

Thermodynamique appliquée à la Réaction Chimique

**Agrégation de Sciences Physiques
Option Physique**

2019-2020

Claire COLONNA

claire.colonna@sorbonne-universite.fr

1 Premier Principe de la Thermodynamique appliqué à la Réaction Chimique

1.1 Système thermodynamique

Système thermodynamique : Ensemble de corps délimité dans l'espace par une surface réelle ou virtuelle.

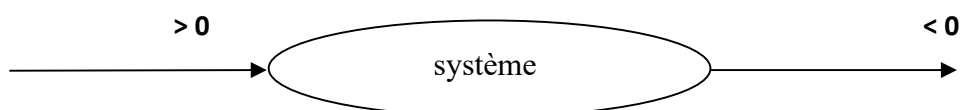
Echanges du système avec le milieu extérieur

Deux types d'échanges possibles :

- Echange de matière
- Echange d'énergie

Convention :

Dans tous les bilans d'échange, on compte positivement ce que reçoit le système et négativement ce qui est fourni par le système au milieu extérieur.



Grandeurs d'état : Toute grandeur macroscopique que l'on peut mesurer sur un système: P, T, V, composition... La connaissance des grandeurs d'état définit l'état du système.

	Composition système homogène
Grandeurs intensives : indépendantes de la quantité de matière du système (P, T, ρ...) ↓ définies sur la globalité du système (ou d'un sous-système). gdeur dont l'uniformité est nécessaire pour atteindre un état d'équilibre thermo	<ul style="list-style-type: none"> Fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n_{tot}}$ avec $\sum_i n_i = n_{tot}$ et $\sum_i x_i = 1$ pour les phases gazeuses : $p_i = x_i p_{tot}$ (pression partielle - loi de Dalton) $p_i V = n_i RT$ et $p_{tot} V = n_{tot} RT$ titre massique: $w_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$ ou, en pourcentage: $w_i \% = \frac{m_i}{m_{tot}} \times 100$ molarité (concentration molaire volumique) $c_i = \frac{n_i}{V}$ en mol / L, très utilisé pour les solutés molalité: $M_i = \frac{n_i}{m_{tot}}$ en mol / kg, indépendant de T.

	<ul style="list-style-type: none"> taux de dissociation du réactif i : $\alpha_i = \frac{\text{nombre - mol - } A_i \text{ ayant - réagi}}{\text{nombre - mol - } A_i \text{ - initial}}$ sans unité
Grandeurs extensives : dépendent de la quantité de matière du système étudié (V, m, n, \dots) ↓ définies en un point du système.	<ul style="list-style-type: none"> du composant i: $n_i, n_{tot} = \sum_i n_i$ nombre de mo composant i: $m_i, m_{tot} = \sum_i m_i$ masse du réaction : $\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$ et $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ avancement de avec $\nu_i > 0$ pour produits de la réaction avec $\nu_i < 0$ pour les réactifs de la réaction

Système :

- ouvert** : système thermodynamique qui peut échanger de la matière et de l'énergie avec l'extérieur
- fermé** : système thermodynamique qui n'échange pas de matière avec l'extérieur, mais il peut y avoir un échange d'énergie
- isolé** : n'échange rien avec l'extérieur : ni matière, ni énergie.

Notion de phase:

- Un système dans lequel les différentes grandeurs intensives varient de façon continue constitue une seule phase.
- La phase est dite homogène ou uniforme quand les différents paramètres intensifs ont même valeur en tout point.
- Si une grandeur intensive présente une discontinuité, le système est dit polyphasé.

Fonction d'état : grandeur d'état dont la variation est indépendante du chemin suivi pour passer de l'état initial à l'état final.

Transformations :

- Monobare et monotherme :
- Isotherme et isobare :

Par la suite, on se placera fréquemment dans le cas idéalisé des transformations isothermes et isobares : les variations des grandeurs thermodynamiques sont identiques entre des transformations isobares (resp. isothermes) et monobare (resp. monotherme) entre deux états extrêmes identiques d'équilibre de T et de P du système avec l'extérieur.

1.2 Réaction chimique

Ecriture condensée de l'équation $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots = \dots + \alpha_{n-1} A_{n-1} + \alpha_n A_n$:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

avec ν_i le **coefficient stœchiométrique algébrique** relatif au constituant B_i :

$\nu_i > 0$ si B_i est un produit ($\nu_i = \alpha_i$)

$\nu_i < 0$ si B_i est un réactif ($\nu_i = -\alpha_i$)

On rappelle que l'avancement $\xi(t)$ (ou variable de De Donder) est défini par

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Par convention, on suppose que l'avancement $\xi(t)$ est nul dans l'état initial.

L'avancement $\xi(t)$ est donc positif si la réaction évolue dans le sens direct (vers la formation des produits par consommation des réactifs).

L'avancement $\xi(t)$ est donc négatif si la réaction évolue dans le sens indirect (vers la formation des réactifs par consommation des produits).

1.3 Enoncé du premier principe : l'énergie interne :

Pour un système fermé (n'échangeant que de l'énergie avec l'extérieur), le premier principe de la thermodynamique postule l'existence d'une grandeur d'état extensive, appelée énergie interne U telle que lors de la transformation du système depuis un état initial vers un état final :

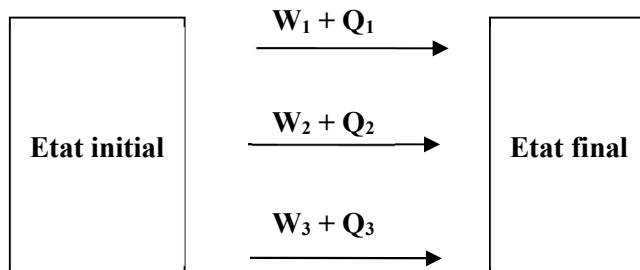
$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q \quad (\text{en Joules})$$

avec W : travail macroscopique échangé avec l'extérieur

Q : énergie thermique échangée avec l'extérieur.

Ou, pour une transformation élémentaire :

$$dU = \delta W + \delta Q$$



$$\Delta U = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3$$

ΔU est indépendant du chemin parcouru entre un état initial et un état final donnés car c'est une fonction d'état.

W et Q dépendent, eux, du chemin parcouru : ce sont des grandeurs d'échange, et non des fonctions d'état.

Travail élémentaire des forces de pression : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

Le Premier Principe est un principe de conservation de l'énergie.

- Pour un système isolé, $\Delta U = 0$
- Pour un système adiabatique, $\Delta U = W$ car $Q = 0$
- Pour une transformation isochore (à volume constant) :
S'il n'y a pas de travail autre que celui des forces de pression : $W = 0$
Donc l'énergie thermique échangée avec l'extérieur correspond à la variation de l'énergie interne du système entre l'état 1 et l'état 2 :

$$\Delta U_{\text{isochore}} = Q_V$$

$Q_V > 0$: transformation isochore endothermique

$Q_V = 0$: transformation isochore athermique

$Q_V < 0$: transformation isochore exothermique

1.4 Fonction d'état Enthalpie :

Fonction d'état enthalpie extensive (autre forme d'énergie) : $H = U + PV$

Très utile pour les réactions à pression constante : Transformation isobare ($P = \text{cte}$):

$$\Delta H_{\text{isobare}} = Q_P$$

$Q_P > 0$: transformation isobare **endothermique**

$Q_P = 0$: transformation isobare **athermique**

$Q_P < 0$: transformation isobare **exothermique**

1.5 Etat standard (ou état de référence)

Etat particulier, réel ou hypothétique, dépendant de son état physique.

Il est destiné à pouvoir comparer les résultats.

Les paramètres se rapportant à cet état sont notés avec l'exposant "°"

- Pression de référence ou pression standard : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ (proche de P_{atm})
- Etat standard d'un composant gazeux : gaz parfait associé (de même formule chimique) pur et sous pression de référence $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- Etat standard d'un solide ou d'un liquide:

	ETAT STANDARD : toujours $P^\circ = 1 \text{ bar}$
Liquide ou solide seul dans sa phase	Etat physique le plus stable à $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et à la température T envisagée
Solution liquide (ou solide):	À la température T envisagée:
➤ Cas du solvant	➤ Corps pur liquide ou solide
➤ Cas du soluté	➤ Solution infiniment diluée à $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$

Il n'y a pas de température standard: il faut toujours préciser la température considérée.
Cependant les tables thermodynamiques sont établies pour une température de $T = 25^\circ\text{C}$ ou 298 K .

