

théorie de l'état de chimie physique

- ✓ ① Bakkhuis - Roozbaum -
- ✓ ② Equations d'état : VDW - Viriel
- ✓ ③ Chaleurs de réaction et coefficients thermiques - Interprétation Cp
- ✓ ④ Relations de Clausius Kirchoff.
- ✓ ⑤ Réaction chimique et affinité
- ✓ ⑥ Affinité et chaleur de réaction
- ✓ ⑦ Potentiels thermodynamiques - Affinité
- ✓ ⑧ Potentiels chimiques - GIBBS-DUHEM
- ✓ ⑨ Relations entre les μ et μ^0 d'équilibre - Influences de T et p.
- ✓ ⑩ Systèmes idéaux et affinités
- ✓ ⑪ Grandeurs standard et de mélange
- ✓ ⑫ Constante de Guldberg-Waage à partir de A'
- ✓ ⑬ Théorème de Nernst
- ✓ ⑭ Potentiels thermodynamiques des gaz réels.
- ✓ ⑮ Energie interne d'un gaz réel ($U = f^m$ croissant de V).
- ✓ ⑯ Règle des phases de Gibbs et diagrammes (segments inverses)
- ✓ ⑰ Stabilité d'un système chimique
- ✓ ⑱ Déplacements d'équilibre (isotherme-isobare-isomérique)
- ✓ ⑲ Formule de Clapeyron.
- ✓ ⑳ Déplacements d'équilibre dans les systèmes ouverts.
- ✓ ㉑ Théorème de Gibbs - Kononov
- ✓ ㉒ Solutions idéale et parfaite **TOUTE!**
- ✓ ㉓ Systèmes symétrique et asymétrique
- ✓ ㉔ Coefficient osmomique de Bjerrum-Guggenheim
- ✓ ㉕ Duham - Margules
- ✓ ㉖ Pression osmomique.
- ✓ ㉗ Démixion
- ✓ ㉘ Equilibre entre phases (systèmes réels) - Nernst - Van Laar!
- ✓ ㉙ Courbes de cristallisation.
- ✓ ㉚ Calcul du point eutechtique
- ✓ ㉛ Loi ebullioscopique
- ✓ ㉜ Condensation - ébullition à miscibilité nulle. **TOUTE!**

Electrochimie.

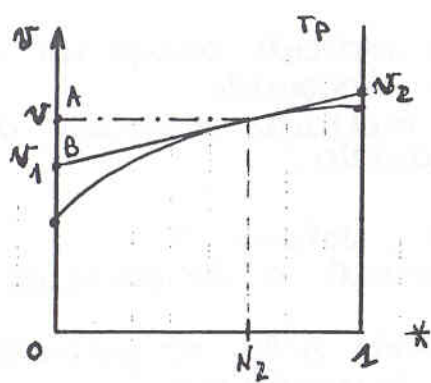
237 / plus ou moins $\frac{3m}{T}$

Annexe 5, 6, 13, 14, 15,

18, 19, 20, 21, 22

30 31 - ? ...

① Balkhuis - Roostbaum



Soit le diagramme de V en fonction du titre N_2 où $V = \frac{V}{m_1 + m_2}$
 Pour N_2 donné, on trace la tangente des intersections avec $N_2 = 0$ et $N_2 = 1$ respectivement N_1 et N_2 .

* Par Euler, pour toute variable extensive

$$\sum \gamma \frac{\partial y_i}{\partial m_i} m_i = 0 \quad \text{où} \quad y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial m_i} \right)$$

Dans notre cas, cela donne:

$$\begin{aligned} & m_1 \left(\frac{\partial N_1}{\partial m_1} \right)_{T_P} + m_2 \left(\frac{\partial N_2}{\partial m_1} \right)_{T_P} = 0 \\ \text{:m} \quad & \left\{ \begin{aligned} N_1 \left(\frac{\partial N_1}{\partial m_1} \right)_{T_P} + N_2 \left(\frac{\partial N_2}{\partial m_1} \right)_{T_P} &= 0 \quad (*) \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Où $N_1 = N_1(T, p, N_2) = N_1 \left(T, p, \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)$; $\frac{\partial N_2}{\partial m_1} = - \frac{m_2}{(m_1 + m_2)^2} = - \frac{N_2}{m}$

d'où $\left(\frac{\partial N_1}{\partial m_1} \right)_{T_P} = \left(\frac{\partial N_1}{\partial N_2} \right)_{T_P} \frac{\partial N_2}{\partial m_1} = - \left(\frac{\partial N_1}{\partial N_2} \right)_{T_P} \frac{N_2}{m}$

de même pour $\left(\frac{\partial N_2}{\partial m_1} \right)_{T_P} = - \left(\frac{\partial N_2}{\partial N_2} \right)_{T_P} \frac{N_2}{m}$

Donc (*) devient

$$N_1 \left(\frac{\partial N_1}{\partial N_2} \right)_{T_P} + N_2 \left(\frac{\partial N_2}{\partial N_2} \right)_{T_P} = 0 \quad (*)$$

* D'autre part, Euler donne aussi

$$\begin{aligned} V &= m_1 N_1 + m_2 N_2 \\ \text{:m} \quad & \left\{ \begin{aligned} N &= N_1 N_1 + N_2 N_2 = (1 - N_2) N_1 + N_2 N_2 \quad \text{qu'il y a (*)} \\ \left(\frac{\partial N}{\partial N_2} \right)_{T_P} &= -N_1 + N_2 + (1 - N_2) \left(\frac{\partial N_1}{\partial N_2} \right)_{T_P} + N_2 \left(\frac{\partial N_2}{\partial N_2} \right)_{T_P} \\ N_2 \left(\frac{\partial N}{\partial N_2} \right)_{T_P} &= \underbrace{-N_2 N_1 + N_2 N_2}_{\text{annulé}} - \underbrace{N_1 N_1 + N_1 N_1}_{\text{annulé}} \\ &= -N_1 + N \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Donc $N_1 = -N_2 \left(\frac{\partial N}{\partial N_2} \right)_{T_P} + N$ geom: $OB = OA - AB$

NB: conséquence de (*): si N_1 présente un extrémum pour un certain titre N_2 , alors N_2 en présente un aussi pour ce même titre N_2 .

~ Van der Waals ~

- Dans les gaz réels :
- (a) une molécule occupe un volume fini, non négligeable
 - (b) les molécules s'exercent des attractions mutuelles.

(a) Une molécule de rayon r , volume v .
On suppose le volume interdit à la particule suivante égal à $8v$ (rayon $2r$).

D'où le volume accessible à la m^e particule : $V - (m-1)8v$
On en déduit le volume accessible moyen :

$$\bar{V} = \frac{V + V - 8v + \dots + V - (m-1)8v}{m}$$

progression arithmétique de raison a , m termes :
 $\frac{m}{2} (1^e \text{ terme} + m^e \text{ terme})$

$$= \frac{\frac{m}{2} [V + V - (m-1)8v]}{m} = V - 4mv \quad (m \text{ suff. } \gg)$$

Le volume interdit par particule, appelé covolume, est de $4v$
On écrit alors la pression thermique : $P_{th} = \frac{nRT}{V - nb}$

(b) L'attraction entre les particules a pour conséquence d'amoincir la pression :

$$P = P_{th} - P_{int} \Rightarrow (P + P_{int})(V - nb) = nRT$$

Là-dessus, Van der Waals émet l'hypothèse que la pression interne est proportionnelle au carré de la densité $\rho = \frac{m}{V}$

$$P_{int} = a \left(\frac{m}{V}\right)^2 \quad (a = c^2 \text{ de } \frac{e}{\sigma})$$

D'où l'équation de Van der Waals (pour 1 mole) :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \equiv \quad \left(P + \frac{a m^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

~ Viriel ~

Écrivons p sous forme d'un développement en série suivant $\frac{1}{V}$:

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots\right) \quad \text{où } B, C \dots \text{ sont des coeff. dep. de } T \text{ uniquement}$$

Pour les gaz légèrement imparfaits on se limite au second coefficient B .

En mécanique statistique, B peut s'exprimer selon

$$B(T) = \frac{N_A}{2} \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{E(r)}{kT}\right)\right] 4\pi r^2 dr$$

où $E(r)$ est l'énergie d'attraction-répulsion de la forme :

$$E(r) = -\frac{u}{r^6} + \frac{v}{r^{12}} \quad \begin{matrix} \text{attraction} & & \text{répulsion} \end{matrix}$$

Il nous donne comment se développent suivant les coefficients du viriel en fonction de p :

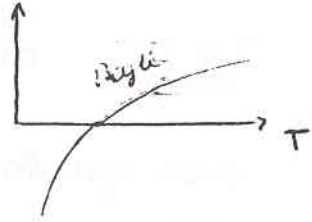
$$\frac{pV}{nRT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots$$

Limitons-nous au premier ordre et remplaçons p par sa valeur (*)

$$1 + \frac{B(T)}{V} = 1 + B'(T) \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B}{V}\right)$$

en négligeant les termes en $\frac{1}{V^2}$ on obtien

$$B'(T) RT = B(T)$$



Signification de $C_{p\xi}$

$dU = dQ + dW$

où dQ représente les éch. de chaleur
 dW le travail fourni

$dW = -p dV$
 $\Rightarrow dQ = dU + p dV$

Ecrivons les différentielles exactes de dU dans les variables

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

T, p, ξ : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T\xi} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{Tp} d\xi$

ainsi que la différentielle exacte de dV dans T, p, ξ :

T, p, ξ $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T\xi} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{Tp} d\xi$ (**)

Cela donne pour dQ ,

en T, V, ξ : $dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V\xi} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T\xi} + p\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{TV} d\xi$

$C_{V\xi}$ = capacité calorifique à volume et composition constantes

$I_{T\xi}$ = chaleur latente d'augm. de volume à Temp et composition constantes

$- \pi_{TV}$ = chaleur de réaction à Température et volume constants

et en T, p, ξ : $dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p\xi} + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi}\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T\xi} + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T\xi}\right] dp$

+ $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{Tp} + p\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{Tp}\right] d\xi$

$h_{T\xi}$ = chaleur donnée au système pour que $\Delta p = 1$

$- \pi_{Tp}$ = chaleur de réaction à Température et pression constantes

$C_{p\xi}$ est la capacité calorifique à pression et composition constantes, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température du système de T à $T + dT$, à p et ξ constantes.

Pour trouver les liens entre $C_{V\xi}, I_{T\xi}, -\pi_{TV}$ et $C_{p\xi}, h_{T\xi}, -\pi_{Tp}$

il faut remplacer dV (**) ds (*) et comparer à ce qu'on

a comme eq avec $C_{p\xi}, h_{T\xi}$ et $-\pi_{Tp}$

TVξ. Etant donné les coefficients:

$$C_{V\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V\xi}, \quad I_{T\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T\xi} + P \quad \text{et} \quad \pi_{TV} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_T$$

et que U est telle que les dérivées mixtes sont réciproques
 $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} \quad \forall x, y \in \{T, P, \xi\}\right)$

on a les relations de Clausius dans les variables T, V, ξ:

$\frac{\partial}{\partial T} (I_{T\xi} - P) = \frac{\partial}{\partial V} C_{V\xi}$	$(e_1)_V$	$(H = U + PV)$
$-\frac{\partial}{\partial V} \pi_{TV} = \frac{\partial}{\partial \xi} (I_{T\xi} - P)$	$(e_2)_V$	
$\frac{\partial}{\partial \xi} C_{V\xi} = -\frac{\partial}{\partial T} \pi_{TV}$	$(e_3)_V$	

TPξ = Avec les coefficients (on a utilisé $dH = dU + Vdp + PdV$
 $= dQ + Vdp$)

$$C_{P\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P\xi}, \quad h_{T\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T\xi} = V \quad \text{et} \quad \pi_{TP} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_T$$

et tenant compte que H possède la même propriété que U, on trouve:

$\frac{\partial}{\partial T} (h_{T\xi} + V) = \frac{\partial}{\partial P} C_{P\xi}$	$(e_1)_P$
$\frac{\partial}{\partial P} \pi_{TP} = \frac{\partial}{\partial \xi} (h_{T\xi} + V)$	$(e_2)_P$
$\frac{\partial}{\partial \xi} C_{P\xi} = -\frac{\partial}{\partial T} \pi_{TP}$	$(e_3)_P$

Les relations e_3 sont appelées relations de Kirchhoff et donnent le LIEN entre capacité calorifique et chaleur de réaction.

En particulier, grâce à $(e_3)_P$:

$$\frac{\partial C_{P\xi}}{\partial \xi} = \sum \frac{\partial C_{P\xi}}{\partial n_{\gamma}} \frac{\partial n_{\gamma}}{\partial \xi} = \boxed{\sum_{\gamma} C_{P\xi} \nu_{\gamma} = -\frac{\partial \pi_{TP}}{\partial T}}$$

on obtient l'équation de Kirchhoff qui permet de déterminer π_{TP} à n'importe quelle température, puisque on écrit souvent les $C_{P\xi}$ sous forme de développement en série en T. ($C_p = C_p(T)$).

(5) Reaction chimique et affinité

Soit un système uniforme en les variables p, T, m et réalisant une réaction chimique.

Le seul phénomène irréversible est cette réaction, et de Dondou a posé

$$\boxed{dQ' = T ds = A d\xi \geq 0} \quad (*)$$

c'est-à-dire que la production d'entropie est liée au degré d'avancement de la réaction.

A est une fonction d'état et α définit comme l'affinité de la réaction.

On retrouve $(*)$ par un raisonnement fort simple dans les variables T, p, ξ .

La chaleur non compensée ne peut dépendre que de $d\xi$ et non de dT et dp ; dQ' restera le même qq soient les accroissements dT ou dp .

