

CHAPITRE I

RAPPELS THERMODYNAMIQUES

1. Système thermodynamique

1. 1. Notion de système

Définition :

On appelle système \mathcal{S} un ensemble de substances chimiques (les constituants) délimité dans l'espace. Tout ce qui n'appartient pas au système forme le milieu extérieur \mathcal{E} .

La frontière entre \mathcal{S} et \mathcal{E} peut être réelle (la paroi d'un récipient, une enceinte...) ou fictive, fixe ou mobile.

Un système est dit isolé, en l'absence d'interaction avec l'extérieur. Il n'échange ni matière ni énergie.

Un système fermé échange avec l'extérieur de l'énergie sous forme de travail (mécanique ou électrique) ou de chaleur mais pas de matière.

Un système ouvert échange de l'énergie et de la matière.

Ce qui est reçu par le système est compté positivement et ce qui est fourni est compté négativement.

1. 2. Notion de phase

Une phase est une région de l'espace délimitée par une surface fermée à l'intérieur de laquelle les propriétés macroscopiques varient de façon continue.

Ainsi, en première approximation, pour une phase, les propriétés physiques et chimiques sont les mêmes en tout point (c'est un milieu homogène). A l'interface entre deux phases, ces propriétés varient d'une façon discontinue (brusquement).

Règles :

- Un mélange de gaz forme toujours une seule phase. Mais un mélange initial de gaz peut provoquer une réaction aboutissant à la formation d'autres phases.

- Un mélange de liquides peut donner une seule phase dans le cas où les liquides sont miscibles (eau + encre) ou des phases différentes dans le cas où les liquides ne sont pas miscibles (eau + huile).

Exemple :

Le système constitué d'eau liquide avec une goutte d'encre est formé de deux constituants avec d'abord deux phases puis une seule phase après agitation.

- Dans le cas d'un constituant pur, chaque état physique est une phase.

Exemple :

Eau vapeur et liquide forment deux phases.

- Dans le cas des solides, chaque solide forme, d'une façon générale, une phase. Mais deux solides peuvent former une phase. C'est le cas des solutions solides de substitution ou d'insertion.

Exemples :

L'or et le cuivre forment un alliage (solution solide de substitution).

Le fer et le carbone forment une solution solide d'insertion. (l'austénite ou la cémentite).

Un système formé de plusieurs phases est dit hétérogène.

1. 3. Etat d'un système et fonction d'état

Etat d'un système :

L'état macroscopique d'un système thermodynamique est défini par un certain nombre de paramètres (ou grandeurs thermodynamiques) mesurables (température, pression, volume, nombre de moles, champ électrique, champ magnétique...).

Parmi ces variables, on distingue :

- Les variables extensives, qui sont proportionnelles à la quantité de matière contenue dans le système (nombre d'atomes, masse, poids, volume, charge électrique...). Ce sont des paramètres additifs.
- Les variables intensives, qui sont indépendantes de la quantité de matière contenue dans le système (température, pression, densité, indice de réfraction ...) et qui sont définies en chaque point.

Fonction d'état :

On appelle fonction d'état toute grandeur fonction des paramètres qui ont été choisis pour définir le système et dont la variation au cours de la transformation du système ne dépend que de ses états initial et final mais pas des états intermédiaires.

Sa variation lors d'un processus élémentaire est une différentielle totale exacte. Elle est indépendante des états intermédiaires (chemin suivi).

2. Premier principe

2.1. Enoncé

Pour tout système thermodynamique il existe une fonction d'état U appelée énergie interne, dont la variation au cours d'une transformation est égale à la somme du travail et de la chaleur reçus. Elle est constante pour tout système isolé.

$$\Delta U = W + Q + \mathcal{F}$$

où: W est le travail mécanique reçu,

Q est la quantité de chaleur reçue,

\mathcal{F} désigne les autres travaux reçus (par exemple électrique).

Dans le cas d'une phase gaz, $W_{at} = -\int_1^2 P_c dV$.

2.2. Cas particuliers

On se place dans le cas où \mathcal{F} est nul ($\mathcal{F} = 0$).

- Transformation isochore : $V = \text{cte}$, $dV = 0$. Donc $W = 0$ et $Q_v = \Delta U$.