L'état standard d'un système est celui pour lequel tous ses constituants physico-chimiques sont dans leur état standard. La pression d'un état standard est nécessairement égale à P° .
Il y a un état standard pour chaque température.

1.6 Grandeurs molaires et grandeurs molaires partielles

1.6.1 Cas d'un corps pur : grandeur molaire

On appelle *grandeur molaire* $X_{m,i}^*$ d'un corps pur i la valeur de la grandeur extensive X ramenée au nombre de moles n de ce constituant.

$$X_{m,i}^* = \frac{X}{n}$$

Elle s'exprime en « unité de $X \cdot \text{mol}^{-1}$ », c'est une grandeur intensive.

L'astérisque « * » indique conventionnellement que la grandeur se rapporte à un corps pur.
L'indice « m » indique le caractère molaire. Il n'est cependant pas obligatoire.

1.6.2 Cas d'un mélange : grandeur molaire partielle

Soit une grandeur extensive X . La grandeur molaire partielle du constituant i , notée $X_{m,i}$, est égale à :

$$X_{m,i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

La grandeur extensive X du système est égale à :

$$X = \sum_i n_i X_{m,i}$$

Remarques importantes :

- La notion de "grandeur molaire partielle" d'un constituant n'existe que dans le cas d'un mélange.
- Pour un corps pur, la grandeur molaire partielle est la grandeur molaire du corps pur : $X_{m,i} = X_{m,i}^*$
- L'indice « m » indique le caractère molaire. Il n'est cependant pas obligatoire.
- L'approximation classique consiste à assimiler les gaz à des gaz parfaits (absence d'interactions) et des solutions à des mélanges idéaux (interactions intermoléculaires identiques à celles des corps purs).
Donc $U_{m,i} \approx U_{m,i}^*$ et $H_{m,i} \approx H_{m,i}^*$

1.6.3 Grandeur molaire standard

On appelle *grandeur molaire standard* d'un constituant la valeur de la grandeur molaire de ce constituant pris à l'état standard.

Remarques importantes :

- A l'état standard, une grandeur molaire ne peut être « partielle » car un constituant dans son état standard ne dépend pas de son environnement ; autrement dit, une grandeur molaire standard ne dépend pas de la composition du système, contrairement à une grandeur molaire partielle. Le système standard est donc idéal et chaque constituant est pris pur.
- Par ailleurs, une grandeur molaire standard ne dépend pas non plus de la pression car celle-ci est fixée. Elle ne dépend donc que de la température.

Ex : Enthalpie molaire standard H_m° (J.mol⁻¹)

Calcul de l'enthalpie d'un système comportant différent corps dans les conditions P°, T :

- pour n moles de corps pur $H_{\text{syst}}^\circ = n H_m^\circ$
- pour un mélange idéal $H_{\text{syst}}^0 = \sum_i n_i H_{m,i}^0$

1.7 Capacité calorifique molaire standard

Pour un corps pur monophasé : on définit C_p (resp. C_v) la capacité calorifique à pression constante (resp. à volume constant) :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{en J.K}^{-1}$$

On peut exprimer la variation d'enthalpie d'un système passant de la température T_1 à la température T_2 , tout en restant inchangé dans sa composition, et à pression constante, en intégrant :

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T C_p dT \quad \text{ou encore : } \Delta H = H_T - H_{298} = \int_{298}^T C_p dT$$

Capacité calorifique molaire standard :

$C_p^\circ = n C_{p, \text{mol}}^\circ$ et $C_v^\circ = n C_{v, \text{mol}}^\circ$ où $C_{p, \text{mol}}^\circ$ et $C_{v, \text{mol}}^\circ$ représentent respectivement les capacités calorifiques molaires à pression constante et à volume constant de l'espèce considérée. (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

- Les capacités calorifiques molaires dépendent de la nature du corps : l'ordre de grandeur est de qq dizaines de $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Pour le gaz parfait : $C_p - C_v = R$ (constante du gaz parfait) et le rapport C_p/C_v dépend de l'atomicité des gaz.
- Pour les corps à l'état condensé, C_p proche de C_v car la pression a alors peu d'influence sur le volume. C_p et C_v varient peu avec la température.
- Les tables fournissent les valeurs de C_p° à 298K pour les corps purs et les ions.

1.8 Grandeurs de réaction

1.8.1 Définition

Soit X une grandeur extensive décrivant un système constitué de n_i mol de constituants i , à P et T :

$$X_{\text{système}}(T, P, n_i) = \sum_i n_i X_{m,i} \quad \text{avec } n_i \text{ le nombre de mole et } X_{m,i} \text{ la grandeur molaire partielle du constituant } i.$$

Pour une réaction donnée : $\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i X_{m,i}(P,T)$ avec unité de $X.\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r X$ est une grandeur intensive.

Elle est associée à une équation-bilan, dans laquelle sont précisés les états physiques des différents constituants.

Pour la grandeur standard de réaction : $\Delta_r X^\circ(T) = \sum_i \nu_i X_{m,i}^\circ(T)$ ne dépend que de T .

NE PAS CONFONDRE :

- X° la grandeur caractérisant un état donné du système.

- ΔX° : variation de X° pour le système en transformation chimique entre l'état initial et l'état final :

$$\Delta X^\circ = (X_{\text{syst}/\text{final}}^0 - X_{\text{syst}/\text{initial}}^0) = \left(\sum_i n_i X_{m,i}^0 \right)_{\text{final}} - \left(\sum_j n_j X_{m,j}^0 \right)_{\text{initial}} \quad \text{unité de } X$$

- Grandeur de réaction $\Delta_r X^\circ = \sum_i \nu_i X_{m,i}^0$ unité $X.\text{mol}^{-1}$

Physiquement, la grandeur molaire standard de réaction correspond à la variation de la variable correspondante pour la réaction idéale (au départ : que des réactifs en proportions stœchiométriques, la réaction est totale pour $\xi = 1$ mole) à P° et T .

1.8.2 Grandeurs standard de réaction

Lorsque l'on décrit un état standard, la pression et les quantités de matière sont fixées :

$$\Delta_r X(T, P, \xi) \Rightarrow \Delta_r X^\circ(T)$$

Les grandeurs standard de réaction ne dépendent que de la température.

➤ Enthalpie standard de réaction



Différence entre "enthalpie de réaction $\Delta_r H$ " et "variation de l'enthalpie associée au système en transformation chimique ΔH "

L'enthalpie standard de réaction est liée à l'enthalpie molaire de chacun des constituants par:

$$\Delta_r H^\circ(P^\circ, T) = \sum_i \nu_i H_{i,m}^\circ(P^\circ, T) \text{ en unité de } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Relation entre $\Delta_r H^\circ$ et ΔH° pour les transformations à T et à P constantes : $\Delta H^\circ = \xi_{\max} \Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$$

$\Delta_r H$ (et donc $\Delta_r H^\circ$) : renseigne sur le transfert thermique associée à une réaction

- $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique
- $\Delta_r H^\circ > 0$: réaction endothermique

➤ Energie interne standard

$$dH^\circ_{T,P} = dU^\circ_{T,P} + P^\circ dV_{T,P}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_r U^\circ + P^\circ \Delta_r V \\ &= \Delta_r U^\circ + P^\circ \sum_i \nu_i V_{m,i} \\ &= \Delta_r U^\circ + RT \sum_i \nu_{i,gaz} \end{aligned}$$

car les volumes molaires des phases condensées sont négligeables.

