\gamma} y_{\gamma} \quad (1.58)$$

où  $y_{\gamma} = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_{\gamma}} \right)_{T, p, n'_{\gamma}}$ . Pour une grandeur extensive :  $y(T, p, kn_1, \dots, kn_c) = y(T, p, n_1, \dots, n_c)$

on aura le **théorème d'Euler pour les fonctions intensives** :

$$\sum_{\gamma=1}^{\gamma=c} n_{\gamma} \left( \frac{\partial y}{\partial n_{\gamma}} \right)_{T, p, n'_{\gamma}} = 0 \quad (1.59)$$

### 1.4.2 Application du théorème

Si  $Y = G$ , on peut généraliser l'énergie libre de Gibbs :  $G = \sum n_\gamma \mu_\gamma$  où  $\mu_\gamma = \partial G / \partial n_\gamma$ . On peut également généraliser  $V, H$  et  $C_p$  :

$$V = \sum_{\gamma=1}^{\gamma=c} n_\gamma v_\gamma \quad H = \sum_{\gamma=1}^{\gamma=c} n_\gamma h_\gamma \quad C_p = \sum_{\gamma=1}^{\gamma=c} n_\gamma C_{p,\gamma} \quad (1.60)$$

Effectuons la différentielle totale de  $G(T, p, n_1, \dots, n_c)$  :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_\gamma} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_\gamma} dp + \sum_\gamma \left( \frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \right)_{T, p, n'_\gamma} dn_\gamma \quad (1.61)$$

On sait que si  $dn_\gamma = 0 \rightarrow dG = -SdT + Vdp$ . Comme nous volons généraliser, on considère  $dn_\gamma \neq 0$ . En connaissant la valeur des dérivées de (1.26)<sup>13</sup> on peut généraliser :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_\gamma dn_\gamma \quad (1.62)$$

On peut généraliser d'avantage en considérant un système formé de plusieurs phases  $G = \sum_\alpha G^\alpha(T, p, n_1^\alpha, \dots, n_c^\alpha)$  où  $\mu_\gamma^\alpha$  est le potentiel chimique de  $\gamma$  dans la phase  $\alpha$ . Cela donne :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_\alpha \sum_\gamma \mu_\gamma^\alpha dn_\gamma^\alpha \quad (1.63)$$

### 1.4.3 Conditions d'équilibre physico-chimique

On sait bien qu'à  $P$  et  $T = \text{cste}$  on obtient un minimum d'énergie libre de Gibbs. S'ils sont bien constant, l'expression ci-dessus devient :

$$(dG)_{T, p} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_\gamma \mu_\gamma dn_\gamma = 0 \quad (1.64)$$

Ce qui est la **condition générale d'équilibre physico-chimique**. Cette condition s'applique aussi bien aux équilibres des réactions chimiques qu'aux équilibres entre phases.

Dans les slides, on donne comme exemple un mélange de deux liquides miscibles en équilibre avec la vapeur. On en arrive à une généralisation de la condition d'équilibre entre phases d'un corps pur :  $\mu_A^1 = \mu_A^2$  et  $\mu_B^1 = \mu_B^2$ .

## 1.5 Propriétés des potentiels chimiques

Cherchons à établir une relation donnant un lien entre les potentiels chimiques. On a :  $dG = -SdT + Vdp + \sum_\gamma dn_\gamma$  et  $G = \sum_\gamma \mu_\gamma n_\gamma \Rightarrow dG = \sum_\gamma n_\gamma d\mu_\gamma + \sum_\gamma \mu_\gamma dn_\gamma$ . En égalisant les deux expressions, on retrouve ce lien connu sous le nom de **relation de Gibbs-Duhem** :

$$SdT - Vdp + \sum_\gamma n_\gamma d\mu_\gamma = 0 \quad (1.65)$$

On retrouve les relations précédentes :

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_\gamma} \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_\gamma} \quad \mu_\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \right)_{T, p, n'_\gamma} \quad (1.66)$$

---

13.  $G(T, p, n) = U + pV - TS + n.\mu$

En formant les dérivées croisées (règle de Maxwell) on trouve la généralisation des résultats obtenus pour les corps purs :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial T} \right) = -s_\gamma \\ \left( \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial p} \right) = v_\gamma \end{array} \right. \quad (1.67)$$

### 1.5.1 Variation avec la pression

**A compléter !!**

### 1.5.2 Variation avec la température

**A compléter !!**

Citons néanmoins la relation de Gibbs-Helmholtz (résultat démontré sur le slide, mais je n'étais que physiquement présent à ce moment là) :

$$\left( \frac{\partial \mu_\gamma / T}{\partial T} \right)_{p, n_\gamma} = -\frac{h_\gamma}{T^2} \quad (1.68)$$

Cette relation est plus pratique à utiliser que  $\left( \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial T} \right)_{p, n_\gamma} = -s_\gamma$ , les entropies étant difficilement mesurables.