Emettons l'hypothèse que la vitesse de réaction est une fonction d'état du système:

$$v = v(p, T, \xi)$$

$$T ds = dQ + dQ' \Rightarrow dQ' = T ds - dQ$$

Les différentielles exactes $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T, p} d\xi$

et $dQ = C_{p, \xi} dT + h_{T, \xi} dp - \kappa_{T, p} d\xi$

nous donnent $\frac{dQ'}{dt} = \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p, \xi} - C_{p, \xi} \right] \frac{dT}{dt} + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T, \xi} - h_{T, \xi} \right] \frac{dp}{dt} + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T, p} + \kappa_{T, p} \right] \frac{d\xi}{dt}$ avec $\frac{d\xi}{dt} = v$

Comme $\frac{dT}{dt}$ et $\frac{dp}{dt}$ sont ≈ 0 de façon aléatoire, pour que

$dQ' > 0$ (second principe) on écrit $\begin{cases} T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p, \xi} - C_{p, \xi} = 0 \\ T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T, \xi} - h_{T, \xi} = 0 \end{cases}$

et on retrouve $(*)$ en posant $\boxed{A = T \left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T, p} + \kappa_{T, p}}$

En travaillant dans T, V, ξ , on avait trouvé

$$\boxed{A = T \left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T, V} + \kappa_{T, V}}$$

Avec la condition $A \frac{d\xi}{dt} \geq 0$ on a

$$\boxed{\begin{matrix} A > 0 & v \geq 0 \\ A < 0 & v \leq 0 \\ A = 0 & v = 0 \end{matrix}}$$

Attention à la troisième condition possible :

$A=0$ et $v \neq 0$: est-ce possible d'avoir une réaction chimique de vitesse finie de manière réversible? NON!

d'où la COND. NÉCESSAIRE ET SUFFISANTE
D'EQUILIBRE VÉRITABLE

$$A=0$$

① Equilibre et maximum de réaction.

$$TdS = dQ + dQ' \quad \text{avec} \quad dQ' = A d\xi$$

nous donne, dans les variables T, p, ξ

$$T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi \right] = C_{p\xi} dT + h_{T\xi} dp + [A - \pi_{T\xi}] d\xi$$

et donc: dS $(dQ = C_{p\xi} dT + h_{T\xi} dp - \pi_{T\xi} d\xi)$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, \xi} &= \frac{C_{p\xi}}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, \xi} &= \frac{h_{T\xi}}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} &= \frac{A - \pi_{T\xi}}{T} \end{aligned}$$

Cette relation indique qu'à température très basse,

$$A \simeq \pi_{T\xi}$$

Dans les variables $TV\xi$, on retrouve les mêmes relations en remplaçant p par V et $h_{T\xi}$ par $I_{T\xi}$.

d'où aussi $A \simeq \pi_{TV}$

Effectuons les dérivées secondes sachant que $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial \xi} = \frac{\partial^2 S}{\partial \xi \partial T}$:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) - \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \pi_{T\xi} + \frac{\pi_{T\xi}}{T^2} = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \xi} C_{p\xi};$$

Grâce à la relation de Kirchhoff $\frac{\partial}{\partial \xi} C_{p\xi} = - \frac{\partial}{\partial T} \pi_{T\xi}$

il nous reste: $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{p, \xi} = - \frac{\pi_{T\xi}}{T^2}$

par un raisonnement semblable en $TV\xi$, on retrouve

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{V, \xi} = - \frac{\pi_{TV}}{T^2}$$

Ces relations sont importantes car elles permettent de retrouver A à n'importe quelle température si on la connaît à T_0 .

(en effet, $\pi_{T\xi}$ peut se développer selon

$$\pi_{T\xi} = \pi_{0p} - \alpha_1 T - \alpha_2 T^2 - \alpha_3 T^3 \dots)$$

⚠ On préférera, pour des températures suffisamment élevées*, le développement de $\pi_{T\xi}$ issu du théorème de Kirchhoff: ⚠

$$\sum \frac{C_{pT}}{T} \nu_i = - \frac{\partial \pi_{T\xi}}{\partial T}$$

càd $\pi_{T\xi} = \pi_{0p} - \int_{T_0}^T \sum \frac{C_{pT}}{T} \nu_i dT$

(* car C_{pT} prend une forme plus compliquée pour T plus basse.)

Pour faire le calcul par \int (déjà fait au labo) si on demande d'affiner en fonction de la température.

Les premiers principes thermodynamiques - Résumé

* On a $dU = dQ - p dV$ et grâce à $ds = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T}$ on obtient $dU = T ds - p dV - dQ'$ avec $dQ' > 0$

Si une transformation se fait à S et V constants, on dit irréversible
 $(dU)_{SV} = -dQ' < 0$

On constate que le signe de la variation d'énergie interne est un indicateur de l'irréversibilité de la réaction.

Si l'énergie interne reste constante, le système ne peut pas être le siège d'une réaction irréversible.

⇒ L'énergie interne U est le potentiel thermodynamique associé aux variables S et V

* Introduisons la fonction ENTHALPIE $H = U + pV$
 $\Rightarrow dH = dU + V dp + p dV$
 $= T ds + V dp - dQ'$

⇒ L'enthalpie H est le potentiel thermodynamique associé aux variables S et p .

* L'ENERGIE LIBRE DE HELMHOLTZ se définit par
 $F = U - TS$
 $\Rightarrow dF = dU - S dT - T dS$
 $= -S dT - p dV - dQ'$

⇒ L'énergie libre de Helmholtz F est le potentiel thermodynamique associé aux variables T et V

* Enfin, définissons l'ENTHALPIE LIBRE ou ENERGIE LIBRE DE GIBBS

énergie maximum libérable sous forme de travail.

$$G = U - TS + pV$$

$$\Rightarrow dG = dU - T ds - S dT + p dV + V dp$$

$$= -S dT + V dp - dQ'$$

⇒ L'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique associé aux variables T et p

* Rassemblons les différentes différentielles sachant que $dQ' = A d\xi$

$dU =$	$T ds$	$- p dV$	$- A d\xi$
$dH =$	$T ds$	$+ V dp$	$- A d\xi$
$dF =$	$- S dT$	$- p dV$	$- A d\xi$
$dG =$	$- S dT$	$+ V dp$	$- A d\xi$

On trouve:

$$A = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{SV} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{Sp} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{TV} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{Tp}$$

des variables qui lui correspondent, on peut exprimer les autres potentiels en fonction de celui-ci grâce aux relations déduites:

$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V\xi} = T$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S\xi} = -P$	$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{SV} = -A$
$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P\xi} = T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S\xi} = V$	$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{SP} = -A$
$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V\xi} = -S$	$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T\xi} = -P$	$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{TV} = -A$
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P\xi} = -S$	$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T\xi} = V$	$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{TP} = -A$

les exemples de ML

=

On parle ici de systèmes ouverts (échange de matière \Rightarrow la variable m_j intervient). On écrit alors les différentielles avec δ au lieu de d (arbitraire au lieu d'être lié à dt).

Ainsi
$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, m} \delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, m} \delta T + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial m_j}\right)_{T, V, m_{i \neq j}} \delta m_j$$

Or on remarque qu'à n constant, les dérivées sont les mêmes

ex:
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, m} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, \varphi}$$

Grâce aux relations données dans les différentielles exactes des potentiels thermodynamiques, à savoir

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

$$dU = TdS - PdV - \sum_j \mu_j dm_j$$

mais pouvons écrire la différentielle exacte δU en variables S, V, m_1, \dots, m_c :

$$\delta U = T \delta S - P \delta V + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial m_j}\right)_{S, V} \delta m_j$$

On fait de même pour les 3 autres variables thermodynamiques

$$\delta H = T \delta S + V \delta P + \sum_j \left(\frac{\partial H}{\partial m_j}\right)_{S, P} \delta m_j$$

$$\delta F = -S \delta T - P \delta V + \sum_j \left(\frac{\partial F}{\partial m_j}\right)_{T, V} \delta m_j$$

$$\delta G = -S \delta T + V \delta P + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial m_j}\right)_{T, P} \delta m_j$$

Si on part de la forme δU ci-dessus et de la différentiation δ des 3 définitions:

$$H = U + PV \quad F = U - TS \quad G = U + PV - TS$$

on trouvera chaque fois $\left(\frac{\partial U}{\partial m_j}\right)_{S, V}$ au lieu du terme final de chacune des 3 expressions ci-dessus. Ce qui nous permet d'écrire

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial m_j}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial m_j}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial F}{\partial m_j}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial G}{\partial m_j}\right)_{T, P}$$

et de définir le POTENTIEL CHIMIQUE μ_j comme étant la grandeur spécifique molaire correspondant à l'énergie libre G du constituant j .

La définition de l'affinité $A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P}$ nous permet de montrer que

$$A = -\sum_j \nu_j \mu_j$$

puisque $\frac{\partial}{\partial \xi} = \sum_j \frac{\partial m_j}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial m_j}$
et $\frac{\partial m_j}{\partial \xi} = \nu_j$

ce qui nous permet de dire que

$$G = \sum_{\gamma} m_{\gamma} \mu_{\gamma}$$

car $G(T, p, m_1, \dots, m_c)$ est une f.^m homogène de degré 1 en les variables m_{γ} .

Différencions cette relation d'Euler

$$\delta G = \sum_{\gamma} \delta m_{\gamma} \mu_{\gamma} + \sum_{\gamma} m_{\gamma} \delta \mu_{\gamma}$$

$$\text{Or } \delta G = -S \delta T + V \delta p + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \delta m_{\gamma}$$

D'où l'équation importante de GIBBS = DUTHEM

$$\boxed{S \delta T - V \delta p + \sum_{\gamma} m_{\gamma} \delta \mu_{\gamma} = 0}$$

Δ est linéaire
 $M_{\text{tot}} = 0$

Les variations s'effectuent sur les variables INTENSIVES T, p, μ_{γ} pendant que les coefficients sont des variables EXTENSIVES S, V, m_{γ} .

Autrement dit, si le système se décrit dans les variables $(T, p, \mu_1, \dots, \mu_c)$, une de ces variables n'est pas indépendante.

Pour les transformations à T et p constantes, l'équation se réduit à

$$\sum_{\gamma} m_{\gamma} \delta \mu_{\gamma} = 0$$

$$\text{Or } \delta \mu_{\gamma} = \sum_i \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial m_i} \right)_{T, p} \delta m_i$$

$$\text{donc } \sum_{\gamma} m_{\gamma} \sum_i \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial m_i} \right)_{T, p} \delta m_i = 0$$

et ce $\forall \delta m_i$
 \Rightarrow tous les coeff doivent s'annuler.

D'où

$$\boxed{\sum_{\gamma} \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial m_i} \right)_{T, p} = 0}$$

Rem: à pet T et

$$\mu_{\gamma} = u_{\gamma} - T s_{\gamma} + p v_{\gamma}$$

139

Influences de T et p sur les constantes d'équilibre

Potentels chimiques des constituants d'un gaz parfait

$-P_m V = 2 \left(\frac{RT}{V} \right)$
 $- \ln N_Y = -RT \ln C_Y$

(1) $\mu_Y(T, C_Y) = G_Y^0(T) + RT \ln C_Y$

$\mu_Y = \phi_Y(T) + RT \ln \frac{m_Y}{m^0} + RT - RT \ln V$
 $\phi_Y + RT = G_Y^0(T)$

or $p_Y = \frac{m_Y}{V} RT = C_Y RT \Rightarrow \mu_Y = G_Y^0(T) + RT \ln p_Y - RT \ln RT$

(2) $\mu_Y(T, p_Y) = \eta_Y(T) + RT \ln p_Y$

$\hookrightarrow G_Y^0(T) - RT \ln RT$

ensuite, $p_Y := N_Y P \Rightarrow \mu_Y = \eta_Y + RT \ln p + \cancel{RT \ln N_Y}$

(3) $\mu_Y(T, p, N_Y) = G_Y^0(T, p) + RT \ln N_Y$

$\hookrightarrow \eta_Y + RT \ln p$

* Réactions entre gaz parfaits

$A = - \sum \nu_Y \mu_Y$ s'écrit selon les 3 formes :

(1) $A = \underbrace{- \sum \nu_Y G_Y^0(T)}_{= RT \ln K_c(T)} - RT \sum \nu_Y \ln C_Y = RT \ln \frac{K_c(T)}{\prod C_Y^{\nu_Y}}$ (A)

(2) $A = \underbrace{- \sum \nu_Y \eta_Y}_{= RT \ln K_p(T)} - RT \sum \nu_Y \ln p_Y = RT \ln \frac{K_p(T)}{\prod p_Y^{\nu_Y}}$ (B)

(3) $A = \underbrace{- \sum \nu_Y G_Y^0(T, p)}_{= RT \ln K_N(T, p)} - RT \sum \nu_Y \ln N_Y = RT \ln \frac{K_N(T, p)}{\prod N_Y^{\nu_Y}}$ (C)
 \rightarrow constante de Guldberg - Waage.

* Relations entre les constantes

$RT \ln K_p(T) = - \sum \nu_Y \eta_Y = \underbrace{- \sum \nu_Y G_Y^0(T)}_{= RT \ln K_c(T)} - RT \ln RT \sum \nu_Y$
 $= RT \ln K_c(T) + RT \ln (RT)^{-\nu}$

d'où $K_p(T) = K_c(T) \cdot (RT)^{-\nu}$

$RT \ln K_N(T, p) = - \sum \nu_Y G_Y^0(T, p) = - \sum \nu_Y \eta_Y - RT \sum \nu_Y \ln p$
 $= RT \ln K_p(T) - RT \ln p^{\nu}$

d'où $K_N(T, p) = K_p(T) \cdot p^{-\nu}$

et on déduit directement

$K_N(T, p) = K_c(T) \left(\frac{RT}{p} \right)^{-\nu}$

* Influences de T et P sur les constantes.

* de P sur $K_N(T, P)$

$$A = RT \ln \frac{K_N(T, P)}{\prod_j N_j^{\nu_j}} \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T, \xi} = RT \left[\frac{\partial \ln K_N(T, P)}{\partial P} \right]_{T, \xi}$$

$$\text{Or } \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T, \xi} = \left[\frac{\partial (-\Delta G)}{\partial P} \right]_{T, \xi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \xi} = - \sum_j \nu_j v_j = - \Delta V_{TP}$$

Autrement dit, une réaction accompagnée d'une diminution de volume est favorisée par une AUGMENTATION de pression.

$$\frac{\partial \ln K_N}{\partial P} = - \frac{\Delta V_{TP}}{RT}$$

* de T sur $K_N(T, P)$

$$A = RT \ln \frac{K_N(T, P)}{\prod_j N_j^{\nu_j}} \Rightarrow \frac{\partial A}{\partial T} = R \frac{\partial \ln K_N}{\partial T}$$

$$\text{Or } \frac{\partial (A/T)}{\partial T} = - \frac{\Delta H_{TP}}{T^2} \text{ d'où } \frac{\partial (\ln K_N)}{\partial T} = - \frac{\Delta H_{TP}}{RT^2}$$

Autrement dit, une réaction endothermique ($\Delta H_{TP} < 0$) est favorisée par une AUGMENTATION de température.