1.9 lois de Kirchoff

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dt} = \Delta_r C_p^\circ \quad \text{avec} \quad \Delta_r C_p^\circ = \sum_{\text{réactifs / produits}} \nu_k C_{kP}^0 \quad (\nu_{\text{réactif}} < 0 \text{ et } \nu_{\text{produit}} > 0)$$

$$\frac{d\Delta_r U^\circ}{dt} = \Delta_r C_v^\circ \quad \text{avec} \quad \Delta_r C_v^\circ = \sum_{\text{réactifs / produits}} \nu_k C_{kV}^0 \quad (\nu_{\text{réactif}} < 0 \text{ et } \nu_{\text{produit}} > 0)$$

- **Chaleurs de réaction à volume ou à pression constants**

On définit Q_{rV} (resp. Q_{rP}) la chaleur de réaction à pression constante (resp. à volume constant) :

$$Q_{rV} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \quad \text{et} \quad Q_{rP} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (\text{en J.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = Q_{rP} \quad \text{et} \quad \Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P} \approx \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = Q_{rV}$$

1.10 Grandeurs tabulées

- **Petit rappel : propriété d'une grandeur d'état**

La fonction d'état H ne dépendant que de l'état initial et de l'état final, on peut calculer l'enthalpie d'une réaction quelconque sans avoir besoin de connaître les enthalpies de toutes les réactions possibles.



Pour pouvoir déterminer l'enthalpie de n'importe quelle réaction, il suffit d'avoir une banque de pour des réactions élémentaires: on a choisi de mettre en table les enthalpies standard de formation des molécules et des ions dans leur état standard à 298 K.

1.10.1 Enthalpie standard de formation

On appelle enthalpie standard de formation d'un composé à la température T , l'enthalpie standard de la réaction chimique qui forme 1 mol du composé dans l'état indiqué, à P° à partir des éléments sous leur forme corps pur simple à l'état standard, à la température T considérée.

Exemple :

Loi de Hess : s'appuie sur le caractère de fonction d'état de H

"Toute réaction chimique peut être considérée comme une combinaison linéaire de réactions standard de formation des réactifs et des produits:"

$$\text{Loi de Hess : } \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$$

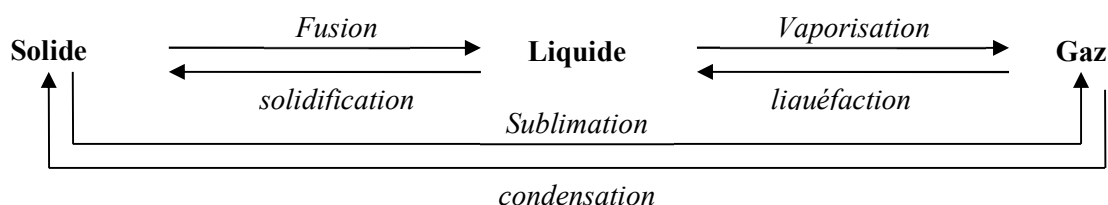
Avec $\nu_i > 0$ pour les produits de la réaction

Avec $\nu_i < 0$ pour les réactifs de la réaction

1.10.2 Changement d'état du corps pur

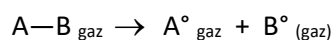
Tout changement d'état du corps pur se fait, sous P donnée, à température constante

- $\Delta_r H^\circ$ de changement d'état à T et P ctes d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée : endothermique
- Quantité de chaleur échangée appelée **chaleur latente**



1.10.3 Energie de liaison, énergie d'atomisation

Déf : On appelle énergie de dissociation de la liaison A—B, l'énergie interne standard, à 0 Kelvin de la réaction de dissociation homolytique de la molécule gazeuse A—B en atomes en phase gaz:



$$E_{diss} = \Delta_r U^\circ_{(0\text{ K})}$$

On assimilera $E_{diss} = \Delta_r U^\circ_{(0\text{ K})} \approx \Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})}$

1.10.4 Energie d'ionisation

Déf : On appelle **énergie d'ionisation** standard, l'énergie interne standard, à 0 K de la réaction :

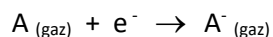


$$EI = \Delta_r U^\circ_{(0\text{ K})}$$

On assimilera $EI = \Delta_r U^\circ_{(0\text{ K})} \approx \Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})}$

1.10.5 Attachement électronique

Déf : On appelle **attachement électronique** standard, l'énergie interne standard, à 0 K de la réaction :



$$\text{Att.Elec} = \Delta_r U^\circ_{(0\text{ K})}$$

On assimilera $\text{Att.Elec} = \Delta_r U^\circ_{(0\text{ K})} \approx \Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})}$

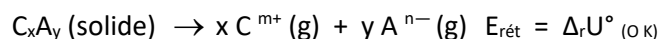
$|\text{Att.Elec}|$ est d'autant plus grande que l'ion formé est stable.

Remarque : l'Affinité Electronique (malheureusement même sigle A.E.) correspond à la réaction en sens opposé :

$$\text{Aff.Elec} = - \text{Att.Elec}$$

1.10.6 Energie réticulaire

Déf : On appelle **énergie réticulaire**, l'énergie interne standard, à 0 K de la réaction de dissociation d'une mole de cristal en ses ions constitutifs, à l'état gazeux, supposés immobiles et séparés à l'infini les uns des autres :



On assimilera $E_{\text{rét}} = \Delta_r U^\circ_{(0\text{ K})} \approx \Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})}$

Cette grandeur est positive puisqu'il faut fournir de l'énergie pour casser un édifice cristallin.

1.11 Températures maximales atteintes par un système en réaction chimique

Température d'explosion (adiabatique) : température maximale atteinte par un système en réaction adiabatique à volume constant.

Température de flamme (adiabatique) : température maximale atteinte par un système en réaction adiabatique à pression constante.

2 Second Principe de la Thermodynamique appliqué à la Réaction Chimique - Notion de potentiel chimique

2.1 Le second principe

Le second principe de la thermodynamique postule l'existence d'une fonction d'état appelée entropie et notée S .

Au cours d'une transformation infinitésimale la variation élémentaire d'entropie se décompose en deux termes : $dS = \delta_e S + \delta_i S$

$\delta_e S$ est la quantité élémentaire d'entropie échangé avec l'extérieur (dépend du chemin suivi)

$\delta_i S$ est la quantité élémentaire d'entropie créée à l'intérieur du système (dépend du chemin suivi).

L'entropie représente le « désordre » d'un système, à l'échelle microscopique.

Le Second Principe est un principe d'évolution

(évolution spontanée vers augmentation du désordre – l'entropie ne se conserve pas)

- Pour une transformation élémentaire d'un système fermé :

- $\delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$
- $\delta_i S \geq 0$

Pour une transformation élémentaire réversible $\delta_i S = 0$ (le système reste en équilibre).

Pour une transformation élémentaire irréversible $\delta_i S > 0$

Si la transformation est réversible : $dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$

Donc $dU = -PdV + \delta Q_{rev} = -PdV + TdS$

$dH = VdP + \delta Q_{rev} = VdP + TdS$

Si la transformation est irréversible, cette expression reste valable puisque U est une fonction d'état. Mais dans ce cas, TdS ne représente plus exactement la chaleur échangée et $-PdV$ le travail échangé.

2.2 Le troisième principe

A la température $T = 0$ K, zéro absolu, tous les corps purs cristallisés ont une entropie nulle.

Pour une transformation réversible à pression constante :

$$dS = C_p \frac{dT}{T}$$

Puisqu'à 0 K les corps purs cristallisés ont une entropie nulle, à 298 K tous les corps purs ont une entropie positive.

2.3 Entropie standard de réaction

L'entropie molaire standard de réaction $\Delta_r S^\circ$, associée à la réaction d'équation-bilan est donnée par :

$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S^\circ_i$$

Signe lié à la variation du nombre de moles de gaz

Influence de T :

$$\frac{\partial \Delta_r S^\circ(T)}{\partial T} = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T}$$

2.4 La fonction d'état extensive "enthalpie libre" (ou énergie de Gibbs)

2.4.1 Définition

$$G = H - TS \text{ (en J)}$$

Pourquoi a-t-on été amené à la définir ? : Gibbs s'est dit : Est-ce qu'il existe une énergie qui permette de prévoir la spontanéité d'une réaction chimique, comme pour un système mécanique ?