### 1.5.3 Variation avec la composition

#### Systèmes idéaux

Il faut avant tout procéder à une classification en définissant le titre molaire, soit  $x_\gamma = \frac{n_\gamma}{n}$  avec  $n = \sum_\gamma n_\gamma$ , le nombre de mole total. Un **système idéal** est, par *définition* un système où tous les potentiels chimiques ont la forme :

$$\mu_\gamma = \underbrace{\zeta_\gamma(T, p)}_1 + \underbrace{RT \ln(x_\gamma)}_2 \quad \text{où :} \quad (1.69)$$

1. *Partie propre* : ne dépend de la substance et de l'état considéré<sup>14</sup>
2. *Potentiel chimique du mélange* : dépend de la composition

*Démonstration.*

Nous savons que

$$\left( \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial p} \right) = v_\gamma = v_\gamma \quad (1.70)$$

Or, nous savons également :

$$v_\gamma = \frac{RT}{p} \quad (1.71)$$

Il en résulte que :

$$\int \frac{d\mu}{dp} = \int \frac{RT}{p} = RT \ln(x_\gamma) + cste \quad (1.72)$$

La constante étant une fonction de  $P$  et  $T$ , il en résulte le résultat attendu :

$$\mu_\gamma = \zeta(T, p) + RT \ln(x_\gamma) \quad (1.73)$$

□

---

14. C'est noté l'inverse dans les slides, mais il a pourtant dit ceci..

Les *mélanges de gaz parfait* sont des systèmes idéaux :  $\mu_\gamma = \eta_\gamma(T) + RT \ln(p_\gamma)$ .

En effet, comme  $p_\gamma = x_\gamma p$  on a  $\mu_\gamma = \overbrace{\eta_\gamma(T) + RT \ln(p)}^{\zeta_\gamma(T,p)} + RT \ln(x_\gamma)$ .

Les *solutions suffisamment diluées* vérifient expérimentalement cette loi. Soit  $\gamma = 1$  un solvant et  $\gamma = 2, \dots, c$  solutés. La solution sera suffisamment diluée si  $x_1 \approx 1$  ce qui implique que  $x_{\gamma>1} \ll 1$ .

## Système non-idéaux

Par définition, on écrit :

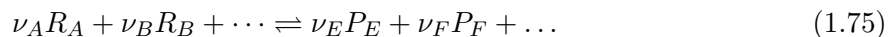
$$\mu_\gamma = \zeta_\gamma(T, p) + RT \ln(a_\gamma) \quad (1.74)$$

où, par définition, le *coefficient d'activité* vaut :  $f_\gamma = \frac{a_\gamma}{x_\gamma}$  où  $a_\gamma$  est l'**activité**.

Pour que  $\zeta$  soit toujours défini, on choisira un système formé des même constituants mais placé dans les condition tel qu'il se comporte comme idéal :  $\mu_\gamma^* = \zeta(T, p) + RT \ln(x_\gamma)$  définissant ainsi tous les  $\zeta$ .

## 1.6 Équilibre chimique

Prenons une réaction chimique quelconque :



Pour  $T, p$  fixé, on évolue vers le minimum de  $G(T, p, n_1, \dots, n_c)$  avec  $n_\gamma = n_\gamma^0 + \nu_\gamma \xi$  ou  $n_\gamma^0$  est le nombre initial de moles de  $\gamma$  qui définit le degré d'avancement  $\xi$  de la réaction et ses coefficients stœchiométriques  $\nu_\gamma$  :

- $\nu_\gamma > 0$  pour les produits
- $\nu_\gamma < 0$  pour les réactifs

Dérivons  $G$  par rapport à  $\xi$  et multiplions et divisons par  $\partial n_\gamma$  :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} \cdot \frac{\partial n_\gamma}{\partial n_\gamma} = \sum_\gamma \left( \frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \right) \cdot \frac{\partial n_\gamma}{\partial \xi} = -A(T, p, \xi) \quad (1.76)$$