* de T sur $K_p(T)$

$$\ln K^p(T) = \nu \ln P + \ln K_N(T, P)$$

$$\text{d'où } \frac{d}{dT} (\ln K_p(T)) = - \frac{\Delta H_{TP}}{RT^2}$$

* de T sur $K_c(T)$

$$\ln K_c(T) = - \nu \ln RT + \ln K_p$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_c) = - \frac{\nu}{T} - \frac{\Delta H_{TP}}{RT^2} = - \frac{\nu RT + \Delta H_{TP}}{RT^2}$$

$$\text{Or } \Delta H_{TP} - \nu RT = - \Delta H_{TV} \text{ d'où } \frac{d}{dT} (\ln K_c) = - \frac{\Delta H_{TV}}{RT^2}$$

Rq: Lorsque ΔH_{TP} est pratiquement indépendante de T, on peut écrire l'approximation

$$\ln K_p(T) = \frac{\Delta H_{TP}}{T} + c^{\text{te}}$$

(b) systèmes réaux et affinité

Déf: Un système est idéal lorsque les potentiels chimiques sont de la forme:

$$\mu_{\gamma} = \xi_{\gamma}(T, p) + RT \ln N_{\gamma}$$

ou, pour des systèmes polyphasiques:

$$\mu_{\gamma}^{\alpha} = \xi_{\gamma}^{\alpha}(T, p) + RT \ln N_{\gamma}^{\alpha}$$

Ex: Gaz parfaits, solutions fortement diluées.

Déf: Une solution parfaite est idéale quelque soit le titrage.

Un système formé d'une seule phase et d'un seul constituant est considéré comme idéal. Dans ce cas

$$\mu(T, p) = \xi(T, p)$$

Différence entre gaz idéal et solution idéale: forme de ξ , dans la dépendance de p .

Lorsqu'on a affaire à un système non idéal (dit quelconque), on modifie les conditions (T, p, m_1, \dots, m_c) afin de décrire un système dont les potentiels ont la forme idéale. Un tel système est appelé système idéal de référence.

ex: gaz réel à basse pression, solution à grande dilution.

Pour les solutions, on prend parfois le corps pur comme référence.

Affinité

• Une seule phase:

$$A = RT \ln \frac{K_N(T, p)}{\prod_{\gamma} N_{\gamma}^{\nu_{\gamma}}}$$

A l'équilibre: $A=0$ et $K_N(T, p) = \prod_{\gamma} N_{\gamma}^{\nu_{\gamma}}$

• Plusieurs phases

$$A = - \sum_{\gamma} \sum_{\alpha} \nu_{\gamma}^{\alpha} \mu_{\gamma}^{\alpha}$$

qui conduira à la loi de NERNST pour le passage d'un constituant d'une phase à d'autre ($\mu^i \rightarrow \mu^j$)

$$A_{\gamma} = \mu_{\gamma}^i - \mu_{\gamma}^j = \xi_{\gamma}^i(T, p) - \xi_{\gamma}^j(T, p) + RT \ln \frac{N_{\gamma}^i}{N_{\gamma}^j}$$

$$RT \ln K_{\gamma}(T, p)$$

A l'équilibre $A_{\gamma} = 0$ et

loi de distribution de Nernst \rightarrow

$$\frac{N_{\gamma}^i}{N_{\gamma}^j} = K_{\gamma}(T, p)$$

Le rapport des titres ne dépend que de T et p et non de la composition.

• Exemple Amovation CO_2 Ca en présence d'air



$$A = \mu_{\text{CO}_3\text{Ca}} - \mu_{\text{CaO}} - \rho_{\text{CO}_2}^* - RT \ln N_{\text{CO}_2}$$

$$= RT \ln K(p, T) - RT \ln N_{\text{CO}_2}$$

et donc à l'équilibre $K_N(p, T) = N_{\text{CO}_2}$

- Lorsque seule la phase gazeuse est un mélange, et les autres phases sont formées de corps purs, on préférera travailler avec les pressions partielles; ainsi

$$\mu_i = \eta_i(T) + RT \ln p_i$$

pour les constituants i gazeux et

$$\mu_j = \mu_j^\circ(T, p)$$

pour les constituants en phase condensée

$$\Rightarrow A = - \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} \nu_{\gamma}^{\alpha} \mu_{\gamma}^{\alpha} = \overbrace{- \sum_{\alpha'} \sum_j \nu_j^{\alpha'} \mu_j^{\alpha'}(T, p) - \sum_i \nu_i \eta_i(T)}^{RT \ln K(T) \text{ } \textcircled{*}}$$

$$- RT \sum_i \nu_i \ln p_i$$

$$A = RT \ln \frac{K(T)}{\prod_i p_i^{\nu_i}}$$

- ⊙ En phase condensée, les potentiels chimiques sont indépendants de la pression.

À l'équilibre:

$$K(T) = \frac{\prod_{\text{produits}} p_i^{\nu_i}}{\prod_{\text{réactants}} p_j^{\nu_j}}$$

Il est toujours possible de décomposer une grandeur thermodynamique intensive en :

- une partie standard, dépendant de T et p mais pas de la composition ; NOTÉE
- et une partie de mélange, dépendant de T, p et des titres. NOTÉE

TABLE DES GRANDEURS STANDARD ET DE MÉLANGE

(1)	$\mu_T = G_T(p, T) + RT \ln N_T$	$\mu_T^s = G_T(T, p)$	$\mu_T'' = RT \ln N_T$
(2)	$h_T = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_T}{T} \right) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_T}{T} \right)$	$h_T^s = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_T}{T} \right)$	$h_T'' = 0$
(3)	$\Delta_T = \frac{\partial}{\partial T} \mu_T = -\frac{\partial}{\partial T} G_T - R \ln N_T$	$\Delta_T^s = -\frac{\partial}{\partial T} G_T$	$\Delta_T'' = -R \ln N_T$
(4)	$v_T = \frac{\partial}{\partial p} \mu_T = \frac{\partial}{\partial p} G_T$	$v_T^s = \frac{\partial}{\partial p} G_T$	$v_T'' = 0$
(5)	$\Delta_{TP} = \sum_T v_T v_T$	$\Delta_{TP}^s = \sum_T v_T v_T$	$\Delta_{TP}'' = 0$
(6)	$\pi_{TP} = -\sum_T v_T h_T$	$\pi_{TP}^s = -\sum_T v_T h_T^s = T^2 \sum_T v_T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_T}{T} \right)$	$\pi_{TP}'' = 0$
(7)	$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TP} = \sum_T v_T \Delta_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TP}^s = -\sum_T v_T \frac{\partial}{\partial T} G_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TP}'' = -R \sum_T v_T \ln N_T$
(8)	$A = -\sum_T v_T \mu_T$	$A^s = -\sum_T v_T G_T$	$A'' = -RT \sum_T v_T \ln N_T$
(9)	$c_{PT} = \frac{\partial}{\partial T} h_T$	$c_{PT}^s = \frac{\partial}{\partial T} h_T^s$	$c_{PT}'' = 0$

Si le mélange est PARFAIT (ideal qq soit la composition), il suffit pour les grandeurs standard de prendre celles des corps purs à la même T et à la même pression.

Retenons quelques relations importantes entre les grandeurs standard.

$$* \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_T}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} G_T - \frac{G_T}{T^2} \rightarrow -T^2 \sum_T v_T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_T}{T} \right) = -T \sum_T v_T \frac{\partial}{\partial T} G_T + \sum_T v_T G_T$$

càd, avec (6) (7) et (8) :

$$A^s = \pi_{TP}^s + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TP}^s$$

$$* \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{n}{T} \right) \right)_{P\xi} = - \sum \nu_Y \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{U}{T} \right) \right)_{P\xi} = \sum \nu_Y \frac{1}{T^2}$$

$$= \boxed{- \frac{U_{TP}}{T^2} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A'}{T} \right) \right]_{P\xi}}$$

$$* \left(\frac{\partial}{\partial P} A' \right)_{T\xi} = - \sum \nu_Y \left(\frac{\partial}{\partial P} G_Y \right)_{T\xi} = - \sum \nu_Y V'$$

$$= \boxed{- \Delta'_{TP} = \left[\frac{\partial}{\partial P} A' \right]_{T\xi}}$$

⇒ Les AFFINITÉS STANDARD, les CHALEURS DE RÉACTION STANDARD, les ENTHALPIES STANDARD et les DILATATIONS STANDARD s'ajoutent comme les réactions selon la forme

$$X = \sum \nu_Y x_Y$$

l'affinité standard

Par définition, $RT \ln K_N(T, p) = - \sum \nu_i G_{iT}(T, p)$

d'où $A' = RT \ln K_N(T, p)$

et donc,

$$K_N(T, p) = e^{\frac{A'}{RT}}$$

Comme les affinités standard s'additionnent comme les réactions, il est possible de calculer le K_N d'une réaction inconnue par combi de réactions connues.

Les tabulations donnent $K_N(T^0, p^0) = e^{\frac{A^0}{RT^0}}$

où $T^0 = 298,15 \text{ K}$

et $p^0 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

sont les conditions standard.

(13) Théorème de Nernst

* On peut calculer A à toute température par intégration de

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{P, \xi} \quad \text{et de} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T, \xi}$$

connaissant une valeur de A.

* Si on veut calculer A entièrement à partir des mesures calorimétriques, il nous faut déterminer le 2^e terme de

$$A = \pi_{TP} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TP}$$

le premier étant mesurable directement.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TP} = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \left(\frac{\partial S}{\partial m_{\gamma}} \right)_{TP} = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \Delta_{\gamma}$$

où $\Delta_{\gamma} = s'_{\gamma} + s''_{\gamma}$ est l'entropie molaire de γ .

On peut donc évaluer l'affinité standard A' à partir de mesures purement calorimétriques si on connaît les entropies standard spécifiques molaires des γ dans leur état de référence.

* Les 2 principes ne nous permettent de calculer que la variation ΔS . Il nous faut donc un zéro de convention pour S, qui ne peut être arbitraire pour chaque γ , car

$$\sum \nu_{\gamma} s'_{\gamma} = \frac{A' - \pi'_{TP}}{T} \quad \text{ne peut dépendre de ces choix.}$$

THÉORÈME DE NERNST

L'ENTROPIE AU ZÉRO ABSOLU (0K) D'UN COMPOSÉ CRISTALLIN FORMANT UN RÉSEAU PARFAIT ET DONT TOUTES LES PARTICULES SONT DANS LE MÊME ÉTAT QUANTIQUE, EST NULLE QUELQUE SOIT LA PRESSION

ou 3^e PRINCIPE.

* Calculons l'entropie d'un corps pur

$$dS = \frac{dQ + dQ'}{T} \quad \text{Pour 1 mole de corps pur:}$$

$$s_{\gamma}(P, T) - s_{\gamma}(P, 0) = \int_0^T \frac{dQ + dQ'}{T}$$

Rappelons-nous qu'entre les températures de changement de phase, le corps pur est unphasique ($dQ' = 0$ car réversibilité) et que $dQ = c_p dT$.

De plus, à ces températures "critiques", les 2 phases sont en équilibre, c'est-à-dire $A = 0 \Rightarrow dQ' = A d\xi = 0$, et $dQ = -\pi_{PT} d\xi$. Pour 1 mole en chgt de phase ($\Delta \xi = 1$) on a donc $\Delta Q = -\pi_{PT} = L_x =$ chaleur latente de changement de phase. La contribution correspondante à S, à la température T_x , sera $\frac{L_x}{T_x}$.

c_{ps} = capacité calorifique molaire du constituant en phase solide

c_{pl} = idem en phase liquide

c_{pg} = idem en phase gazeuse

et X correspondant à

une fusion si $X = f$

une évaporation si $X = v$

On calcule l'entropie molaire de γ pur à T et p selon:

$$\Delta s_{\gamma}(T, p) - s_{\gamma}(0, p) = \int_0^{T_f} \frac{c_{ps}}{T} dT + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{c_{pl}}{T} dT + \frac{L_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{c_{pg}}{T} dT$$

avec $\Delta s_{\gamma}(0, p) = 0$ pour un cristal parfait.

(c'est-à-dire arrangement moléculaire parfaitement adonné au 0 K; certains composés ne sont pas parfaits: CO , N_2O , NO , oléfines...)

La connaissance de F et G permet de calculer les équations d'état p et V grâce à

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, m} \quad \text{et} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, m}$$

En pratique, on effectue souvent le procédé inverse: on détermine d'abord les fonctions d'état p et V (expérimentalement) puis en déduit les fonctions F et G , généralement inconnues.

* Dans les variables (T, V, m_1, \dots, m_c) ; à T et m constants:

$$F(V, T, m_1, \dots, m_c) = F(V_0, T, m_1, \dots, m_c) - \int_{V_0}^V p \, dV$$

Rappelons-nous que si $V_0 \rightarrow \infty$, on obtient un gaz parfait. En notant d'une * les grandeurs propres aux gaz parfaits, on a

$$F(V, T, m_1, \dots, m_c) = \lim_{V_0 \rightarrow \infty} F(V_0, T, m_1, \dots, m_c) - \lim_{V_0 \rightarrow \infty} \int_{V_0}^V p \, dV$$

expression devenant, pour les gaz parfaits:

$$F^*(V, T, m_1, \dots, m_c) = \lim_{V_0 \rightarrow \infty} F^*(V_0, T, m_1, \dots, m_c) - \lim_{V_0 \rightarrow \infty} \int_{V_0}^V p^* \, dV$$

et on obtient par différence:

$$F(V, T, m_1, \dots, m_c) = F^*(V, T, m_1, \dots, m_c) - \lim_{V_0 \rightarrow \infty} \int_{V_0}^V (p - p^*) \, dV$$

\Rightarrow on peut connaître F d'un gaz réel, connaissant F^* d'un gaz parfait et l'équation d'état $p = p(V, T, m_1, \dots, m_c)$

* Par un raisonnement similaire appliqué à l'énergie libre de Gibbs:

$$G(p, T, m_1, \dots, m_c) = G^*(p, T, m_1, \dots, m_c) + \lim_{p_0 \rightarrow 0} \int_{p_0}^p (V - V^*) \, dp$$

(où $p_0 \rightarrow 0$ donne un gaz parfait).

$$* \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial m_j} \right)_{T, p} = \mu_j^* + \lim_{p_0 \rightarrow 0} \int_{p_0}^p (v_j - v_j^*) \, dp \quad \text{avec} \quad v_j^* = \frac{RT}{p}$$

Cette relation montre la modification du potentiel chimique due à l'état "réel" du gaz.

$$* \quad A = - \sum_j \nu_j \mu_j = A^* - \sum_j \nu_j \int_{p_0}^p (v_j - v_j^*) \, dp$$

Définissons une pseudo-constante d'équilibre K telle

$$\text{que} \quad A = RT \ln \frac{K}{\prod_i p_i^{\nu_i}}, \quad \text{et sachant que} \quad A^* = RT \ln \frac{K_p(T)}{\prod_i p_i^{\nu_i}}$$

ou a :

$$RT \ln \frac{K}{K^*(T)} = - \sum \nu_i \int_0^P (v_i - v_i^*) dp$$

où $K^* = K(\text{gaz parfait})$

NB : $K = K(P, T, m_i)$

Cette relation montre l'écart aux lois des gaz parfaits.