Intuitivement on pense qu'un équilibre est atteint lorsque l'énergie est minimale. C'est le cas de l'énergie potentielle (gravitation, électromagnétisme...). Il semble a priori que l'enthalpie H soit cette énergie. En effet, H₂ et O₂ sont situés haut sur l'échelle verticale des enthalpies (= énergie particulière). Et quand on leur en donne l'occasion, ces molécules réagissent spontanément, et forment H₂O en libérant de l'énergie sous forme de chaleur. De même, sans apport d'énergie externe, H₂O ne se transforme pas spontanément en H₂ et O₂. C'est très bien, s'est dit Gibbs : il semble que H puisse être utilisé comme critère de spontanéité en chimie. Une réaction chimique exporte de la chaleur, comme un corps en chute libre produit de l'énergie cinétique

Mais il existe des réactions endothermiques, qui sont spontanées, et qui refroidissent, donc pour lesquelles $\Delta_r H^\circ > 0$. Donc H ne convient pas pour prédire une spontanéité ! C'est là que Gibbs s'est dit : Il doit exister quelque part une énergie telle que sa valeur initiale soit toujours grande dans les produits initiaux et plus basse dans les produits finaux. Mais quelle est cette énergie ?

Gibbs a défini une nouvelle fonction : l'enthalpie libre G se comporte en effet comme une fonction potentielle et intègre le comportement du milieu extérieur.

On définit donc l'enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \Delta_r H - T \Delta_r S$

G est la fonction d'état la plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques réalisés à la température T et à pression constante ce qui est le lot de nombreuses réactions effectuées à l'air libre, à la pression atmosphérique.

2.4.2 Influence de T et P sur G et $\Delta_r G$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_P = -\Delta_r S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P}\right)_T = \Delta_r V$$

$$\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) \quad \text{(équation de Gibbs Helmholtz)}$$

2.4.3 Grandeurs standard de l'enthalpie libre :

Variation de l'enthalpie libre standard au cours de l'évolution d'un système : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

Enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

2.5 Condition d'évolution à T et P fixées :

$$dG = dH - T dS - S dT = -T \delta_i S - S dT$$

$$= -T \delta_i S \quad \text{à } T \text{ et } P \text{ constantes}$$

- Condition d'évolution spontanée : $dG_{T,P} \leq 0$ (G diminue)
- Conditions d'équilibre : $dG_{T,P} = 0$ (G atteint sa valeur minimale)

2.6 Potentiel chimique

2.6.1 Différentielles totales

Pour un système fermé en réaction chimique, il y a variation de la quantité de matière n_i de chaque réactant i (réactif ou produit).

$$dU(S, V, n) = T dS - P dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dH(S, P, n) = T dS + V dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dF(T, V, n) = -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dni$$

$$dG(T, P, n) = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dni$$

2.6.2 Définition du potentiel chimique

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

En J.mol⁻¹

C'est en quelque sorte « l'énergie potentielle » du constituant i dans le mélange au cours de la réaction chimique étudiée.

$$dU(S, V, n) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dni$$

$$dH(S, P, n) = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dni$$

$$dF(T, V, n) = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dni$$

$$dG(T, P, n) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dni$$

En pratique, G est la fonction d'état la plus utilisée dans l'étude énergétique des réactions chimiques du fait de sa dépendance en T et P.

2.6.3 Fonctions d'état

L'énergie interne U est une fonction d'Euler de degré 1 par rapport à S, V et n (toutes les 3 grandeurs extensives).
Donc :

$$\forall \lambda \in \mathbb{R}, U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda U(S, V, n_i)$$

$$\Rightarrow U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_{j \neq i}} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_{j \neq i}} V + \sum_i \mu_i n_i$$

P et T étant des variables intensives, leurs termes associés sont nuls.

Donc pour G :

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

2.6.4 Grandeurs molaires partielles

Variation du potentiel chimique avec T et P :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -S_{m,i} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = V_{m,i}$$

2.6.5 Conditions d'équilibre à T et P constantes

Soit un système fermé constitué de plusieurs constituants i et de 2 phases α et β :

$$dG_{T,P} = dG_{\alpha} + dG_{\beta}$$

Or dans chaque phase, à T et P ctes : $dG_{\alpha} = \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$

$$\text{Donc } dG = \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum_i \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} = \sum_i (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) dn_i^{\alpha}$$

Equilibre :	$dG_{T,P} = 0$	soit	$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$
Evolution vers la phase α ($dn_{\alpha} < 0$) :	$dG_{T,P} < 0$	soit	$\mu_{\alpha} < \mu_{\beta}$

2.6.6 Expressions du potentiel chimique d'un constituant

Le potentiel chimique d'un constituant s'écrit sous la forme :

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

avec

a_i : activité de l'espèce E_i dans le système. **C'est un nombre sans dimension.**

$\mu_i^{\circ}(T)$: potentiel chimique du constituant i pris dans son état standard à la température T

Etat physique	Potentiel chimique	Ecart à l'idéalité	Cas idéal		
Gaz à la pression partielle P_i	$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^{\circ}}$	Coefficient de fugacité ϕ_i	$\phi_i \rightarrow 1$	Gaz parfait	$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^{\circ}}$
- Phase condensée * pure ou solvant d'une solution	$\mu_i(T,P) \approx \mu_i^{\circ}(T)$				$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ}(T)$
Solution diluée	$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln (\gamma_i x_i)$	Coefficient d'activité : γ_i	$\gamma_i \rightarrow 1$	Solution infiniment diluée	$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln x_i$
	$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \frac{\gamma_i C_i}{C^{\circ}}$				$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \frac{C_i}{C^{\circ}}$

* Solide ou liquide

C° concentration standard de 1 mol.L^{-1} .

3 Equilibres chimiques - Déplacements d'équilibre

3.1 Retour sur les grandeurs de réaction ; approximation d'Ellingham

$\Delta_r H$ (et donc $\Delta_r H^\circ$) : renseigne sur le transfert thermique associée à une réaction

- $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique
- $\Delta_r H^\circ > 0$: réaction endothermique

$\Delta_r S^\circ$: Signe lié à la variation du nombre de moles de gaz

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

Lois de Kirchoff :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT$$

Plusieurs façons d'exprimer l'approximation d'Ellingham :

- l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de T
- $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$

Donc $\Delta_r G^\circ(T) = f(T)$ est une fonction affine de la température avec comme pente $-\Delta_r S^\circ$

3.2 Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système en réaction chimique

$$\begin{aligned} \text{On a vu que } dG &= VdP - SdT + \Delta_r G d\xi \\ &= VdP - SdT - T\delta_r S \end{aligned}$$

Donc le système évolue tant que $\Delta_r G d\xi \leq 0$

- **Affinité d'une réaction chimique** : définition : $A = -\Delta_r G$

Donc le système évolue tant que $A d\xi > 0$

- **Sens d'évolution**

Pour la réaction pouvant évoluer dans le sens direct 1 ou le sens indirect 2 : $R \xrightleftharpoons[2]{1} P$

- Si $\Delta_r G < 0$ (ou $A > 0$) il y a évolution entraînant $d\xi > 0$: la réaction évolue dans le sens 1 (réaction endergonique)
- Si $\Delta_r G > 0$ (ou $A < 0$) il y a évolution entraînant $d\xi < 0$: la réaction évolue dans le sens 2 (réaction exergonique)
- Si $\Delta_r G = 0$ (ou $A = 0$) il n'y a pas d'évolution : il y a équilibre

3.2.1 Calcul de $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{avec } \mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + \sum_i \nu_i (RT \ln a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$\Delta_r G^\circ$ est l'enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$ (ne dépend que de T)

On appelle quotient de réaction noté Q :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Il varie à chaque instant de la réaction.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q$$

3.2.2 Lois de l'équilibre chimique

➤ **A l'équilibre : $\Delta_r G = 0 \text{ J.mol}^{-1}$**

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_{\text{équilibre}} = 0$$

On appelle constante thermodynamique de l'équilibre le quotient de réaction à l'équilibre :

$$K^\circ(T) = Q_{\text{équilibre}} = \prod_i a_i^{\nu_i}_{\text{équilibre}} \quad \text{(relation de Guldberg et Waage)}$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)}$$

La constante thermodynamique est sans dimension et ne dépend que de la température

➤ Hors équilibre :

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$$

Il y a donc évolution dans le sens 1 si $Q < K^\circ$ et évolution dans le sens 2 si $Q > K^\circ$.