En dérivant l'expression de  $n_\gamma$ <sup>15</sup> par rapport à  $\xi$ , que la dérivée de  $G$  par rapport à  $n_\gamma$  donne  $\mu_\gamma$  on trouve l'**affinité de la réaction chimique considérée** :

$$A = - \sum_\gamma \nu_\gamma \mu_\gamma \quad (1.77)$$

- $A > 0$  : conversion réactifs  $\rightarrow$  produits
- $A < 0$  : conversion produits  $\rightarrow$  réactifs
- $A = 0$  : équilibre

En multipliant cette fois-ci  $\frac{dG}{d\xi}$  par  $\frac{d\xi}{dt}$  on trouve :

$$-A(\xi) \frac{d\xi}{dt} \leq 0 \quad (1.78)$$

---

15.  $\nu_\gamma$  est le rapport du  $\Delta$  nombre de moles sur le degré d'avancement

Cela implique que la vitesse de réaction  $d\xi/dt$  a le même signe que  $A$ . Pour un système non idéal, on remplace l'expression de  $\mu_\gamma$  générale dans l'expression obtenue :

$$A = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \zeta_{\gamma}(T, p) - RT \sum_{\gamma} v_{\gamma} \ln(a_{\gamma}) \quad (1.79)$$

$$= \underbrace{- \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \zeta_{\gamma}(T, p)}_1 - \underbrace{RT \ln \left( \Pi_{\gamma}(a_{\gamma}^{\nu_{\gamma}}) \right)}_2 \quad (1.80)$$

où 1 est l'affinité propre et 2 l'affinité de mélange. On retrouve la définition du **quotient réactionnel** exprimé au moyen des activités :

$$Q = \Pi_{\gamma} \left( a_{\gamma}^{\nu_{\gamma}} \right) \quad (1.81)$$

Par définition de la constane d'équilibre :

$$K(T, p) = \exp \left[ \frac{A'(T, P)}{RT} \right] = \exp \left[ \frac{- \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \zeta_{\gamma}(T, p)}{RT} \right] \quad (1.82)$$

En isolant  $A$ , on peut déduire qu'il y aura équilibre ( $A = 0$ ) si  $Q = K$  :

$$A = RT \ln \left[ \frac{K(T, p)}{Q} \right] \quad (1.83)$$

Deux cas particuliers (système idéaux et gaz parfaits) sont détaillés dans un slide.

### 1.6.1 Variation de l'affinité avec $T$ et $p$

#### Variation avec $T$

Sachant que  $A = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}$  en effectuant la dérivée de  $A/T$  par  $T$  :

$$\left( \frac{\partial A/T}{\partial T} \right)_{p, n_{\gamma}} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \left( \frac{\partial \mu_{\gamma}/T}{\partial T} \right) \quad (1.84)$$

Par la relation de Gibbs Helmholtz on trouve<sup>16</sup> :

$$\left( \frac{\partial A/T}{\partial T} \right)_{p, n_{\gamma}} = - \frac{r_{Tp}}{T^2} \quad \text{où} \quad r_{Tp} = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} h_{\gamma} \quad (1.85)$$

#### Variation avec $p$

Le raisonnement est semblable :

$$\left( \frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T, n_{\gamma}} = - \sum_{\gamma} \left( \frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial p} \right)_{T, n_{\gamma}} = - \Delta T p \quad \text{où} \quad \Delta T p = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} v_{\gamma} \quad (1.86)$$

Petite info  $\left( \frac{\partial r_{Tp}}{\partial p} \right)_{T, n_{\gamma}} \approx 0$  pour (et **seulement**) les gaz parfaits.

Ces relations importantes permettent de calculer les affinités par intégration en fonction de  $T$  et  $P$  à partir de leur valeur standard  $A^0$ .

Ces même relations peuvent être obtenues avec  $A'$ .

---

16. Voir slide pour les *Relation de Kirchhoff*

### 1.6.2 Tension de vapeur des mélanges

Rappelons la condition d'équilibre chimique généralisée :

$$\sum_{\alpha, \gamma} \mu_{\gamma}^{\alpha} dn_{\gamma}^{\alpha} = 0 \quad (1.87)$$

Comme  $dn'_{\gamma} + dn''_{\gamma} = 0 \rightarrow \sum_{\gamma} dn'_{\gamma}(\mu'_{\gamma} - \mu''_{\gamma}) = 0 \rightarrow \mu'_{\gamma} = \mu''_{\gamma} \forall \gamma$  qui n'est rien d'autre que la traduction du fait qu'à l'équilibre, les potentiels des mêmes phases doivent être identiques.

Ceci est de la révision de ce qui a été obtenu en BA1 au cours de *Chimie-Générale*. Les démonstrations sont dans les slides et ne sont pas reprises ici.