7269

Utilisons l'équation du viriel: $p = \frac{mRT}{V} \left(1 + B \frac{m}{V} \right)$

Pour un gaz parfait $p^* = \frac{mRT}{V} \Rightarrow p - p^* = m^2 B \frac{RT}{V^2}$

d'où

$$F = F^* - \int_{\infty}^V m^2 B \frac{RT}{V^2} dV$$

$$F = F^* + \frac{m^2 B RT}{V} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial F^*}{\partial T} \right)_V + \frac{m^2 R}{V} (B(T) + T B'(T))$$

On a $U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$

$$= F^* + \cancel{\frac{m^2 B RT}{V}} - T \left(\frac{\partial F^*}{\partial T} \right)_V - T \frac{m^2 R}{V} (T B'(T) + B(T))$$

$$U = U^* - \frac{m^2 T^2 R}{V} \frac{dB}{dT}$$



Or $\frac{dB}{dT} > 0$ sauf à très haute T où $\frac{dB}{dT} = 0$ (et même < 0)

On montre alors facilement que U est une fonction croissante du volume:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U^*}{\partial V} \right)_T + m^2 \frac{T^2}{V^2} R \frac{dB}{dT} > 0$$

En conséquence, si le volume d'un gaz réel croît (détente) sans travail extérieur, il y a refroidissement si le système est isolé

$$dU = 0$$

$$\Rightarrow m^2 \frac{T^2}{V^2} R \frac{dB}{dT} = 0 \Rightarrow V \text{ croît, } T \text{ diminue.}$$

Diagramme et segments inverses

Un système de c constituants à la température T et pression p .
 ϕ phases
 π' réactions chimiques
 (passage $(j)' \rightarrow (j)''$ n'est pas une réaction chimique!)

L'état d'un tel système est déterminé si l'on connaît

$$T, p, (N_1^\alpha, \dots, N_c^\alpha), (N_1^\beta, \dots, N_c^\beta), \dots, (N_1^\phi, \dots, N_c^\phi)$$

c'est-à-dire $2 + c\phi$ variables, dont certaines ne sont pas indépendantes. En effet:

* les ϕ relations indiquant que $\sum_i N_i^\alpha = 1$ (dans chaque phase)

* les $\phi - 1$ relations indiquant, pour chaque constituant, l'équilibre de composition entre chaque phase:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\phi \quad (i = 1, \dots, c)$$

soit $c(\phi - 1)$ relations;

* et enfin π' réactions chimiques, donc π' relations d'équilibre $\sum_\gamma \sum_\alpha \nu_{\gamma\alpha}^\alpha \mu_\gamma^\alpha = 0 \quad (p = 1, \dots, \pi')$

\Rightarrow soit au total $\phi + c(\phi - 1) + \pi'$ relations entre les $2 + c\phi$ variables.

La VARIANCE du système (n^b de variables intensives indépendantes) est donc de

$$W = 2 + c\phi - \phi - c\phi + \phi - \pi'$$

$$W = 2 + (c - \pi') - \phi$$

À l'équilibre, il reste W variables intensives à spécifier pour déterminer le système de façon unique.

Rq * γ rigoureusement insoluble dans la phase α

\Rightarrow on perd une relation $\mu_\gamma^\alpha \neq \mu_\gamma^\beta = \dots$

mais la relation $N_\gamma^\alpha = 0$ compense.

* $(c - \pi') \equiv$ "n^b de constituants indépendants"

* cas des équilibres osmotiques: on introduit plusieurs pressions

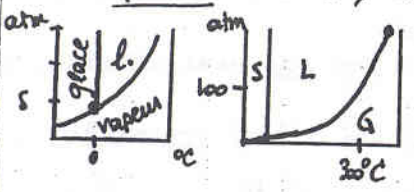
* les variables de composition (N_γ^α) doivent diminuer en nombre chaque fois que le système se caractérise par

$$N_\gamma^\alpha = N_\gamma^\beta$$

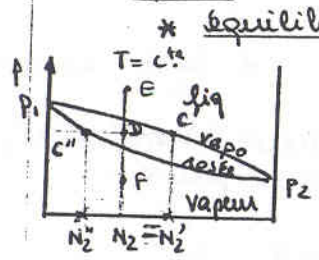
(cas du point critique de solubilité, du point azeotropique)

* $c = 1$: point critique invariant car 2 phases et relation $v^l(p, T) = v^g(p, T) \Rightarrow W = 2 + 1 - 2 - 1 = 0$

- 1 phase: $W=2$, divariant \Rightarrow on donne p, T (p. ex.)
- 2 phases: $W=1$, monovariant. On donne $T \Rightarrow$ la pression d'équilibre est déterminée. \Rightarrow tous ces points d'éq. forment un DIAGRAMME.
- 3 phases: $W=0$; invariant. Point triple \equiv eq. entre les 3 phases. Point unique ($v^l = v^g$)



- (2) 2 composants sans réaction chimique $c=2, r'=0 \Rightarrow W = 4 - \phi$
- 1 phase: $W=3$ on donne p, T, N (mél. binaire de gaz)
 - 2 phases: $W=2$



* Equilibre liquide-vapeur

$E \equiv$ solution liquide de titre N_2 .
 $D \equiv$ équilibre entre une phase vapeur de titre N_2' et une phase liquide de titre N_2'' . (CONVENTION!)
 $F \equiv$ solution vapeur de même titre N_2

$p_1 =$ tension de vapeur saturante du constituant 1
 $p_2 =$ tension " " " " " 2

La convention nous permet de formuler la RÈGLE DES SEGMENTS INVERSES:
 N_2 (en D) représente la composition globale du système

$$N_2 = \frac{m'_2 + m''_2}{\frac{m'_1 + m'_2}{m'} + \frac{m''_1 + m''_2}{m''}}$$

mais $m'_2 = m' N'_2$ et $m''_2 = m'' N''_2$

LE RAPPORT DES NOMBRES DE MOLES DANS LES PHASES G ET L EST EGAL AU RAPPORT DES LONGUEURS C'D ET DC''

$$\Rightarrow N_2 (m' + m'') = m'_2 + m''_2$$

$$\Rightarrow m' (N_2 - N'_2) = m'' (N''_2 - N_2)$$

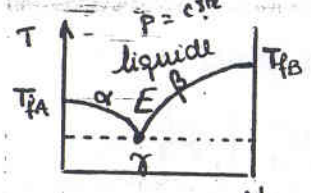
$$\Rightarrow \frac{m''}{m'} = \frac{N_2 - N'_2}{N''_2 - N_2} = \frac{C'D}{DC''}$$



Mais en pratique, les courbes présentent souvent un maximum (ou un minimum) et sont tangentes en ce point. De plus, les 2 phases y ont la même composition. C'est le point azeotrope.

* Equilibre solution-cristal

- Les 2 c. sont solubles l'un dans l'autre en phase solide
 \Rightarrow identique à liquide-vapeur. Courbes liquidus et solidus.
- Les 2 c. ne sont pas solubles l'un dans l'autre \Rightarrow P^c EUTECTIQUES

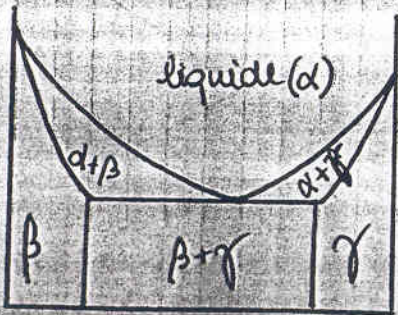


Les seules phases possibles sont: liquide (solution), cristaux A et cristaux B.
 $\alpha \equiv$ cristaux A + liquide.
 $\beta \equiv$ cristaux B + liquide

Les cristaux sont purs ($N_A=1$ ou $N_B=1 \rightarrow$ axes verticaux), pendant que le point représentatif de la solution suit la courbe α ou β , selon qu'elle s'appauvrit ou s'enrichit en const. A.

En dessous du point eutectique, les 2 constituants sont ent. cristallisés et possèdent la "composition" initiale.

- Les 2 c. sont partiellement miscibles



$\beta =$ cristaux mixtes riches en A
 $\gamma =$ cristaux mixtes riches en B

CH 2 Stabilité des systèmes en régime

(1) Conditions générales de stabilité

Soit un système décrit dans les variables T, p, ξ .
 On dit que le système est STABLE si le système PERTURBÉ $\xi + \delta\xi$ revient SPONTANÉMENT vers l'état ξ .
 Ainsi, si $\delta\xi > 0$, il faut $\frac{d\xi}{dt} < 0$ pour que ce retour soit possible

\Rightarrow CNS $\frac{d\xi}{dt} \cdot \delta\xi < 0$ (De Dondu)
 $\forall \delta\xi < 0$

(2) Conditions hémiocynamiques de stabilité

Dans le cas du faux équilibre ($\chi = 0, A \neq 0$), il n'y a aucune stabilité puisque, χ étant nulle, le système perturbé reste perturbé.

D'où la PREMIERE CONDITION DE STABILITE $A = 0$

La notation P' indiquant une perturbation par rapport à P , et x, y étant les variables non perturbées (T, p en l'occurrence), on a

$(A)_{P'} = (A)_P + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,xy} \delta\xi$

Grâce au second principe $A \cdot \chi > 0$, on peut écrire

$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,xy} \delta\xi \cdot \chi_{P'} > 0$. A cause de la condition de De Dondu, on a

la SECONDE CONDITION DE STABILITE $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{xy} < 0$

(3) Expression des conditions 1 et 2 à l'aide des potentiels hémiocynamiques

Les relations

$A = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{SV} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{Sp} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{TV} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{Tp}$

donnent immédiatement les 4 couples de conditions

* $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{SV} = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2}\right)_{SV} > 0$ U est minimum à S et V est

* $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{Sp} = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi^2}\right)_{Sp} > 0$ H est minimum à S et p est

* $\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{TV} = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}\right)_{TV} > 0$ F est minimum à T et V est

* $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{Tp} = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{Tp} > 0$ G est minimum à T et p est

On écrit plus couramment $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{Tp} = G_{Tp}$



1) Expression de la composition en fonction des potentiels chimiques

1) Différentielle totale de $\frac{A}{T}$

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{p, \xi} dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T, \xi} dp + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T, p} d\xi$$

$$= -\frac{U_{TP}}{T^2} dT - \frac{\Delta_{TP}}{T} dp - \frac{G_{TP}}{T} d\xi$$

$$G_{TP} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T, p} = + \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial \xi}\right)_{T, p} = + \sum_{\gamma} \sum_i \nu_{\gamma} \nu_i \mu_{\gamma i} \quad \text{où } \mu_{\gamma i} = \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial n_i}\right)_{T, p}$$

2) Equation de Gibbs-Duhem

Par Euler, nous avons $G = \sum_{\gamma} m_{\gamma} \mu_{\gamma}$

Différentions: $\delta G = \sum_{\gamma} (\delta m_{\gamma} \mu_{\gamma} + m_{\gamma} \delta \mu_{\gamma})$

= Or la différentielle de G en (T, p, ξ) est $\delta G = -S \delta T + V \delta p + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \delta m_{\gamma}$

d'où l'équation de GIBBS-DUHEM

$$S \delta T - V \delta p + \sum_{\gamma} m_{\gamma} \delta \mu_{\gamma} = 0$$

A T, p constants, on a $\sum_{\gamma} m_{\gamma} \delta \mu_{\gamma} = 0$

Or $\delta \mu_{\gamma} = \sum_i \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial n_i}\right)_{T, p} \delta n_i$

D'où $\sum_{\gamma} \sum_i m_{\gamma} \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial n_i}\right)_{T, p} \delta n_i = 0 \quad \forall \delta n_i$

Donc

$$\sum_{\gamma} m_{\gamma} \mu_{\gamma i} = 0$$

Par définition, on a alors $\mu_{\gamma\gamma} = -\frac{1}{m_{\gamma}} \sum_{i \neq \gamma} \mu_{\gamma i} m_i$

D'où $G_{TP} = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma}^2 \mu_{\gamma\gamma} + \sum_{\gamma} \sum_{i \neq \gamma} \nu_{\gamma}^2 \mu_{\gamma i}$

$$= -\sum_{i \neq \gamma} \sum_{\gamma} \frac{\nu_{\gamma}^2}{m_{\gamma}} \mu_{\gamma i} m_i + \sum_{\gamma} \sum_{i \neq \gamma} \nu_{\gamma}^2 \mu_{\gamma i}$$

$$= \sum_{\gamma} \frac{\nu_{\gamma}}{m_{\gamma}} \sum_i \mu_{\gamma i} (m_{\gamma} \nu_i - m_i \nu_{\gamma})$$

(*) le terme $i=\gamma$ est nul...

En permutant les rôles de γ et i , la somme ne change pas.

D'où $G_{TP} = \frac{1}{2} (G_{TP}(\gamma, i) + G_{TP}(i, \gamma))$ (et $\mu_{\gamma i} = \mu_{i\gamma}$)

$$= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\gamma} \mu_{\gamma i} \left\{ \frac{\nu_{\gamma}}{m_{\gamma}} (m_{\gamma} \nu_i - m_i \nu_{\gamma}) + \frac{\nu_i}{m_i} (m_i \nu_{\gamma} - m_{\gamma} \nu_i) \right\}$$

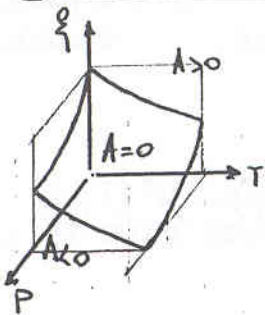
$$= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\gamma} \mu_{\gamma i} m_{\gamma} m_i \left\{ \frac{\nu_{\gamma}}{m_{\gamma}} \left(\frac{\nu_i}{m_i} - \frac{\nu_{\gamma}}{m_{\gamma}}\right) + \frac{\nu_i}{m_i} \left(\frac{\nu_{\gamma}}{m_{\gamma}} - \frac{\nu_i}{m_i}\right) \right\}$$

$$G_{TP} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{\gamma} \mu_{\gamma i} m_{\gamma} m_i \left(\frac{\nu_{\gamma}}{m_{\gamma}} - \frac{\nu_i}{m_i}\right)^2$$

On en déduit que la condition $G_{TP} > 0$ est satisfaite si tous les $\mu_{\gamma i}$ sont négatifs.