3.3 Signification physique de $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ(T)$:

$\Delta_r G$: renseigne sur la faisabilité d'une réaction

- $\Delta_r G < 0$: réaction exergonique : la réaction chimique se fait spontanément
- $\Delta_r G > 0$: réaction endergonique : la réaction chimique ne se fait pas

On ne peut pas conclure avec certitude sur la faisabilité d'une réaction si on a seulement le signe de $\Delta_r G^\circ$

3.3.1 $\Delta_r G$ indique le sens d'évolution vers l'équilibre :

- $\Delta_r G < 0$: évolution vers l'équilibre dans le sens direct (sens 1 : \rightarrow)
- $\Delta_r G > 0$: évolution vers l'équilibre dans le sens inverse (sens -1 : \leftarrow)
- $\Delta_r G = 0$: équilibre atteint

$\Delta_r G$ dépend de T , de P et de la composition du système.

3.3.2 $\Delta_r G^\circ$ indique la position de l'équilibre sur l'échelle de l'avancement ξ :

- $\Delta_r G^\circ < 0$: l'équilibre est en faveur des produits (réaction dite "avancée dans le sens 1")
- $\Delta_r G^\circ > 0$: l'équilibre est en faveur des réactifs (réaction dite "peu déplacée dans le sens 1")
- $\Delta_r G^\circ = 0$: l'équilibre est atteint quand la moitié des réactifs a réagi (dans le cas d'une réaction simple $R = P$)

$\Delta_r G^\circ$ ne dépend que de T

3.4 Variation de K avec la température :

Loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dt} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

3.5 Déplacement d'équilibre

3.5.1 Variance

La variance est le nombre de paramètres intensifs qu'il faut fixer pour déterminer l'état d'équilibre du système.

$$\text{Regle de Gibbs : } \nu = (n - R - P) + 2 - \Phi$$

n : nombre d'espèces différentes en présence

R : réactions physicochimiques indépendantes

P : contraintes particulières (ex proportions stœchiométriques)

2 : P et T communes à tout le système

Φ : nombre de phases

Système monovariant : $\nu = 1$

L'équilibre est fixé par un seul paramètre intensif, tous les autres paramètres en dépendent.

Si on modifie un paramètre en laissant évoluer les autres on aboutit à un autre état d'équilibre

Si on modifie un paramètre en maintenant les autres fixes, il y a rupture de l'équilibre.

3.5.2 Lois de déplacement des équilibres

➤ Lois de modération

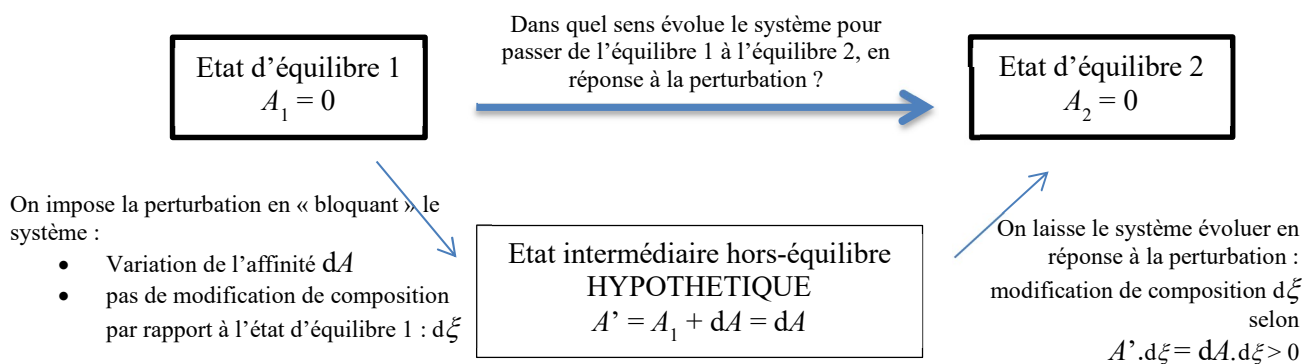
Lorsqu'un système est en équilibre stable, toute modification d'un facteur d'équilibre provoque une réaction qui tend à s'opposer à cette modification.

- Addition ou élimination d'un réactif ou d'un produit à P et T constantes : déplacement dans le sens qui tend à s'opposer à l'addition ou à l'élimination
- Dilution ou addition d'un gaz inerte à P et T constantes : par dilution le système évolue dans le sens de l'augmentation du nombre de particules.
- Dilution ou addition d'un gaz inerte à V et T constants : pas de déplacement
- Augmentation de la pression totale en phase gazeuse : le système évolue dans le sens qui fait diminuer la pression c'est à dire qui diminue le nombre de moles de gaz (*loi de Le Chatelier*).

➤ Loi de Van't Hoff

L'élévation de température d'un système à l'équilibre provoque, à P ou V constants, un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$).

➤ **Principe de l'étude du déplacement d'équilibre :**



On regarde si :

- K° a varié (effet de T)
- si Q_r a varié

4 Equilibres binaires solide-liquide et liquide-gaz

4.1 Définitions

4.1.1 Cadre de l'étude

Etude de l'équilibre de deux constituants chimiques différents A et B au cours d'un changement de phase. On peut envisager les diagrammes solide-liquide et les diagrammes liquide-gaz.

Les variables à envisager sont la composition, la température et la pression.

- Dans le cas des équilibres solide-liquide, la pression n'est pas la variable la plus influente si on reste autour de la pression atmosphérique ; les diagrammes étudient la température en fonction de la composition.
- Dans le cas des équilibres liquide-gaz on peut envisager les diagrammes :
 - Température en fonction de la composition à pression constante (diagrammes isobares).
 - Pression en fonction de la composition à température constante (diagrammes isothermes).

Nous restreindrons le cadre de cette étude aux **diagrammes isobares**.

Il existe deux types de mélanges :

- Mélanges idéaux
- Mélanges non idéaux

4.1.2 Variables utilisées

Fractions molaires x	Fractions massiques w
$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b}$ $x_a + x_b = 1$	$w_a = \frac{m_a}{m_a + m_b}$ $w_a + w_b = 1$

Relation entre fraction molaire et fraction massique :

$$x_a = \frac{\frac{m_a}{M_a}}{\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_b}{M_b}}$$

$$x_a = \frac{\frac{w_a}{M_a}}{\frac{w_a}{M_a} + \frac{w_b}{M_b}} \quad \text{en divisant numérateur et dénominateur par } (m_a + m_b).$$

$$x_a = \frac{M_b w_a}{(M_b - M_a) w_a + M_a} \quad \text{en développant et en notant que } w_b = 1 - w_a.$$

On montre aussi : $w_a = \frac{M_a x_a}{(M_a - M_b) x_a + M_b}$

4.2 Courbes d'analyse thermique et tracés des diagrammes

Analyse thermique : suivi expérimental de l'évolution de la température en fonction du temps d'un mélange, de composition connue, initialement dans une phase.

4.2.1 Cas de la miscibilité totale dans les deux phases et de mélanges idéaux

Corps pur A	Mélange de A et B
<p>Lors du changement d'état d'un corps pur A, la variance de l'équilibre se calcule :</p> $\nu = 1 \text{ (constituant)} + 2 - 2 \text{ (phases)} = 1.$ <p>Le système est monovariant, pour une pression donnée le changement d'état se fait à une température fixe.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Si le système est dans une seule phase : $\nu = 2 \text{ (constituants)} + 2 - 1 \text{ (phase)} = 3$, pour une pression déterminée, deux autres variables doivent être fixées pour définir l'équilibre. La température et la composition peuvent varier. - Si le système est diphasé : $\nu = 2 \text{ (constituants)} + 2 - 2 \text{ (phases)} = 2$. Si la pression est fixée, pour une composition donnée, seule la température peut varier.

Au point D le premier grain de solide apparaît, au point K la dernière goutte de liquide disparaît ; entre D et K il y a coexistence du liquide et du solide.

Au point D la première bulle de gaz apparaît, au point K la dernière goutte de liquide disparaît ; entre D et K les deux phases coexistent et la température continue d'évoluer. L'équilibre liquide-gaz se traduit par une rupture de pente.