#### Solution parfaites ( $\equiv$ idéales $\forall$ composition)

Dans l'hypothèse du mélange de gaz parfait, la pression partielle est proportionnelle au titre molaire (en phase liquide!) :

$$p_{\gamma} = k_{\gamma} x_{\gamma} \quad (1.88)$$

Dans le cas des corps pur, on retrouve la **loi de Raoult** (solutions parfaites) :

$$p_{\gamma} = p_{\gamma}^0 x_{\gamma} \quad (1.89)$$

Pour les systèmes binaires :

$$p = p_1^0 \underbrace{(1 - x_2)}_{x_1} + p_2^0 x_2 \quad (1.90)$$

On observe donc une variation linéaire entre les tensions de vapeurs des corps purs.

#### Solutions suffisamment diluées (donc idéales)

Pour le solvant ( $\gamma = 1$ ), on trouve la loi de Raoult énoncée ci-dessus. Pour le(s) soluté(s) ( $\gamma > 1$ ) on utilisera la **loi de Henry** :

$$p_s = k_s(T) x_s \quad (1.91)$$

#### Solution binaire parfaite

Le courbe d'ébullition :

$$p = p_2^0 x_2' + p_1^0 (1 - x_2') \quad (1.92)$$

La courbe de rosée :

$$x_2'' = \frac{p_2^0 (p - p_1^0)}{p(p_2^0 - p_1^0)} \quad (1.93)$$

#### Règle des segments inverses

Cette règle est tout à fait générale et s'applique également aux autres diagrammes des phases binaires.

$$\frac{n''}{n'} = \frac{x_2' - x_2}{x_2 - x_2''} \quad (1.94)$$

#### Azétropes

Rien de nouveau par rapport au cours de *Chimie Générale*.

## 1.7 Propriétés colligatives

Une propriété colligative d'une solution chimique est une propriété qui dépend uniquement du nombre et non de la nature des particules de solutés dans la solution. Leur existence est conséquence de la dilution du soluté par le solvant <sup>17</sup>.

### 1.7.1 Loi ébullioscopique

La loi de Raoult ( $p_1 = P_1^0 x_1$ ) nous montre que la tension de vapeur augmente par ajout d'un soluté <sup>18</sup>.

Cela cause une augmentation de la température d'ébullition (ou de vaporisation). Comment calculer cette élévation par ajout d'une quantité de soluté ? Considérons l'équilibre entre une solution liquide (') et la phase vapeur (") du solvant pur :

$$\mu'(T, p, x'_1) = \mu''(T, p) \quad (1.95)$$

Généralisons cette égalité par le potentiel généralisé à gauche, et le potentiel d'un gaz parfait à droite :

$$\mu_1^0(T, p) + RT \ln(a_1)(T, p, x'_1) = \eta_1(T) + RT \ln(p) \quad (1) \quad (1.96)$$

Si le solvant est pur, on peut négliger l'activité pour avoir :

$$\mu_1^0(T_0, p) = \eta_1(T_0) + RT_0 \ln(p) \quad (2) \quad (1.97)$$

Considérons à présent le développement en série tronqué au premier ordre suivant :

$$\frac{\mu_1^0(T, p)}{T} \approx \frac{\mu_1^0(T_0, p)}{T_0} + (T - T_0) \left[ \frac{\partial \mu_1^0/T}{\partial T} \right]_{T=T_0} \quad (1.98)$$

Le relation de Gibbs-Helmholtz nous donne le dernier terme :

$$\frac{\mu_1^0(T, p)}{T} \approx \frac{\mu_1^0(T_0, p)}{T_0} - \frac{h'_1}{T_0^2} (T - T_0) \quad (1.99)$$

En effectuant (1)/T - (2)/T<sub>0</sub> et en utilisant le développement tronqué au premier ordre, on obtient la relation :

$$-\frac{h'_1}{T_0^2} (T - T_0) + R \ln(a_1) = -\frac{h''_1}{T_0^2} (T - T_0) \quad (1.100)$$

En définissant la chaleur latente  $\mathcal{L}_v = h''_1 - h'_1$ , après avoir mis  $(T - T_0)$  en évidence on trouve :

$$T - T_0 = -\frac{RT_0^2}{\mathcal{L}_v} \ln(a_1)(T, p, x'_1) \quad (1.101)$$

Nous allons ici faire un gros cheat. Voici la démonstration de ce gros cheat :

*Démonstration.* On sait que  $x'_1 = 1 - \sum_s x'_s$ . Soit l'approximation du premier ordre :

$$\ln(1 + x) = 0 + x + \mathcal{O}(x^2)$$

Dans notre cas  $a_1 \approx x_1$ , nous avons donc :

$$\ln(a_1) \approx \ln(x_1) = \ln(1 - \sum_s x'_s) \approx -\sum_s x_s$$

□

<sup>17</sup>. Source : wikipedia

<sup>18</sup>. Si le titre de soluté augmente,  $x_1$  diminue entraînant une diminution de  $p_1$ .