Cette condition est toujours satisfaite pour des systèmes idéaux ($\mu_{\gamma} = \mu_{\gamma}^{\circ}(T, p) + RT \ln \frac{m_{\gamma}}{m}$)

10) Equilibre en synergie



UN DÉPLACEMENT D'ÉQUILIBRE est un déplacement, pour un système fermé, sur la surface $A(T, P, \xi) = 0$
 \Rightarrow $A=0$ et $\delta A=0$

D'où

$$\delta A = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P, \xi} \delta T + \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T, \xi} \delta P + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T, P} \delta \xi = 0$$

Or $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T}\right)\right]_{P, \xi} = \frac{1}{T} \frac{\partial A}{\partial T} - \frac{A}{T^2} = - \frac{\eta_{TP}}{T^2}$

d'où $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P, \xi} = \frac{A - \eta_{TP}}{T}$, et comme $\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T, \xi} = -\Delta_{TP}$
 et $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T, P} = -G_{TP}$

on a, sur la surface d'équilibre:

$$= \frac{\eta_{TP}}{T} \delta T + \Delta_{TP} \delta P + G_{TP} \delta \xi = 0$$

la RELATION DE DÉPLACEMENT D'ÉQUILIBRE en (T, P, ξ) .

(1) Déplacement isobare $\delta P = 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{\delta \xi}{\delta T}\right)_P = - \frac{\eta_{TP}}{T G_{TP}}$$

Pour la condition de stabilité $G_{TP} > 0$
 et comme $T > 0$

on en déduit que $\left(\frac{\delta \xi}{\delta T}\right)_P$ est de signe opposé à celui de η_{TP} .

Théorème de Van't Hoff

Une réaction EXOTHERMIQUE ($\eta_{TP} > 0$) est favorisée par un abaissement de température
 ENDOOTHERMIQUE ($\eta_{TP} < 0$) par une augmentation de température

(2) Déplacement isotherme $\delta T = 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{\delta \xi}{\delta P}\right)_T = - \frac{\Delta_{TP}}{G_{TP}} \Rightarrow \frac{\delta \xi}{\delta P} \text{ de signe opposé à celui de } \Delta_{TP}$$

Théorème de Le Châtelier

Une réaction accompagnée d'une AUGMENTATION DE VOLUME ($\Delta_{TP} > 0$) sera favorisée par une diminution de pression (et vice-versa) à T constante.

(3) Déplacement isomassique \Rightarrow Clapeyron.

▷ Systeme 1 constituant, 2 phases à l'équilibre.

$$(\gamma)' \rightarrow (\gamma)''$$

A est independant de ξ puisque $A = \mu'(T,p) - \mu''(T,p)$
(ce qui est logique puisqu'il n'y a pas de réaction chimique; $\delta\xi = 0$)

$$\Rightarrow \delta A = \frac{A - \eta_{TP}}{T} \delta T - \Delta_{TP} \delta p$$

D'où, pour un déplacement d'équilibre

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_\xi = - \frac{\eta_{TP}}{T \Delta_{TP}}$$

Pour un changement d'état, $-\eta_{TP} = L$ (chaleur latente)

$$\text{et } \Delta_{TP} = v'' - v'$$

D'où la Relation de Clapeyron pour un changement de phase.

$$\boxed{\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{L}{T(v'' - v')}} \quad (v: \text{volume molaire}) \quad \left(v = \frac{V}{m}\right)$$

↳ Dans le cas particulier liquide-vapeur, on néglige le volume molaire liquide devant le volume molaire vapeur ($v' \ll v''$).

Si on suppose la vapeur étant un gaz parfait, on a alors

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{p}{T} \frac{L_v}{RT} \quad \text{càd} \quad \boxed{\frac{\delta \ln p}{\delta T} = \frac{L_v}{RT^2}}$$

• Une autre approche consiste à considérer L_v suffisamment indépendante de la température (dans le domaine de T considéré), d'où

$$\boxed{\ln p = - \frac{L_v}{RT} + \text{cte}}$$

C'est une méthode de détermination graphique de L_v (tracer $\ln p$ en fonction de $\frac{1}{T}$).

• Utilisons une autre expression de A:

$$A = \eta_{TP} + T \left(\frac{\partial \eta}{\partial \xi}\right)_T = 0 \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \mu_i'$$

$$\text{d'où } \eta_{TP} = - T (\eta'' - \eta')$$

ce qui nous donne

$$\boxed{\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\eta'' - \eta'}{v'' - v'}}$$

7221
② Déplacements d'équilibre pour des systèmes curvains.

On utilisera les variables T, p, N_1, \dots, N_c plutôt que T, p, ξ .

Soit un système biphasique de c constituants, sans autres réactions que les passages d'une phase à l'autre
 $(\gamma)' \rightarrow (\gamma)''$

$$\Rightarrow w = 2 + c - \phi = c$$

$$A_\gamma = \mu_\gamma' - \mu_\gamma'' = 0 \quad \gamma = 1, \dots, c$$

Déplacement d'équilibre $\Rightarrow \delta A_\gamma = 0$ et $\delta \mu_\gamma' = \delta \mu_\gamma'' = \delta \mu_\gamma$

L'équation de Gibbs-Duhem

$$S \delta T - V \delta p + \sum_\gamma n_\gamma \delta \mu_\gamma = 0$$

nous donnera successivement

$$= S' \delta T - n' \delta p + \sum_\gamma N_\gamma' \delta \mu_\gamma = 0$$

$$\text{et } S'' \delta T - n'' \delta p + \sum_\gamma N_\gamma'' \delta \mu_\gamma = 0$$

d'où, par différence:

$$(S'' - S') \delta T - (n'' - n') \delta p + \sum_\gamma (N_\gamma'' - N_\gamma') \delta \mu_\gamma = 0$$

Dans le cas particulier à 1 seul constituant, on a $N' = N''$ et on retrouve la relation de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{S'' - S'}{n'' - n'}$$

(2) Théorème de Gibbs-Koneralov

⚠ Au point azéotrope, les titres dans les 2 phases en équilibre sont identiques. On appelle cet état un **ETAT EQUITITRE**.

$$N_1' = N_1''$$

À qui ajoute une relation entre les variables intensives
 $\Rightarrow W = 2 - 1 = 1$.

Théorème 1

Si dans un déplacement d'équilibre ISOTHERME d'un système à 2 phases, la composition des 2 phases devient la même, la pression doit passer par un EXTREMUM

L'équation des systèmes ouverts

$$(s'' - s') \delta T - (v'' - v') \delta p + \sum_{\gamma} (N_{\gamma}'' - N_{\gamma}') \delta \mu_{\gamma} = 0 \quad (*)$$

dérivent, pour $\delta T = 0$ et $N_{\gamma}'' = N_{\gamma}'$

$$\boxed{\delta p = 0}$$

Application à un système linéaire à 2 phases sans réaction ($W=2$);
 Exprimons $\mu_1 = \mu_1(T, \mu_2)$ où T et μ_2 sont les variables indépendantes. Pour T constant, faisons varier μ_2

$$(*) \Rightarrow (v'' - v') \frac{\delta p}{\delta \mu_2} = (N_1'' - N_1') \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_2} \right)_{T, p} \delta \mu_2 + (N_2'' - N_2') \delta \mu_2$$

On voit tout de suite que pour un état équilibré $\boxed{\frac{\delta p}{\delta \mu_2} = 0}$

(les μ_i sont de + en + croissantes de N_i).
 Pour les 2 courbes $p(N_2')$ et $p(N_2'')$, on a 3 points communs:

$$N_2' = N_2'' = 0 ; \quad N_2' = N_2'' = 1 \quad \text{et} \quad N_2' = N_2'' \text{ (équilibre).}$$

Théorème 2

Si au cours d'un déplacement d'équilibre ISOBARE, le système passe par un état équilibré, la température passe par un EXTREMUM en cet état

En posant $\delta p = 0$ et $N_{\gamma}' = N_{\gamma}''$ dans (*) on trouve $\boxed{\delta T = 0}$

Récapitulatif 1.

Si, au cours d'un déplacement d'équilibre isotherme, la pression passe par un extrémum, alors cet état est **EQUITITRE**.

2 constituants, linéaire, sans réaction $\Rightarrow W = 2$
 Choisissons T et μ_2 comme variables indépendantes

Les équations de Gibbs-Duhem pour $\delta T = 0$ et $\delta \mu_2 \neq 0$

$$\begin{cases} v' \delta p - N_1' \delta \mu_1 = N_2' \delta \mu_2 & \text{(phase liquide)} \\ v'' \delta p - N_1'' \delta \mu_1 = N_2'' \delta \mu_2 & \text{(phase gazeuse).} \end{cases}$$

ou

$$\delta p = \frac{\begin{vmatrix} N_2'' & -N_1'' \\ v' & -N_1' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} v' & -N_1' \\ v'' & -N_1'' \end{vmatrix}} \delta \mu_2 = 0 \quad \text{si} \quad \boxed{N_2' = N_2'' \text{ et } N_1' = N_1''}$$

La démo est identique ($v \rightarrow s$) pour la

Réciproque 2

d'équilibre.

Si, au cours d'un déplacement isobare, la température passe par un état extrême, cet état est ÉQUILIBRE

(22) solutions idéales et parfaites

Une solution idéale est un cas particulier de système idéal. Chaque constituant est caractérisé par un potentiel du type

$$\mu_\gamma = G_\gamma(T, p) + RT \ln N_\gamma$$

C'est le cas des solutions diluées (un N_γ très grand).
 ↳ c'est le solvant.

Lorsque la solution est idéale quelque soit la concentration, elle est PARFAITE.

Même en solution diluée, un électrolyte peut présenter de grands écarts par rapports à l'idéalité.

Mais les solutions de molécules de structures voisines présentent un domaine d'idéalité fort étendu.

COEF. DE COMPRESSIBILITÉ: $\chi_\gamma^* = - \frac{1}{v_\gamma^*} \left(\frac{\partial v_\gamma^*}{\partial p} \right)_T$
 où $v_\gamma^* =$ vol. spécifique molaire de γ dans la solution idéale.

Première approximation: χ_γ^* indépendant de p
 Soit v_γ^{*0} le vol. spéc. molaire extrapolé à $p=0$,
 on a:

$$v_\gamma^* = v_\gamma^{*0} \exp(-\chi_\gamma^* p) \approx v_\gamma^{*0} (1 - \chi_\gamma^* p)$$

$$-v\chi = \frac{dv}{dp} \Rightarrow -\chi p = \ln \frac{v}{v_0} \Rightarrow v = v_0 \exp(-\chi p)$$

Or $v_\gamma^* = \frac{\partial G_\gamma}{\partial p}$ (d'après les relations des systèmes idéaux, cf (14)).

D'où $G_\gamma(p, T) = G_\gamma^0(T) + v_\gamma^{*0} p (1 - \frac{1}{2} \chi_\gamma^* p)$

En comparant avec les gaz parfaits, on voit que les solutions idéales dépendent de la même manière des hautes pressions, de manière très différente de la pression:

$\chi_\gamma^* \ll$ pour un liquide

$$G_\gamma^l(T, p) = G_\gamma^l(T) + v_{0,\gamma}^* p \quad (\text{liquide})$$

$$G_\gamma^g(T, p) = G_\gamma^g(T) + RT \ln p \quad (\text{gaz})$$

Propriétés fondamentales des solutions idéales:

* $\mu_\gamma = G_\gamma(T, p) + RT \ln N_\gamma \Rightarrow N_\gamma \rightarrow 1 \rightarrow \mu_\gamma \approx G_\gamma$

$G_\gamma(T, p)$ est donc le potentiel de γ pur.
 $RT \ln N_\gamma \approx$ variation du potentiel lors du mélange dans une solution parfaite.

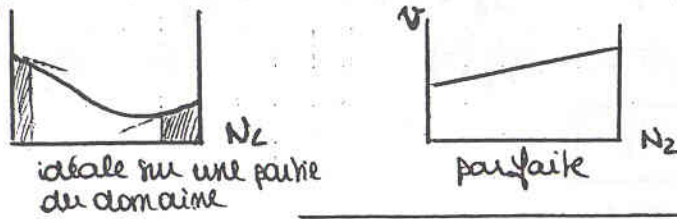
* $v_\gamma = \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial p} = \frac{\partial G_\gamma(T, p)}{\partial p} \Rightarrow v_\gamma = v_\gamma(T, p)$

- $\frac{h_\gamma}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_\gamma}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_\gamma}{T} \right) \Rightarrow h_\gamma = h_\gamma(T, p)$

\Rightarrow A T et p constantes, enthalpies et volumes molaires sont constants dans tout le domaine d'idéalité.

le volume molaire propre $\frac{v}{m} = \frac{1}{m} \sum m_y v_y = \sum \frac{N_y}{m} v_y = v$ (*)
 et l'enthalpie molaire globale $\frac{H}{m} = \frac{1}{m} \sum m_y h_y = \sum \frac{N_y}{m} h_y = h$ (*)
 varient linéairement avec le titre.

Différence entre solution idéale et solution parfaite:



Ainsi, une solution parfaite, en se mélangeant à T et p csts, ne varie pas en volume et ne dégage pas de chaleur.

Si on note v^* et h^* les volumes et enthalpies molaires pour les solutions parfaites et idéales, les relations (*)

* sont valables dans tout le domaine de concentration pour les solutions parfaites (h_y^* et v_y^* sont les enthalpies et volumes molaires des y purs);

* mais ne le sont que pour N_1 assez proche de 1 dans les solutions seulement idéales.

Donc pour le solvant

$$h_1^* = h_1^0 \quad \text{et} \quad v_1^* = v_1^0 \quad (0 \equiv \text{"pur"})$$

$$\text{mais en général, pour le soluté,} \\ h_2^* \neq h_2^0 \quad \text{et} \quad v_2^* \neq v_2^0$$

Pour les solutions idéales, on écrit (en toute généralité)

$$H^0 = m_1 h_1^0(T, p) + m_2 h_2^0(T, p) \quad \text{AVANT LE MÉLANGE}$$

$$\text{et} \quad H = m_1 h_1^* + m_2 h_2^* \quad \text{APRÈS LE MÉLANGE}$$

$$\text{d'où l'enthalpie de mélange } h^m = \frac{H - H^0}{m_1 + m_2} = N_2 (h_2^* - h_2^0)$$

$$\text{Rappel} \quad dU = dQ - pdV \quad \text{et} \quad H = U + pV \\ -Vdp - pdV, \quad dH = dU \quad \Rightarrow \quad dQ = dH \quad \text{à} \quad p \quad \text{cst}$$

\Rightarrow à T, p csts, $dQ = dH$ est le dégagement (ou l'absorption) de chaleur par le thermostat qui maintient T cste.