On établit les courbes d'analyse thermique pour différents mélanges de composition connue.

On réalise le diagramme en reportant pour **chaque** valeur de composition du mélange x_b les valeurs des **deux températures** correspondant :

- Dans le cas de l'équilibre liquide-gaz à l'apparition de la première goutte de liquide et à la disparition de la dernière bulle de gaz.
- Dans le cas de l'équilibre solide-liquide à l'apparition du premier grain de solide et à la disparition de la dernière goutte de liquide.

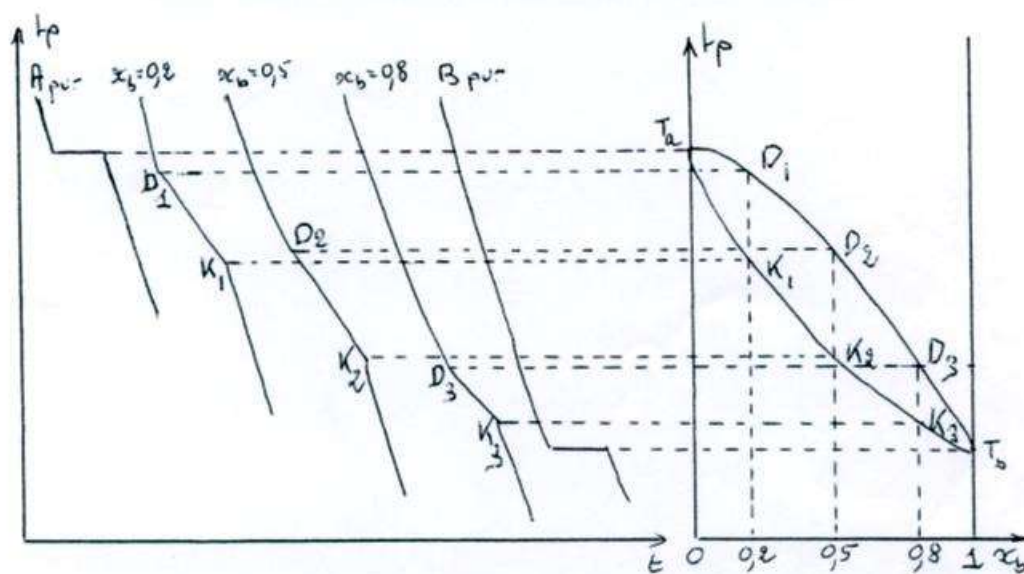
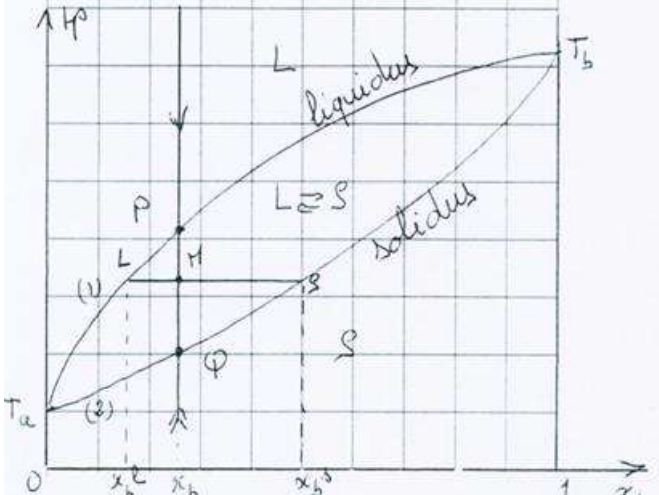
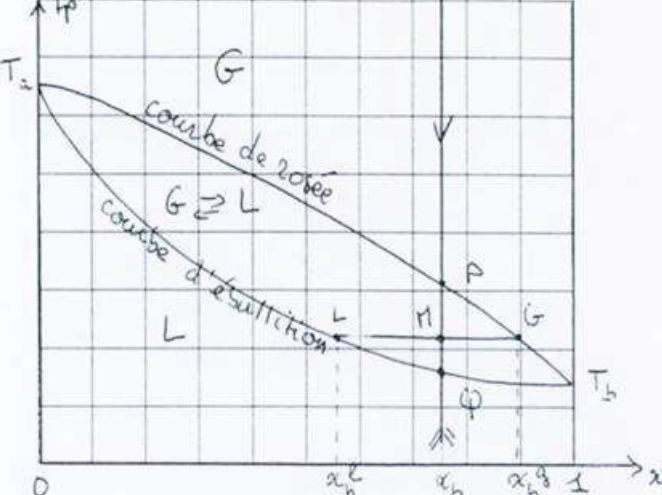
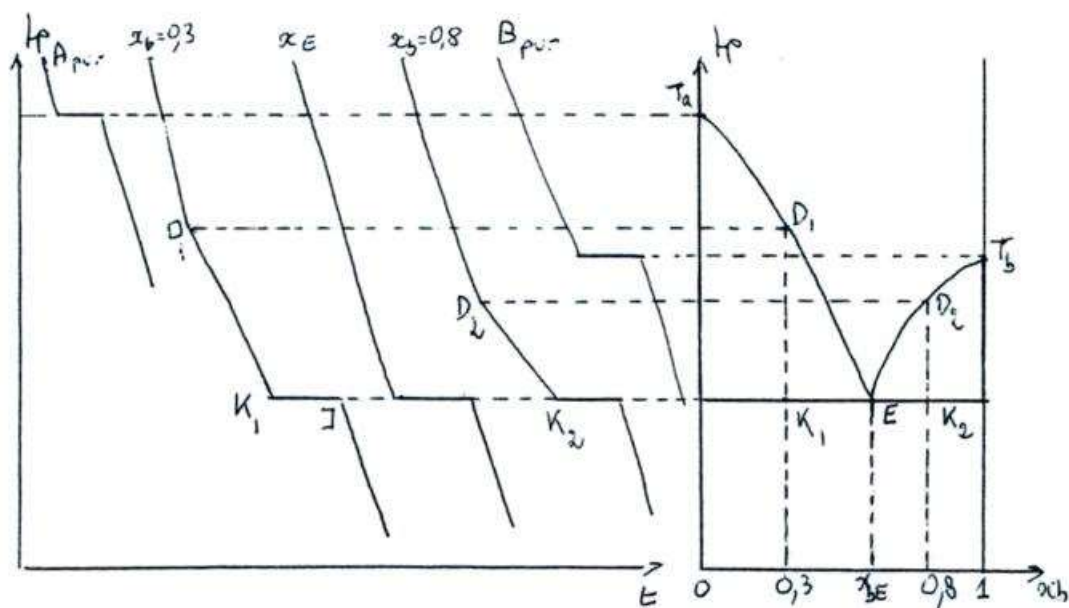


Diagramme solide-liquide	Diagramme liquide-gaz
 <p>Liquidus : fraction molaire de b dans la phase liquide $x_b^L = f(T)$</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lors du refroidissement d'un mélange liquide, lorsqu'on atteint le liquidus (point P), le premier grain de solide apparaît. - Lors du réchauffement d'un mélange initialement solide, en P le dernier grain de solide disparaît. <p>Solidus : fraction molaire de b dans la phase solide $x_b^S = f(T)$</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lors du réchauffement d'un mélange solide, lorsqu'on atteint le solidus (point Q), la première goutte de liquide apparaît. - Lors du refroidissement d'un mélange initialement liquide, en Q la dernière goutte de liquide disparaît. <p>Pour un mélange dans lequel coexistent le liquide et le solide (point M). La composition du liquide est donnée par l'abscisse du point L l'intersection de l'horizontale passant par M et du liquidus, la composition du solide est donnée par l'abscisse du point S intersection de l'horizontale passant par M et du solidus.</p>	 <p>Courbe de rosée : fraction molaire de b dans la phase gazeuse $x_b^G = f(T)$</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lors du refroidissement d'un mélange gazeux, lorsqu'on atteint la courbe de rosée (point P), la première goutte de liquide apparaît. - Lors du réchauffement d'un mélange initialement liquide, en P la dernière goutte de liquide disparaît. <p>Courbe d'ébullition : fraction molaire de b dans la phase liquide $x_b^L = f(T)$</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lors du réchauffement d'un mélange liquide, lorsqu'on atteint la courbe d'ébullition (point Q), la première bulle de vapeur apparaît. - Lors du refroidissement d'un mélange initialement gazeux, en Q la dernière bulle de vapeur disparaît. <p>Pour un mélange dans lequel coexistent le gaz et le liquide (point M). La composition du gaz est donnée par l'abscisse du point G l'intersection de l'horizontale passant par M et de la courbe de rosée, la composition du liquide est donnée par l'abscisse du point L l'intersection de l'horizontale passant par M et de la courbe d'ébullition.</p>