- Transformation isobare (par exemple à la pression atmosphérique) $P_e = \text{cte}$.

Pour une phase en équilibre avec le milieu extérieur $P = P_{ext}$,

$$W_{at} = -P(V_2 - V_1) = -P \Delta V \text{ et } \Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1),$$

$$\text{alors : } Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = \Delta (U + PV).$$

$$Q_p = \Delta H, \text{ en posant } H = U + PV.$$

Enthalpie :

Pour une phase (dans laquelle la pression est par définition uniforme), l'enthalpie est la fonction d'état $H = U + PV$.

Les deux fonctions d'état U et H sont extensives.

3. Deuxième principe (principe d'évolution)

Le deuxième principe de la thermodynamique est formulé au moyen de la fonction entropie S .

Enoncé :

Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état S appelée entropie, dont la variation pour une évolution réversible à la température T est :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \text{ et } \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Dans le cas d'une transformation irréversible (ou spontanée) à la température T, la variation de S est : $dS > \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$.

On note que la variation d'entropie ΔS doit toujours être calculée pour une transformation réversible du système. Cette quantité ΔS est indépendante du "chemin" suivi puisque S est une fonction d'état.

On introduit deux autres fonctions d'état appelées énergie libre F ($F = U - TS$) et enthalpie libre G ($G = H - TS$).

4. Le potentiel chimique

4.1. Condition d'équilibre d'un système

On s'intéresse à un système qui évolue à température et pression constantes (isotherme et isobare).

a) Evolution isotherme-isobare spontanée

Le deuxième principe se traduit, pour une évolution spontanée à T et P constantes, par la relation : $dQ < TdS$.

Compte tenu du premier principe ($dU = dW + dQ = -PdV + dQ$), cette relation peut s'écrire : $dU < -PdV + TdS$, $d(U + PV - TS) < 0$ ou encore : $d(H - TS) < 0$.

A partir de la définition de ($G = H - TS$), on en déduit :

$$dG < 0$$

Enoncé :

Au cours d'une transformation isotherme et isobare, l'évolution spontanée d'un système se fait avec diminution de l'enthalpie libre ($dG < 0$).

b) L'équilibre

L'évolution spontanée du système isotherme et isobare se poursuit tant que la fonction G peut diminuer.

Si la fonction G passe par un minimum, c'est-à-dire $dG = 0$, l'évolution n'est plus possible. On a atteint alors l'équilibre (Fig 1. 1).

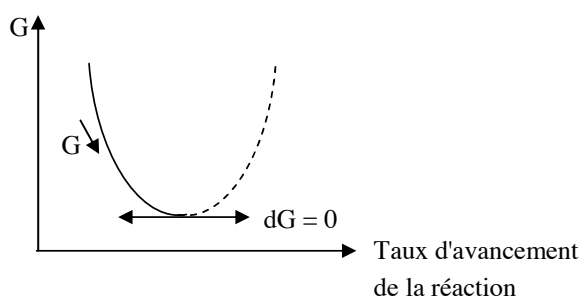


Fig 1. 1.

Donc, la condition d'équilibre se traduit par : $dG = 0$.
La fonction enthalpie libre du système est minimum.

4. 2. Définition du potentiel chimique

On considère d'abord un système monophasé renfermant n_1 moles de la substance A_1 , n_2 moles de la substance A_2 , ... et n_i moles de la substance A_i . Si la composition de ce système reste constante, la fonction G est une fonction uniquement de T et P avec $dG = VdP - SdT$. Mais généralement, cette fonction G comme elle est extensive, elle dépend de la composition du système étudié, c'est à dire, des nombres de moles des différents constituants. On peut écrire alors que : $G = G(T, P, n_1, n_2, n_i, \dots)$.

On différencie cette fonction G on obtient :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i, \text{ avec } i \neq j.$$

Définition :

La dérivée de G, par rapport à n_i à T et P constantes et nombres de moles n_j (autres que n_i) constants est par définition le potentiel chimique noté μ_i de

l'espèce A_i .
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}, \text{ avec } i \neq j$$

Le potentiel chimique, quotient de deux fonctions extensives, est une fonction intensive.