On en déduit également le volume de mélange $v^m = N_2 (v_2^* - v_2^0)$

Lorsqu'on mélange 2 constituants purs, $v^m \neq 0$ et $h^m \neq 0$.

Mais lorsqu'on mélange 2 solutions idéales (de mêmes γ) de titres différents, il n'y a pas de variation de volume ou de dégagement calorifique. ?

(23) Systèmes symétriques et distymétriques.

Avant-propos: Tensions de Vapeur (Raoult - Henry). gaz parfait
 1) Solutions parfaites.
 Solution parfait en équilibre avec sa vapeur $\Rightarrow \mu'_y = \mu''_y$

$$\Rightarrow G'_y(T, P) + RT \ln N'_y = \eta''_y(T) + RT \ln P''_y$$

Si $RT \ln k_y = G'_y(T, P) - \eta''_y(T)$ Rem: solvant = celui en plus grande quantité

Alors $P''_y = k_y N'_y$

k_y dépend faiblement de p .
 $\frac{\partial \ln k_y}{\partial p} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G'_y}{\partial p} \right) = \frac{v''_y}{RT}$ où v''_y est le volume spécifique molaire de y en solution.
 $\frac{dk_y}{k_y} = \frac{v''_y}{RT} dp \approx 10^{-3}$ pour un volume molaire de $20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ (à 1 atm) et 300 K.
 \Rightarrow on considère k_y indépendant de p .

Pour γ pur ($N'_y = 1$) $k_y = P^0_y$: $P''_y = P^0_y N'_y$
 tension de vapeur du solvant pur. Loi de Raoult (sol. parfaites)

"énonçant: Dans une sol. parfaite, la tension de vapeur de chaque constituant est proportionnelle à son titre de solution."

TENSION DE VAPEUR TOTALE: $P = \sum_y P''_y = \sum_y P^0_y N'_y$

Si une telle tension de vapeur obéit à la loi de Raoult, alors le potentiel chimique obéit à la forme

$$\mu_y = G'_y(T, P) + RT \ln N'_y$$

Solution binaire (solvant=1, soluté=2)

$P_1 = P^0_1 N_1 = P^0_1 \frac{m_1}{m_1 + m_2}$; si $\Delta P_1 = P^0_1 - P_1$ est l'abaissement de pression dû à la mise en solution de 2,

$\Delta P_1 = P^0_1 (1 - N_1) = P^0_1 N_2$

Si le soluté est non volatil ($P_{i \neq 1} = 0 \Rightarrow P = P_1$) on peut calculer sa masse molaire

$\Delta P = P^0_1 \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}$ (connaissant P^0_1, m_1, m_2 et M_1 , mesurant ΔP).

2) Solutions idéales

Dans le domaine d'idéalité:

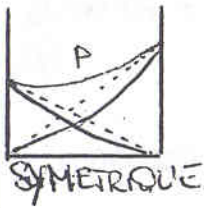
$$\begin{cases} P''_1 = P^0_1 N'_1 \\ P''_2 = k_2 N'_2 \end{cases} \text{ Loi de Henry (solutions idéales)}$$

"La tension de vapeur des corps dissous est proportionnelle à leurs titres."

Si plusieurs solutés

Calculons $\frac{\Delta P_1}{P_1} = \frac{P^0_1 - P_1}{P_1} = 1 - N'_1 = \sum \frac{N'_i}{N'_1}$ (si plusieurs solutés).
 (formule de Köp)

\Rightarrow Raoult "l'abaissement relatif de la TV du solvant est égal à la somme des titres des corps dissous." (la nature des solutés n'a aucune influence!)



... en montrant que p_1 et p_2 sont assimilées à des droites. Autrement dit,

si les $c-1$ solutés obéissent à Henry, alors le solvant obéit à Henry. Raoult.

cad:

si on a $\mu_\gamma = \varphi_\gamma(T, p) + RT \ln N_\gamma$ $\gamma = 2, 3, 4 \dots c$
 (solution idéale vis-à-vis des solutés),
 alors on a aussi $\mu_1 = \varphi_1(T, p) + RT \ln N_1$

En effet, pour un déplacement ISOBARE et ISOTHERME,
 (Gibbs-Duhem) $\sum N_\gamma \delta \mu_\gamma = 0$ (*)
 et $\delta \mu_\gamma = RT \delta \ln N_\gamma$

(*) $\Rightarrow N_1 \delta \mu_1 + RT \sum_{\gamma=2}^c N_\gamma \delta \ln N_\gamma = 0$

Or $\sum_{\gamma} N_\gamma \delta \ln N_\gamma = \sum_{\gamma} N_\gamma \frac{\delta N_\gamma}{N_\gamma} = \sum_{\gamma} \delta N_\gamma = \delta \sum_{\gamma} N_\gamma = \delta 1 = 0$

D'où $N_1 \delta \ln N_1 = - \sum_{\gamma=2}^c N_\gamma \delta \ln N_\gamma$

et donc $\delta \mu_1 = RT \delta \ln N_1$ (CAF)

$\downarrow \int$ $\mu_1 = RT \ln N_1 + \varphi_1(T, p)$

3) Solutions non idéales

$\mu_\gamma = \varphi_\gamma(T, p) + RT \ln a_\gamma$ où $a_\gamma = f_\gamma N_\gamma = a_\gamma(T, p, N_1, \dots, N_c)$.

On avait choisi pour les gaz réels que $\varphi(T, p)$ correspondait au potentiel des gaz parfaits. (pour $p \rightarrow 0, a_\gamma \rightarrow N_\gamma$).

$\Rightarrow p_\gamma'' = k_\gamma a_\gamma = k_\gamma N_\gamma' f_\gamma'$ ds le domaine d'idéalité

Connaissant μ_γ du système non idéal $\varphi(T, p)$ du système idéal de référence,

on pose: $RT \ln a_\gamma = \mu_\gamma - \varphi_\gamma(T, p)$

cad $RT \ln f_\gamma N_\gamma = \mu_\gamma - \varphi_\gamma(T, p)$

$\Rightarrow f_\gamma$ dépend du choix du système de référence.

On écrit donc $\mu_\gamma = \mu_\gamma^* + RT \ln f_\gamma$ où $\mu_\gamma^* = \varphi_\gamma + RT \ln N_\gamma$

k_γ et f_γ' dépendent du système de référence, mais leur produit $k_\gamma f_\gamma'$ n'en dépend pas ($p_\gamma'' = k_\gamma f_\gamma' N_\gamma \Rightarrow k_\gamma f_\gamma' = \frac{p_\gamma''}{N_\gamma}$).

Deux choix possibles et les plus fréquents:
 systèmes symétrique
 dissymétrique.

(23) (auk)

Système dissymétrique on a pris la solution diluée, idéale, comme système de référence pour étudier les solutions moins diluées.
Solution suffisamment diluée de 2 dans 1. = Référence.

$$\mu_1 = G_1(T, p) + RT \ln N_1 \quad \mu_2 = G_2(T, p) + RT \ln N_2 \quad (N_2 \ll 1)$$

Les G sont bien déterminées.

Lorsque la concentration augmente (et que la solution n'est plus idéale), on écrit

$$\mu_1 = G_1(T, p) + RT \ln N_1 + RT \ln f_1' = G_1(T, p) + RT \ln f_1' N_1 \quad \mu_2 = G_2(T, p) + RT \ln N_2 + RT \ln f_2' = G_2(T, p) + RT \ln f_2' N_2$$

Si on tend vers la solution idéale (diluée),

$$\begin{matrix} N_2 \rightarrow 0 \\ N_1 \rightarrow 1 \end{matrix} \quad \text{Alors} \quad \begin{cases} f_1' \rightarrow 1 \\ f_2' \rightarrow 1 \end{cases} \rightarrow \text{alors } f_1' \rightarrow 1.$$

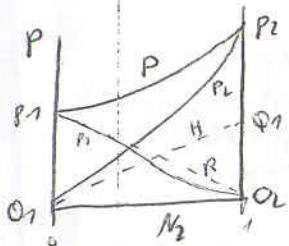
$$P_1'' = k_1 N_1 f_1'$$

$$P_2'' = k_2 N_2 f_2'$$

Lorsque $N_1 = 1$, $k_1 = P_1^0$

$$\text{d'où, en posant } \begin{cases} P_1^{*''} = P_1^0 N_1 \\ P_2^{*''} = k_2 N_2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} P_1'' = P_1^0 N_1 f_1' \\ P_2'' = k_2 N_2 f_2' \end{cases}$$



$$f_1' = \frac{P_1''}{P_1^{*''}} ; f_2' = \frac{P_2''}{P_2^{*''}}$$

[Droits de Raoult-Henry]

calculer les coeff. d'activité connaissant les droits et les courbes expérimentales

Raoult se destine immédiatement, on joint P_1 à O_2 .

Mais Henry... on se trouve Q_1 ?

Gilts - Duhem, à T, p constants, donne:

$$\sum_{\gamma} n_{\gamma} \delta \mu_{\gamma} = 0 \Leftrightarrow \sum_{\gamma} N_{\gamma} \delta \ln N_{\gamma} + \sum_{\gamma} N_{\gamma} \delta \ln f_{\gamma}' = 0$$

$\frac{TP}{cst}$

$$\sum_{\gamma} N_{\gamma} \delta \ln f_{\gamma}' = 0$$

\Rightarrow lien direct entre f_1' et f_2' par une solution binaire.

Connaissant f_1' (grâce à Raoult) on peut calculer f_2' par intégration de proche en proche.

Et alors on trouvera Q_1 seulement à la fin!

Système symétrique

On choisit G_{γ} comme étant le potentiel chimique de γ pur.

$$G_{\gamma}(T, p) \equiv \mu_{\gamma}(T, p, N_{\gamma} = 1)$$

$$\mu_{\gamma} = G_{\gamma}(T, p) + RT \frac{\ln f_{\gamma}' N_{\gamma}}{\ln f_{\gamma}' \ln N_{\gamma}}$$

$$\text{Si } N_{\gamma} = 1, G_{\gamma} = G_{\gamma}^0 + RT (\ln f_{\gamma}' + \ln N_{\gamma}) \Rightarrow \boxed{f_{\gamma}' = 1} \quad \forall \gamma$$

$$P_{\gamma}'' = k_{\gamma} f_{\gamma}' N_{\gamma}$$

$$N_{\gamma} = 1 \Rightarrow$$

$$\begin{matrix} k_1 = P_1^0 \\ k_2 = P_2^0 \end{matrix} \Rightarrow$$

$$\begin{matrix} P_1'' = P_1^0 N_1 f_1' \\ P_2'' = P_2^0 N_2 f_2' \end{matrix}$$

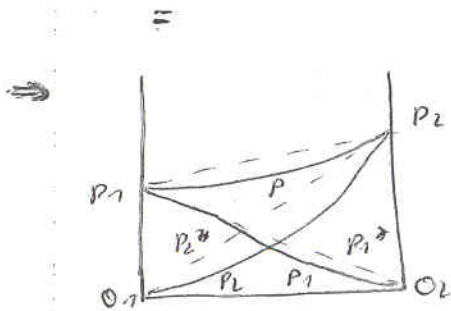
en comparant nos courbes de pression-vapeur, et les courbes expérimentales pour P_1 et P_2 , on peut calculer

$$f_1' = \frac{P_1''}{P_1^0 N_1} \quad f_2' = \frac{P_2''}{P_2^0 N_2} \quad (P_1^0 N_1 = P_2^0 N_2)$$

Ce système est avantageux pour des solutions concentrées (les γ sont traités de la même façon).

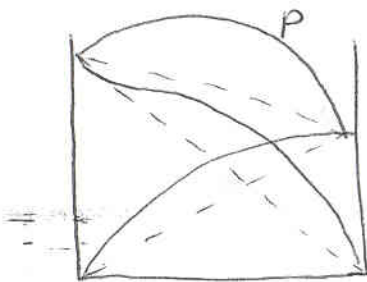
Dans les 2 cas, les coefficients d'activité expriment le rapport entre les pressions réelles et les pressions du système de référence.

ici, le système de référence est une solution parfaite. Les coefficients expriment donc l'écart par rapport à la perfection.



\Rightarrow ici les coeff d'activité sont plus petits que 1, la pression réelle est plus petite que la pression idéale P_1, P_2
 \rightarrow écart à l'idéalité est négatif.

azeotrope



écart à l'idéalité est positif.
 \Rightarrow minimum pour P.
 ce sont les écarts à l'idéalité qui sont responsables de l'azeotropie.

24) Coefficient osmotique de Bjerrum-Guggenheim

Au lieu de caractériser les écarts par les coefficients f_1 , on introduit:

$\Gamma \equiv$ coef. osmotique de BJERRUM-GUGGENHEIM

tel que $\mu_1 = \varrho_1(T, p) + \Gamma RT \ln N_1$

En comparant, on a $\Gamma \ln N_1 = \ln N_1 f_1$

càd
$$\Gamma^{-1} = \frac{\ln f_1}{\ln N_1}$$

Ce coefficient est utile pour des solutions très diluées.
Dans ces cas : $N_1 \sim 1$ et $f_1 \sim 1$

et Γ reste sensible, puisque le rapport $\frac{\ln f_1}{\ln N_1}$ peut rester très grand.

=

Gibbs-Duhem: $S \delta T - V \delta p + \sum_j m_j \delta \mu_j = 0$,
à T, p constants, devient:

$$\sum_j N_j \delta \ln f_j = 0, \text{ soit par une relation linéaire:}$$

$$(1 - N_2) \delta \ln f_1 + N_2 \delta \ln f_2 = 0.$$

Si on écrit dans les variables (T, p, N₂), cela devient

$$(1 - N_2) \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial N_2} \right)_{T,p} + N_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} \right) = 0$$

Dans le système symétrique: $P_j'' = P_j^0 N_j' f_j' \Rightarrow f_j' = \frac{P_j''}{P_j^0 N_j}$

$$\text{et } \frac{\partial \ln f_j}{\partial N_2} = \frac{\partial}{\partial N_2} (\ln p_j - \ln p_j^0 - \ln N_j)$$

$$= \frac{\partial \ln p_j}{\partial N_2} - \frac{1}{N_j} \frac{\partial N_j}{\partial N_2}$$

$$\text{d'où } (1 - N_2) \left[\frac{\partial \ln p_1}{\partial N_2} + \frac{1}{(1 - N_2)} \right] + N_2 \left[\frac{\partial \ln p_2}{\partial N_2} - \frac{1}{N_2} \right] = 0$$

$$\text{donc } \boxed{\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial N_2} \right)_{T,p} (1 - N_2) + \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial N_2} \right)_{T,p} \cdot N_2 = 0}$$

Les p_j dépendent peu de p vu la faible valeur de v en phase condensée (cf tensions de vapeur \otimes pour k_j).