4.2.2 Cas de la miscibilité totale dans une phase et nulle dans l'autre

Dans ce cas, on obtient un troisième type de courbe d'analyse thermique, lorsque le système est triphasé :



4.2.3 Théorème des moments chimiques ou des segments inverses

Démonstration faite pour le diagramme sol-liq (raisonnement identique pour le diagramme liq-vap)

La quantité de matière totale $n = n^l + n^s = n_a + n_b$

$$n_b = n_b^l + n_b^s = x_b n = x_b (n^l + n^s) = x_b^l n^l + x_b^s n^s$$

On peut transformer la dernière égalité en : $n^l (x_b - x_b^l) = n^s (x_b^s - x_b)$

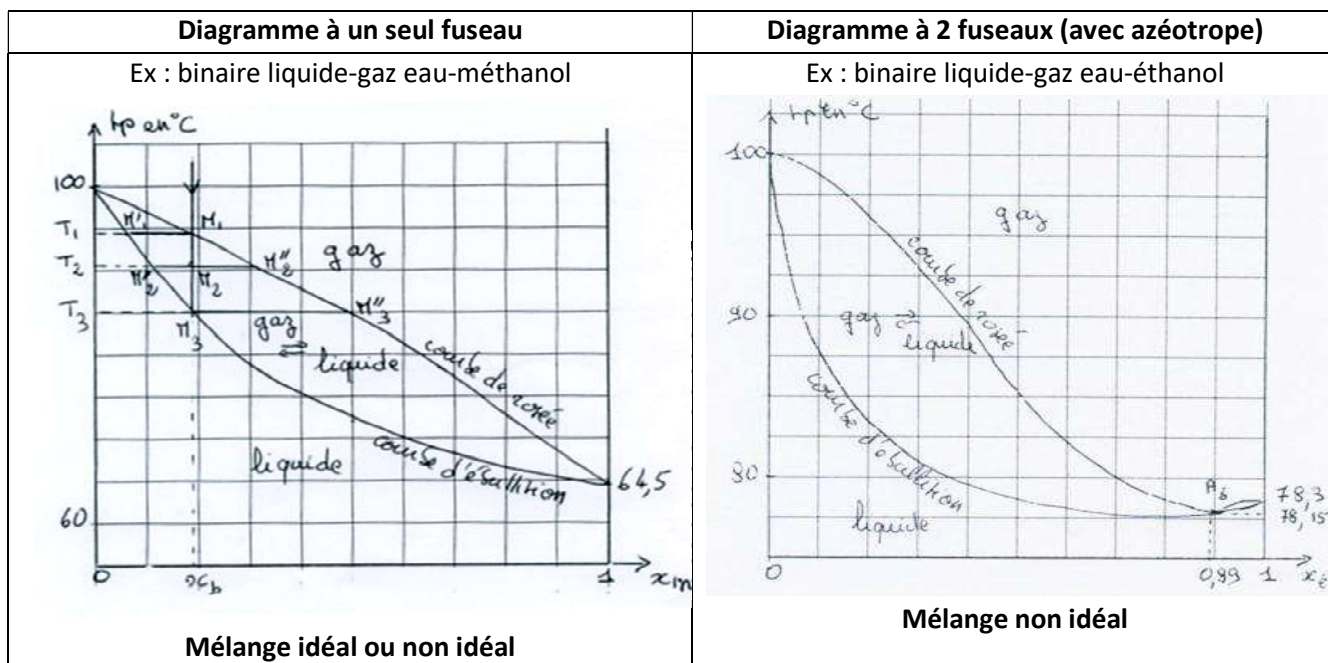
On peut tirer de cette expression :

- le théorème des moments inverses : $n^l / n^s = (x_b^s - x_b) / (x_b - x_b^l) = MS / ML$
- le théorème des moments chimiques : $n^l ML = n^s MS$

4.3 Présentation de quelques cas

4.3.1 Miscibilité totale dans les deux phases

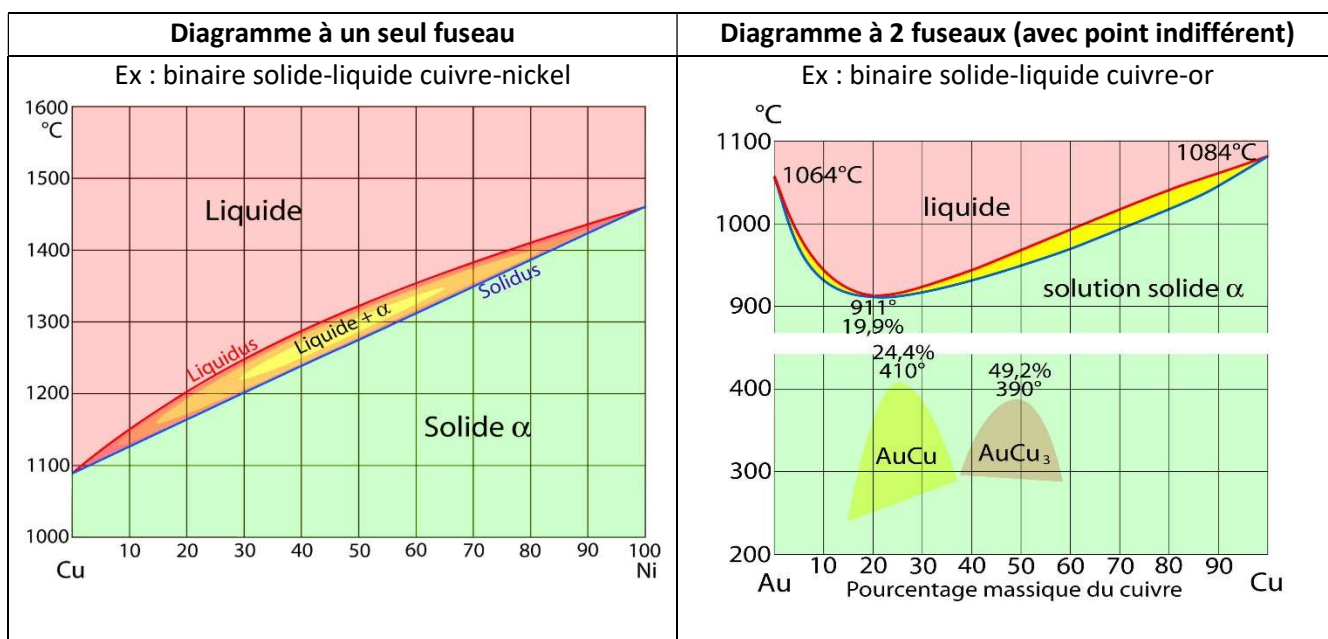
➤ Diagramme binaire isobare liquide-vapeur



Azéotrope (ou homoazéotrope). Le mélange ayant la composition azéotrope change d'état à T constante, le liquide et le gaz en équilibre ont la même composition. Dans ce cas on ne peut séparer complètement les 2 constituants.

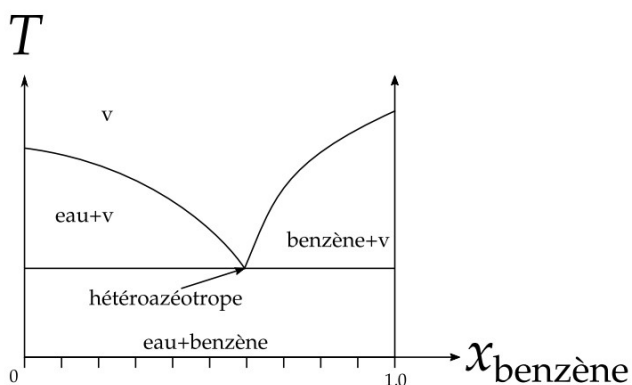
Ce diagramme est à azéotrope minimum, on peut rencontrer des azéotropes à maximum.