Finalement, on peut écrire d'une façon générale que :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i .$$

Comme $\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i = g_i$ (enthalpie libre molaire partielle), on a :

$$G = \sum_i g_i \cdot n_i = \sum_i \mu_i \cdot n_i .$$

Ainsi, on constate que la fonction enthalpie libre est reliée simplement au potentiel chimique.

4. 3. Expression de μ pour un constituant gazeux

a) *Cas d'un seul gaz parfait*

Pour une mole de gaz parfait, on a : $G = 1 \times \mu$ et $dG = VdP - SdT$.

A $T = \text{cste}$, on a $dG = VdP$ et $d\mu = VdP$.

La loi des gaz parfaits, appliquée à une mole, donne $PV = RT$ et $V = \frac{RT}{P}$.

Ainsi : $d\mu = RT \frac{dP}{P}$.

Et en intégrant, on obtient :

$$\int_{\mu_0}^{\mu} d\mu = \int_{P_0}^P RT \frac{dP}{P} \text{ et } \mu - \mu_0 = RT \ln \frac{P}{P_0} .$$

On choisit l'état standard pour $P_0 = 1 \text{ atm}$, on a :

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln P \text{ (avec } P \text{ exprimée en atmosphère)}$$

b) *Cas d'un mélange de gaz parfaits*

On démontre que, dans un mélange de gaz parfaits contenu dans un volume V à la température T , le potentiel chimique μ_i pour un des constituants

A_i est le potentiel de ce gaz s'il occupait à lui seul tout le volume V , à la même température T et sous la pression P_i , sa pression partielle.

Il en résulte que :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i \text{ (avec } P_i \text{ exprimée en atmosphère)}$$

4. 4. Expression générale du potentiel chimique

On généralise l'expression obtenue, dans le cas d'un gaz parfait, en introduisant l'activité a :

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln a$$

avec $\mu_0(T)$ le potentiel chimique standard (à la pression $P_0=1$ atm et pour une activité $a=1$) qui ne dépend que de la température et de l'activité du constituant.

Pour un gaz parfait, l'activité est égale à :

$$a = \frac{P}{P_0} \quad \text{avec } P_0 = 1 \text{ atm et } P \text{ exprimée en atmosphère.}$$

L'activité d'une solution idéale (diluée), est égale à :

- $a_i = \frac{C_i}{C_0}$, avec C_i la concentration molaire pour chaque soluté et $C_0=1$ M.
- $a_i = 1$ pour tout précipité.
- $a = 1$ pour le solvant.

Dans le cas des solides purs, l'activité est égale à : $a_i = 1$.

CHAPITRE II

EQUILIBRES PHYSIQUES - REGLE DES PHASES

1. Règle des phases -Variance

1. 1. Définitions

Constituants indépendants :

Le nombre de constituants indépendants C est le plus petit nombre de constituants qu'il suffit de mettre en présence pour que puisse s'établir un équilibre quelconque de l'espèce considérée.

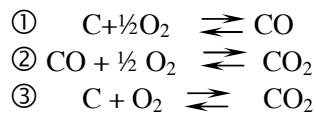
Le nombre de constituants indépendants des équilibres chimiques d'une espèce déterminée est égal au nombre c de constituants diminué du nombre r de relations indépendantes qui les lient $C = c - r$.

Exemple:

Soit le système $\text{CO}_{(g)}, \text{O}_{2(g)}, \text{C}_{(sd)}$: On a trois constituants dans ce système et deux phases (solide et vapeur). La relation entre eux est la suivante



Si on ajoute du $\text{CO}_{2(g)}$ à ce système, on a toujours deux phases mais quatre constituants et le nombre de relations indépendantes, serait déterminé ainsi :



On remarque que : $\textcircled{3} = \textcircled{2} + \textcircled{1}$, donc, $r = 2$ et $C = 4 - 2 = 2$.

On sait qu'un équilibre chimique dépend, en général, des variables suivantes : la température, la pression et les concentrations relatives des constituants.

Toutes les variables ne sont pas indépendantes. Il y a un certain nombre de variables indépendantes. Ce sont les paramètres du système. Le nombre de ces paramètres est la variance du système.