On obtient ainsi l'équation de DUFEM-MARQUES, où seule T est maintenue constante lors de la dérivation.

C'est une relation entre le titre de la solution et les pressions partielles, valable sous les hypothèses:

- (1) phase gazeuse = gaz parfait
- (2) $v'' \gg v'$

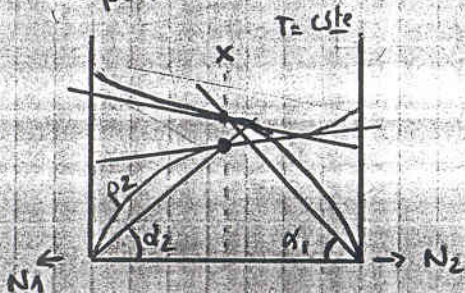
Une autre forme:

$$N_1 \frac{1}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial N_2} = - N_2 \frac{1}{p_2} \frac{\partial p_2}{\partial N_2}$$

$$\frac{N_1}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial N_1} \frac{\partial N_1}{\partial N_2} = + N_2 \frac{\partial p_2}{\partial N_2}$$

+1

donne un critère simple de vérification des résultats expérimentaux



$$\frac{p_1}{N_1} = \text{tg } \alpha_1$$

$$\frac{p_2}{N_2} = \text{tg } \alpha_2$$

$$P_2 = P - P_1$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial \ln P_2}{\partial N_2} = \frac{1}{P_2} \frac{\partial P_2}{\partial N_2} = \frac{1}{P_2} \left(\frac{\partial P}{\partial N_2} - \frac{\partial P_1}{\partial N_2} \right)$$

$$= \frac{1}{P - P_1} \left(\frac{\partial P}{\partial N_2} - \frac{\partial P_1}{\partial N_2} \right)$$

$$\frac{N_1}{P_1} \left(\frac{\partial P_1}{\partial N_2} \right) = \frac{1}{P - P_1} \left(\frac{\partial P}{\partial N_2} - \frac{\partial P_1}{\partial N_2} \right)$$

$$\frac{N_1}{P_1} + \frac{1}{P - P_1} \left(\frac{\partial P_1}{\partial N_2} \right) = \frac{1}{P - P_1} \left(\frac{\partial P}{\partial N_2} \right)$$

$$\frac{N_1(P - P_1) + P_1}{P_1(P - P_1)} \frac{\partial P_1}{\partial N_2} = \frac{1}{(P - P_1)} \frac{\partial P}{\partial N_2}$$

$$\frac{N_1 P + N_2 P_1}{P_1} \frac{\partial P_1}{\partial N_2} = \frac{\partial P}{\partial N_2}$$

$$\frac{P + N_2(P_1 - P)}{P_1}$$

Raisonnons

$$\frac{N_1}{P_1} \left(\frac{\partial P_1}{\partial N_2} \right) = - \frac{N_2}{P_2} \left(\frac{\partial P_2}{\partial N_2} \right)$$

$$= - \frac{N_2}{P_2} \left(\frac{\partial P}{\partial N_2} - \frac{\partial P_1}{\partial N_2} \right)$$

$$\left(\frac{N_1}{P_1} - \frac{N_2}{P_2} \right) \left(\frac{\partial P_1}{\partial N_2} \right) = - \frac{N_2}{P_2} \left(\frac{\partial P}{\partial N_2} \right)$$

$$\frac{N_1 P_2 - N_2 P_1}{P_1 P_2} \frac{\partial P_1}{\partial N_2} = - \frac{N_2}{P_2} \frac{\partial P}{\partial N_2}$$

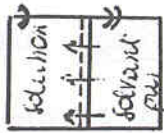
$$\frac{N_1 P_2 - P_1 + N_1 P_1}{P_1} = - N_2 \frac{\partial P}{\partial N_2} \quad \frac{N_1 P - P_1}{P_1}$$

Point lié à une circonférence en solution

Pg 28

OK.

26) pression osmotique



Dans un système où une membrane est semi-perméable (au solvant uniquement).

L'équilibre chimique entre ' et '' est appelé EQUILIBRE OSMOTIQUE

L'affinité de passage du solvant de ' en '' est

$$A = \mu_1'' - \mu_1'$$

avec $\mu_1' = \mu_1^0(T, p') + \Gamma RT \ln N_1'$

Pour le solvant pur: $\mu_1'' = \mu_1^0(T, p'')$

$$\Rightarrow A = \mu_1^0(T, p'') - \mu_1^0(T, p') - \Gamma RT \ln N_1'$$

Quand $p' = p''$, $A = -\Gamma RT \ln N_1' \neq 0 \Rightarrow$ n'est pas à l'équilibre.

L'équilibre $A=0$ ne peut s'obtenir que pour $p' \neq p''$

$$p' - p'' = \Pi$$

pression osmotique de la solution par rapport au solvant.

Considérons un dépl. d'équilibre ISOTHERME ($A=0, \delta A, \delta T=0$)

$$0 = \frac{\partial \mu_1''}{\partial p''} \delta p'' - \frac{\partial \mu_1'}{\partial p'} \delta p' - \Gamma RT \delta \ln(f_1' N_1')$$

càd $v_1^*(T, p'') \delta p'' = v_1^*(T, p') \delta p' + \Gamma RT \delta \ln(f_1' N_1')$

où $v_1^*(T, p'') \approx v_1^0(T, p) =$ volume molaire standard de 1 pur.

Les liquides étant peu compressibles $v_1^{*''} \approx v_1^{*'}$

d'où $\delta \Pi = \delta(p' - p'') = - \frac{RT}{v_1^0} \delta \ln(f_1' N_1')$

entre $N_1' = 1$
et $N_1' \neq 1$

$$\Pi = - \frac{RT}{v_1^0} [\ln f_1' N_1']_1^{N_1'} = - \frac{RT}{v_1^0} \ln f_1' N_1'$$

Utilisons $\Gamma RT \ln N_1' = RT \ln f_1' N_1'$:

$$\Pi = - \frac{\Gamma}{v_1^0} RT \ln N_1' = - \frac{\Gamma}{v_1^0} RT \ln(1 - \sum N_s')$$

$$\approx + \frac{\Gamma}{v_1^0} RT \sum N_s'$$

Valable pour les solutions diluées, pour lesquelles on a

$$N_s' \approx c_s' v_1^0$$

pour les solutions idéales ($\Gamma = 1$), on obtient l'équation de Van t-Hoff:

$$\Pi = RT \sum c_s'$$

(indépendante du solvant!)

(24) Démixtion.

≡ Passage d'une phase condensée HOMOGENE à 2 phases non miscibles.

Lorsqu'une phase est stable, la diffusion dilue et amortit les fluctuations de concentration (dus aux mouvements moléculaires),

mais en instabilité, la diffusion ne peut plus empêcher l'amplification des fluctuations.

(Objet : stabilité de diffusion, discuté en 3^e).

• Flux de diffusion ≡ transport massique entre 2 points de concentrations différentes.

$$J_{xy} = -D \frac{\partial C_T}{\partial x}$$

Pour qu'une phase soit stable, le flux doit être de sens opposé au gradient de titre, et donc (?) que le potentiel chimique soit une fonction croissante de C_T , se qui s'écrit pour une solution binaire

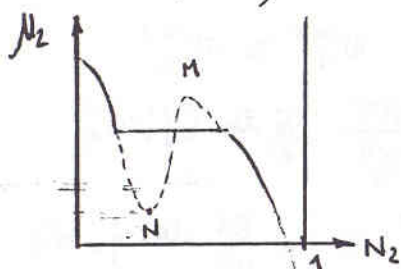
$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} > 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} < 0$$

Gibbs-Duhem à T, p constants : $\sum_y m_y \delta \mu_y = 0$

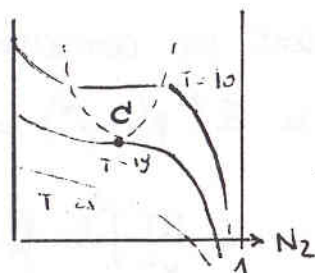
donne $N_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} + N_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} = 0$

Dans une phase stable, $\mu_2 = \text{fct décroissante de } N_2$

La phase devient instable (et il y a donc DÉMIXTION) lorsque μ_2 devient croissante avec N_2



~~En nous limitant~~



$C \equiv$ point de dissolution

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} = 0 \quad \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial N_2^2} = 0$$

(pt d'inflexion à tpte horizontale).

(28) Equilibre entre phase pour des systèmes réels.
(Nernst généralisée et Van Laar).

$$\begin{aligned}
 (\gamma)' &\rightarrow (\gamma)'' \\
 A_{\gamma} &= \mu_{\gamma}' - \mu_{\gamma}'' \\
 &= RT \ln K_{\gamma}(T, p) + RT \ln \frac{f_{\gamma}' N_{\gamma}'}{f_{\gamma}'' N_{\gamma}''}
 \end{aligned}$$

où $RT \ln K_{\gamma}(T, p) = G_{\gamma}'(T, p) - G_{\gamma}''(T, p)$

À l'équilibre:

$$K_{\gamma}(T, p) = \frac{f_{\gamma}'' N_{\gamma}''}{f_{\gamma}' N_{\gamma}'}$$

Loi de Nernst
généralisée

coefficient
de partage.

$$\begin{aligned}
 \delta A_{\gamma} = 0 \quad \text{et} \quad A_{\gamma} = 0 &\Rightarrow \delta \ln K_{\gamma}(T, p) = \delta \ln \frac{f_{\gamma}'' N_{\gamma}''}{f_{\gamma}' N_{\gamma}'} \\
 = (\text{dépr. d'équilibre}) &
 \end{aligned}$$

$$\delta \ln K_{\gamma}(T, p) = \underbrace{\frac{\partial \ln K_{\gamma}}{\partial T}}_{-\frac{\pi_{TP}}{RT^2}} \delta T + \underbrace{\frac{\partial \ln K_{\gamma}}{\partial p}}_{-\frac{\Delta_{TP}}{RT}} \delta p$$

On obtient l'équation de VAN LAAR pour $(\gamma)' \rightarrow (\gamma)''$

$$\delta \ln \frac{f_{\gamma}'' N_{\gamma}''}{f_{\gamma}' N_{\gamma}'} = - \frac{\pi_{TP}}{RT^2} \delta T - \frac{\Delta_{TP}}{RT} \delta p$$

(29). Courbes de cristallisation

▷ Mélange binaire de composants totalement immiscibles en phase solide. \rightarrow = solution \rightarrow = cristaux.

Cristaux 1 purs $\Rightarrow N_1'' = 1 \quad f_1'' = 1$
 $N_2'' = 0$

On peut nous donner:

$$- \ln f_1' N_1' = - \frac{x_{TP}'}{RT^2} \frac{\Delta T_P}{RT} \delta_P$$

où x_{TP}' et ΔT_P sont (resp.) la chaleur et la dilatation standard accompagnant le passage (1)' \rightarrow (1)''

$$x_{TP}'(1) = + \text{chaleur de solidification } R_f$$

$$= - \text{chaleur de fusion } = + R_f$$

$$\Rightarrow \ln f_1' N_1' = \frac{R_f}{RT^2} \delta T \quad (*) \quad \text{à pression constante.}$$

• Pour $N_1' = 1 \Rightarrow f_1' = 1 \Rightarrow \delta T = 0 \Rightarrow$ Le solide fond à température constante.

• Pour $N_1' \neq 1$, on tient compte de $x_{TP}' = x_{TP}'(T)$, donné par le théorème de Kirchhoff

$$x_{TP}' = x_{TP}'^0 + \int_{T_1^0}^T (C_{PM}^S - C_{PM}^L) dT$$

\downarrow chaleur de fusion à T_1^0 \rightarrow $x_{TP}'^0 = -R_f$ (avec signes près)

$\delta T \ll \Rightarrow$ le terme intégral est négligeable

En intégrant (*) de $N_1' = 1$ à N_1' :

$$\ln f_1' N_1' = - \frac{R_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right)$$

Pour une solution parfaite ($f_1 = 1 \forall N_1'$), avec $N_1' \leq 1$, on a

$$\ln N_1' < 0 \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} > 0$$

$$\text{càd} \quad T < T_1^0$$

Autrement dit, la présence du composé 2 ABaisse toujours la température de fusion (s'il n'y a pas de cristaux mixtes).

$$\theta = T_1^0 - T$$

Pour les solutions diluées, $\theta \ll T_1^0$ et $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} = \frac{T_1^0 - T}{T \cdot T_1^0} = \frac{\theta}{T_1^0 \cdot T}$

Si plusieurs solutés:

$$\frac{R_f}{RT_1^0 \cdot T} \theta = - \ln f_1' N_1'$$

$$= - \Gamma \ln N_1' = - \Gamma \ln \left(1 - \sum N_s' \right)$$

$$\leq \Gamma \sum N_s'$$

DOUTE SUR LE SIGNE!

et donc

$$\theta = \Gamma \frac{R T_1^{\circ 2}}{\rho_{f1}} \sum_i N'_i$$

Dans le cas d'une solution binaire diluée, on obtient la loi cyoscopique de Van't Hoff $\rightarrow \Gamma = 1$

$$\theta = \frac{R T_1^{\circ 2}}{\rho_{f1}} N'_2$$

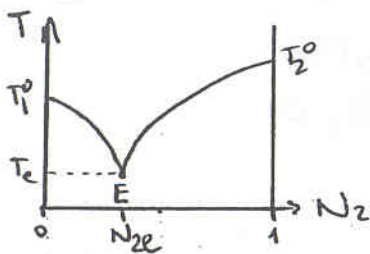
Comme $m'_2 = N'_2 \times \frac{1000}{M_1}$

on a $\theta = \theta_d m'_2$ où $\theta_d = \frac{R T_1^{\circ 2}}{\rho_{f1}} \frac{M_1}{1000}$

est la constante cyoscopique du solvant (ne dépend que de la nature de celui-ci!),

ce qui nous donne une loi proportionnelle à la molalité m'_2 .