➤ Diagramme binaire isobare solide-liquide



4.3.2 Miscibilité totale dans une phase et nulle dans l'autre

➤ Diagramme binaire isobare liquide-vapeur



Point particulier du diagramme appelé hétéroazéotrope

Cette propriété particulière est utilisée dans les montages de Dean-Stark pour éliminer l'eau : le mélange cyclohexane/eau présente un hétéroazéotrope.

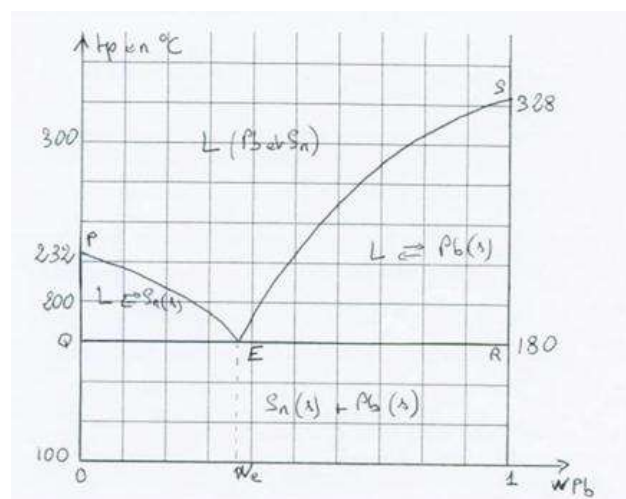
En portant le mélange à ébullition, la vapeur formée peut entraîner un peu d'eau qui une fois recondensée permet d'obtenir deux phases. Cela permet ainsi d'extraire l'eau du milieu.

➤ Diagramme binaire isobare solide-liquide

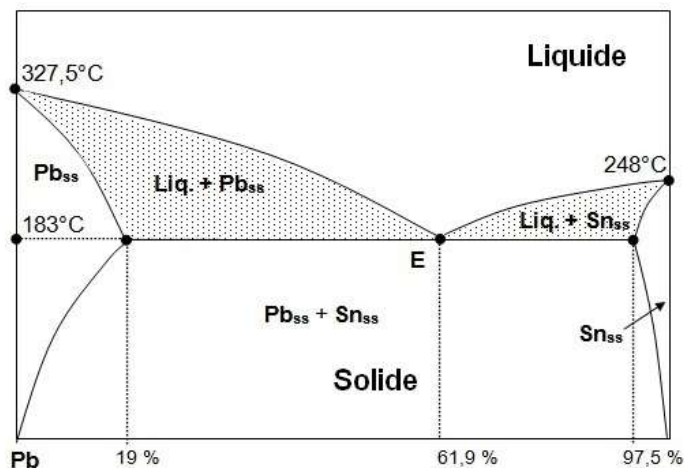
Il existe deux phases solides distinctes. Le liquidus présente un minimum appelé **eutectique**.

Le solidus est constitué des branches PQ, QR et RS.

- Pour $w_b < w_{be}$ la région comprise entre le solidus et le liquidus correspond à l'équilibre :
 $L = A(s)$
- Pour $w_b > w_{be}$ la région comprise entre le solidus et le liquidus correspond à l'équilibre :
 $L = B(s)$
- Pour le mélange de composition w_{be} le changement d'état se fait à la température constante T_e et le liquide a la même composition globale que le solide.



4.3.3 Miscibilité totale dans une phase et partielle dans l'autre



4.3.4 Composé défini (diagramme solide-liquide uniquement)

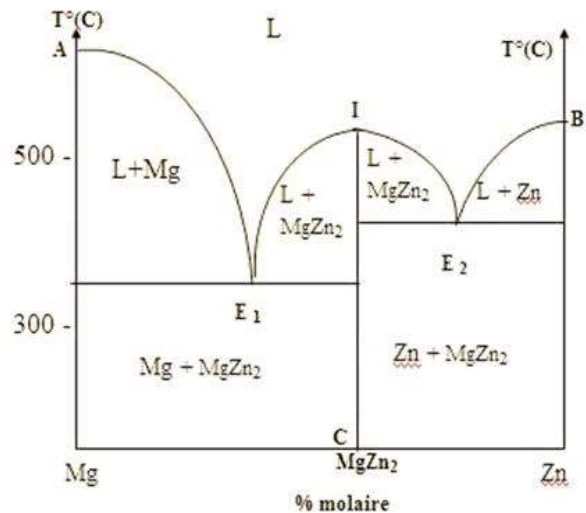
Il existe un composé de formule A_aB_b , avec a et b entiers, qui a une température de fusion fixe comme un corps pur mais dont le liquide comporte les deux constituants A et B.

Ex : diagramme solide-liquide zinc-magnésium

Le composé défini C a pour composition $x_{Zn} = 0,67$ donc $x_{Mg} = 0,33$. Dans C : $n_{Zn} / n_{Mg} = 2$, la formule C est donc $MgZn_2$.

On peut séparer le diagramme en deux : diagramme du mélange A et C ; diagramme du mélange C et B.

Il faut étudier chaque partie de diagramme comme cas précédent.



de

le

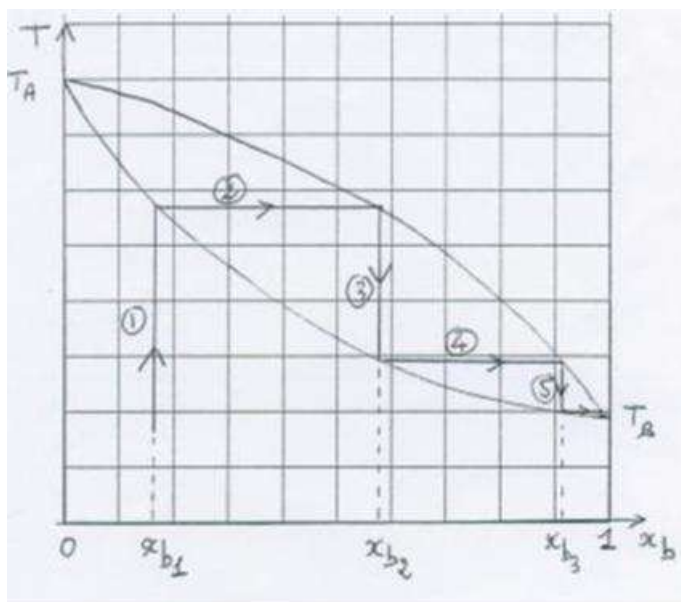
4.4 Applications

4.4.1 Vérification de la pureté d'un solide

On suppose l'impureté non soluble en phase solide.

Si le solide appartient à un mélange, $T_{\text{solidification}} < T_{\text{solidification du corps pur}}$.

4.4.2 Distillation simple ou fractionnée : pour séparer 2 liquides miscibles



Colonne à distiller qui comporte plusieurs paliers. A chaque palier correspond une température.

A mesure que l'on monte dans la colonne, la température diminue, la vapeur est de plus en plus riche en composé le plus volatil en haut de colonne si la température atteint T_b , on obtient B pur.

Si l'on détaille les étapes :

- 1- Chauffage du liquide dont la composition globale est x_{b1} jusqu'à l'ébullition. La vapeur a alors la composition x_{b2} .
- 2- Récupération de la vapeur formée de composition x_{b2} qui est le nouveau mélange étudié.
- 3- Condensation intégrale de cette vapeur, le liquide a la composition x_{b2} .
- 4- On reporte ce liquide à ébullition, la vapeur obtenue a la composition x_{b3} .
- 5- On récupère cette vapeur, etc...

Le système est conservé sur une verticale et modifié sur une horizontale qui constitue un palier.

Remarque : quand un diagramme présente un azéotrope, les deux liquides ne pourront être complètement séparés. Si le mélange est à azéotrope minimum on obtiendra en haut de colonne le mélange azéotropique.