L'expression (1.101) devient dès lors :

$$T - T_0 \approx \frac{RT_0^2}{\mathcal{L}_v} \sum_s x_s = \theta_{eb} \overline{m}_{soluté} \quad (1.102)$$

où l'on a :

$$\begin{cases} \sum_s x_s = \frac{\sum_s n_s}{n_1} \approx \frac{\sum_s n_s}{n_1} \\ \overline{m}_{soluté} = \frac{\sum_s n_s}{m_1} \\ \theta_{eb} = \frac{RT_0^2 M_1}{\mathcal{L}} = \frac{RT_0^2}{\mathcal{L}^*} \end{cases} \quad (1.103)$$

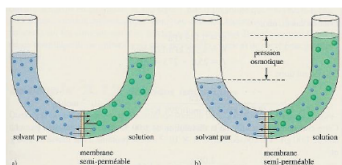
où  $\mathcal{L}^*$  est exprimée en  $J.kg^{-1}$ .

### 1.7.2 Loi cryoscopique : abaissement de $T_{fusion}$

En suivant un raisonnement similaire au précédent (cf. slide pour plus de croustillants détails), on trouve la loi cryoscopique :

$$T - T_0 \approx -\frac{RT_0^2}{\mathcal{L}_f} \sum_s x_s = -\theta_{cr} \overline{m}_{soluté} \quad (1.104)$$

### 1.7.3 Pression osmotique



Il s'agit d'une autre application des potentiels chimiques, ici pour une solution (") et un solvant pur (') séparés par une membrane perméable au solvant, mais pas au(x) soluté(s). Cela va causer une élévation du côté de la solution qui peut être transformé en pression :  $\pi$ .

FIGURE 1.16 – Pression osmotique

$$\mu_1^0(T, p) = \mu_1''(T, p + \pi, x_s) \quad (1.105)$$

Si  $\pi$  est petit, on peut utiliser le développement de Taylor d'ordre 1<sup>19</sup>

$$\mu_1^0(T, p) = \mu_1''(T, p + \pi, x_s) \approx \mu_1''(T, p, x_s) + v_1'' \pi \quad (1.106)$$

En mettant le potentiel sous sa forme générale

$$\mu_1''(T, p, x_s) + v_1'' \pi = \mu_1^0(T, p) + RT \ln(a_1) + v_1'' \pi \quad (1.107)$$

En remplaçant dans la première égalité, les  $\mu_1^0(T, p)$  s'annulent. En isolant  $\pi$  et en utilisant le cheat utilisé un peu plus haut on trouve la **loi de Van't Hoff** :

$$\pi = -\frac{RT}{v_1^0} \ln(a_1) \approx \frac{RT}{v_1^0} \sum_s x_s \approx RT \sum_s C_s \quad (1.108)$$

---

19. La dérivée de  $\mu$  par rapport à  $p$  est  $v$



## 1.8 Équilibres solution - cristaux et miscibilité partielle

### 1.8.1 Courbe de cristallisation

Tentons de généraliser le calcul de l'équilibre entre une solution et un solide formé de solvant pur<sup>20</sup> :

$$\mu_1^{0,liq}(T, p) + RT \ln(a_1)(T, p, x_1) = \mu_1^{0,sol}(T, p) \quad (1.109)$$

A la place d'approximer en considérant  $T_0$  proche de  $T$ , intégrons la relation de Gibbs-Helmholtz de  $T_0$  à  $T$  ce qui donne (ici pour un liquide) :

$$\frac{\mu_1^{0,liq}(T, p)}{T} = \frac{\mu_1^{0,liq}(T_0, p)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_1^{0,liq}}{T^2} dT \quad (1.110)$$

En jouant avec l'expression de  $\mathcal{L}_f$  (cf. slide) on retrouve une généralisation de la loi cryoscopique :

$$R \ln(a_1) = \int_{T_0}^T \frac{\mathcal{L}_f(T)}{T^2} dT \quad (1.111)$$

---

20. Rappel :  $T_0 \equiv \mu_1^{0,liq}(T_0, p) = \mu_1^{0,sol}(T_0, p)$