③ Calcul du point eutechtique



$$\left. \begin{aligned} [T_2^0 E] &\equiv -\ln N_2^e f_2^e = \frac{Rf_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^0} \right) \\ [T_1^0 E] &\equiv -\ln [(1-N_2^e) f_1^e] = \frac{Rf_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) \end{aligned} \right\} (*)$$

Au point E, les cristaux 1, les cristaux 2 et la solution coexistent et sont en équilibre, autrement dit, les 2 relations sont satisfaites **SIMULTANÉMENT**.

Pour une solution IDEALE ($f=1$), les coordonnées de E (N_{2e}, T_e) sont données par

$$\begin{aligned} \cdot \left\{ \begin{aligned} -\ln(1-N_{2e}) &= \frac{Rf_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) \\ -\ln N_{2e} &= \frac{Rf_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^0} \right) \end{aligned} \right. \quad (T = T_e) \end{aligned}$$

Autrement dit, E est l'intersection des deux courbes données par les 2 relations (*).

Cas particulier : les 2 constituants ont des entropies de fusion voisines.

$$\begin{aligned} \text{Soit} \quad \alpha &= \frac{Rf_1}{RT_1^0} \approx \frac{Rf_2}{RT_2^0} \\ \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \ln(1-N_{2e}) &= \alpha \frac{T_e - T_1^0}{T_e} \\ \ln N_{2e} &= \alpha \frac{T_e - T_2^0}{T_e} \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

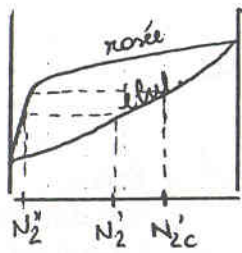
En conséquence, si $T_2^0 = T_1^0$, on a alors $N_{2e} = N_{1e} = 0,5$

\Rightarrow Des températures de fusion très différentes rapprochent le point E de la température de fusion la plus basse.

(81) colé osmométrie

≡ Application de Van Laar pour $\delta_p = 0$

Cas très simple : solutés sans tension de vapeur (très peu volatils)
⇒ la phase vapeur est uniquement constituée de solvant.



cas représenté ici pour $N_2' < N_2c$

⇒ considérons $N_2'' = 0 \Rightarrow N_1'' = 1$ et $f_1'' = 1$

⇒ Van Laar à p constante:

$$\ln f_1' N_1' = \frac{p_{TP1}'}{RT^2} \delta T =$$

avec $-p_{TP1}' = R_{v1}$. Admettons qu'elle soit indépendante de T .

$$\int_{N_1'=1}^{N_1'} \Rightarrow \boxed{\ln f_1' N_1' = \frac{R_{v1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right)}$$

Eq. de la courbe d'ébullition.

Si on augmente N_2 , la temp. d'ébullition \rightarrow T_1^0 d'ébullition du solvant pur.

$$\begin{aligned} \Theta = T - T_1^0 \ll T_1^0 &\Rightarrow \Theta \frac{R_{v1}}{RT_1^{02}} = - \ln f_1' N_1' \\ &= - \Gamma \ln N_1' \\ &\approx \Gamma \sum_{\Delta} N_1' \end{aligned}$$

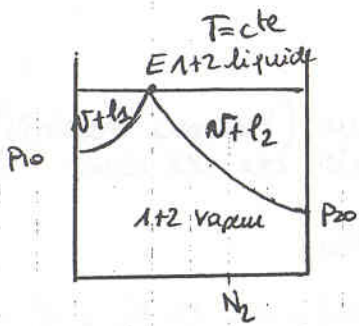
$$\text{Donc } \Theta = \Gamma \frac{RT_1^{02}}{R_{v1}} \sum_{\Delta} N_1' \quad m_1' = N_1' \times \frac{1000}{M_1}$$

Pour une solution parfaite, on aura

$$\Theta = \Theta_{eb} \sum_{\Delta} m_1' \quad \text{où } \Theta_{eb} = \frac{RT_1^{02}}{R_{v1}} \frac{M_1}{1000}$$

est la constante ébullioscopique

102 CONDENSATION - EVOLUTION A TEMPERATURE MISEE



Van Raai pour $(1)' \rightarrow (1)''$ ($T=cste$)

$$\delta \ln N_1'' = - \frac{\Delta'_{TP1}}{RT} \delta P$$

$(N_1' = 1)$

où $\Delta'_{TP} =$ dilatation volumique
 $= v_1'' - v_1' \approx \frac{RT}{P}$

dans la mesure où $v' \ll v''$ (phases condensées)

et que l'on considère le gaz de 1 comme gaz parfait.

$\Rightarrow \delta \ln N_1'' = - \frac{\delta P}{P} = - \delta \ln P$

$\Rightarrow \ln N_1'' = \ln \frac{P_{10}}{P}$

On obtiendra de même pour le liquide 2:

$\ln N_2'' = \ln \frac{P_{20}}{P}$

Au point eutectique, on a $N_{1E}'' = \frac{P_{10}}{P_E}$ et $N_{2E}'' = \frac{P_{20}}{P_E}$

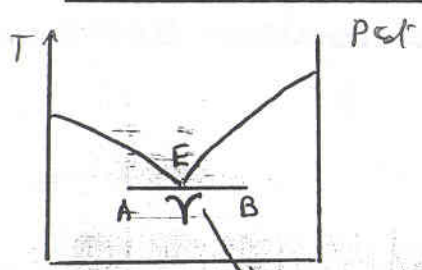
d'où la loi de Gay-Lussac

$$\frac{N_{1E}''}{N_{2E}''} = \frac{P_{10}}{P_{20}}$$

et la somme

$$P_E = P_{10} + P_{20}$$

La T° d'ébul. d'un tel système est donc plus basse que celle de chacun des 2 constituants.



Le système bout à la T° eutectique.

ligne d'ébullition.

Relations importantes avec K' : où $A' = -\sum \nu_j G_j^l$
 affinité st

$$-\frac{\pi_{TP}}{T^2} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A'}{T} \right) \right]_{P, \xi}$$

$$-\Delta_{TP}^1 = \left(\frac{\partial A'}{\partial P} \right)_{T, \xi}$$

Guldberg-Waage: $K_N(T, P) = e^{A'/RT}$

Grandeurs réactionnelles

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum \nu_j \Delta_j$$

$$\Delta_{TP} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, P} = + \sum \nu_j v_j$$

$$\pi_{TP} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = - \sum \nu_j h_j$$

$$C_{p, \xi} = \frac{\partial C_{p, \xi}}{\partial m_j} = \frac{\partial}{\partial m_j} \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} R_j$$

Pour les gaz réels, retenir: $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T, m} \quad T_0$

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

Gaz réels.

$$F(v, T, m) = F^*(v, T, m) - \int_{\infty}^v (P - P^*) dv$$

$$G(P, T, m) = G^*(P, T, m) + \int_0^P (v - v^*) dP$$

$$\mu_j = \mu_j^* + \int_0^P (v_j - v_j^*) dP$$

$$A = A^* - \sum \nu_j \int_0^P (v_j - v_j^*) dP$$

Variance $W = 2 + (c - \alpha) - \phi$

Stabilité de Dondou $\frac{d\xi}{dt} \cdot s\xi < 0$

2 conditions: $A=0$ et $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, P} < 0$

ou $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T, P} = G_{TP} > 0$ → variables non pécun.

$$G_{TP} = -\frac{1}{2} \sum \mu_i m_i \left(\frac{v_i}{m_i} - \frac{v_i}{m_i} \right)^2$$

$> 0 \Rightarrow$ il suffit que $\mu_i < 0 \forall i, \gamma$

\Rightarrow systèmes idéaux très stables.

Déplacement d'équilibre (sys fermé)

$$\frac{\mu_{TP}}{T} \delta T + \Delta_{TP} \delta p + G_{TP} \delta \xi = 0$$

Van't Hoff (isobare): $\left(\frac{\delta \xi}{\delta T} \right)_p = - \frac{\mu_{TP}}{T G_{TP}}$

Le Chatelier (isotherme): $\left(\frac{\delta \xi}{\delta p} \right)_T = - \frac{\Delta_{TP}}{G_{TP}}$

Clapeyron (1 constituant $\Rightarrow \delta \xi = 0$) Chgt de phase

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{L}{T(v'' - v')}$$

$$\text{ou} = \frac{\Delta H - \Delta V}{\Delta S - \Delta V}$$

\swarrow $c=1$

(sys. ouvert; $(\gamma)' \rightarrow (\gamma)''$)

$$(s'' - s') \delta T - (v'' - v') \delta p + \sum (N_2'' - N_2') \delta \mu_j =$$

Compressibilité (coef) $\chi_{\gamma}^* = - \frac{1}{v_{\gamma}^*} \left(\frac{\partial v_{\gamma}^*}{\partial p} \right)_T$

Raoult: (sol. parfaites):

$$p_{\gamma}'' = p_{\gamma}^{\circ} N_{\gamma}' \quad \forall \gamma$$

Henry: (sol. idéales) $\left\{ \begin{array}{l} p_1'' = p_1^{\circ} N_1' \quad (\text{solvant}) \\ p_{\gamma}'' = k_{\gamma} N_{\gamma}' \quad \forall \gamma \neq 1 \end{array} \right.$

Duhem-Margules $(1 - N_2) \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial N_2} \right)_T + N_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial N_2} \right)_T =$

Van der Waals: $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$

Vincent: $\left\{ \begin{array}{l} B'(T) \\ RT \end{array} \right\} = B(T) \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \mid p = \frac{mRT}{V} \left(1 + \dots \right)$

Potentzels thermodynamiques

$dU = dQ - p dV \Rightarrow dQ = dU + p dV$

$x(y, z)$			
$U(S, V)$			$\left\{ \begin{array}{l} + dS \\ - dT \\ - dV \\ + dP \end{array} \right\} \rightarrow$
$H(S, P)$	$H = U + pV$		
$F(T, V)$	$F = U - TS$		
$G(T, P)$	$G = U + pV - TS$		

Coefficients thermiques

$T_{p\xi}: dQ = C_{p\xi} dT + h_{T\xi} dp - \alpha_{TP} d\xi$

$T_{V\xi}: dQ = C_{V\xi} dT + l_{T\xi} dV - \alpha_{TV} d\xi$

Clausius - Kirchhoff

$\frac{\partial}{\partial T} (h_{T\xi} - p) = \frac{\partial}{\partial V} C_{V\xi}$ $\frac{\partial}{\partial T} (h_{T\xi} + V) = \frac{\partial}{\partial P} C_{p\xi}$

$-\frac{\partial}{\partial V} \alpha_{TV} = \frac{\partial}{\partial \xi} (l_{T\xi} - p)$ $-\frac{\partial}{\partial P} \alpha_{TP} = \frac{\partial}{\partial \xi} (h_{T\xi})$

$\frac{\partial}{\partial \xi} C_{V\xi} = -\frac{\partial}{\partial T} \alpha_{TV} \leftrightarrow \frac{\partial}{\partial \xi} C_{p\xi} = -\frac{\partial}{\partial T} \alpha_{TP}$

$\hookrightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2}$
Eq. de Kirchhoff: $\sum_i C_{p\xi} \nu_i = -\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$

de Kirchhoff

De Donder $dQ' = Ad\xi \geq 0$

Avec $TdS = dQ + dQ'$ (2nd principe)

$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p\xi} = \frac{C_{p\xi}}{T}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T\xi} = \frac{h_{T\xi}}{T}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TP} = \frac{A - \alpha}{T}$

(idem si $p \rightarrow V$). $\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}$

$\Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{p\xi} = -\frac{\alpha_{TP}}{T^2}$ ou $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{V\xi} = -\dots$

$A = -\left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{YZ} \rightarrow$ 12 relations entre les X.

POTENTIEL CHIMIQUE

$$\mu_{\gamma} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_{\gamma}} \right)_{T, P} \Rightarrow A = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}$$

GIBBS DUTEM ($\mu_{\gamma} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\gamma}} \right)_{T, P}$ et $S_G = \dots$)

$$S \delta T - V \delta P + \sum_{\gamma} n_{\gamma} \delta \mu_{\gamma} = 0$$

T, P csts: $\hookrightarrow \sum_{\gamma} \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial n_{\gamma}} \right) n_{\gamma} = 0$

CONSTANTES D'EQUILIBRE

$$\mu_{\gamma}(T, c_{\gamma}) \Rightarrow K_c(T)$$

$$\mu_{\gamma}(T, P_{\gamma}) = K_p(T)$$

$$\mu_{\gamma}(T, P, N_{\gamma}) \Rightarrow K_N(T)$$

(Guldberg-Waage)

$$K_p(T) = K_c(T) (RT)^{\nu}$$

$$\nu = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma}$$

$$K_N(T, P) = K_p(T) \cdot P^{-\nu} = K_c(T) \left(\frac{RT}{P} \right)^{\nu}$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \ln K_N = - \frac{\Delta_{TP}}{RT}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K_N = - \frac{\Delta_{TP}}{T^2} = \frac{d}{dT} \ln K_p$$

$$\frac{d}{dT} \ln K_c = - \frac{\Delta_{TV}}{T^2}$$

A = $RT \ln \frac{K_N}{\prod_{\gamma} N_{\gamma}^{\nu_{\gamma}}}$ \Rightarrow Loi de Nernst: $\text{Eq. } (\gamma)' \rightarrow (\gamma)'' : \frac{N_{\gamma}''}{N_{\gamma}'} = K_{\gamma}(T, P)$

GRANDEURS INTENSIVES.

$$\mu_{\gamma} = g_{\gamma}(T, P) + RT \ln N_{\gamma} \quad (\text{sol. ideale})$$

$$h_{\gamma} = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{\gamma}}{T} \right) ;$$

$$s_{\gamma} = - \frac{\partial}{\partial T} \mu_{\gamma} ;$$

$$v_{\gamma} = \frac{\partial}{\partial P} \mu_{\gamma} \quad \text{et} \quad \Delta_{TP} = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} v_{\gamma} ;$$

$$\pi_{TP} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} h_{\gamma} ; \quad c_{p\gamma} = \frac{\partial}{\partial T} h_{\gamma}$$

Loi de Nernst generalisée ($(\gamma)' \rightarrow (\gamma)''$).

$$K_{\gamma}(T, P) = \frac{f_{\gamma}'' N_{\gamma}''}{f_{\gamma}' N_{\gamma}'}$$

coeff de partage

\Rightarrow Eq de Van Laar: $(\gamma)' \rightarrow (\gamma)''$

$$S \ln \frac{f_{\gamma}'' N_{\gamma}''}{f_{\gamma}' N_{\gamma}'} = - \frac{\Delta_{TP}}{RT} dT - \frac{\Delta_{TP}}{RT} dP$$