

Applications

I Equilibre homogène

(H) une seule phase | vapeur (mélange parfait de gaz)
ou
Solution aqueuse diluée

1) Méthode systématique d'étude d'un équilibre de matière

a) Dresser un tableau de apté de matière:

Donc on: $4 \text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2 \text{Cl}_{2(g)}$ (avec de l'air)
(20% O_2 , 80% N_2)

	HCl	O_2	H_2O	Cl_2	N_2	total
I	1	1	0	0	4	6
quelconque	1-4ξ	1-ξ	2ξ	2ξ	4	6-ξ

mettre le volume tel.

b) Cas où on impose température et pression
 $K^0(T)$ fixé

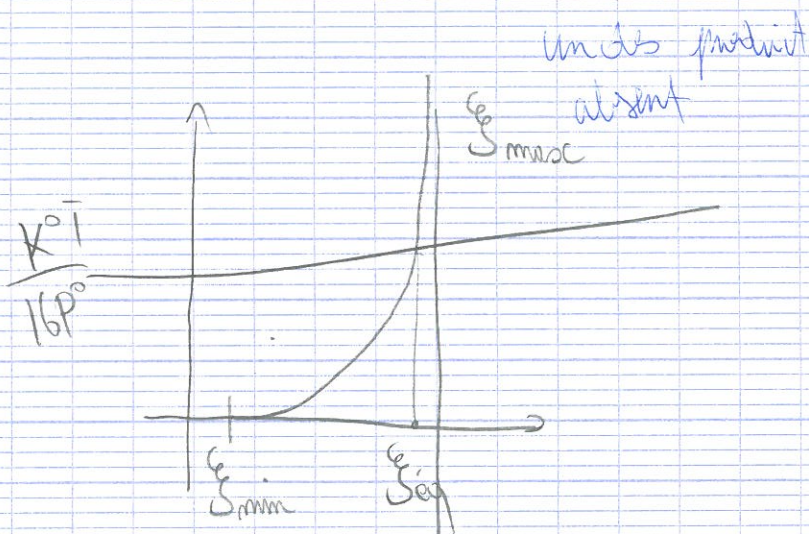
$$a_i = \frac{P_i}{P^0}, \quad P_i = x_i P$$

$$a_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} = x_{\text{O}_2} \frac{P}{P^0} = \frac{(1-\xi)}{(6-\xi)} \frac{P}{P^0}$$

$$K^0 = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{Cl}_2}^2}{a_{\text{HCl}}^4 a_{\text{O}_2}} = \frac{16\xi^4}{(1-\xi)^4 (1-\xi)} \frac{P^0}{P} (6-\xi)$$

et donc $\frac{K^0 P}{16 P^0} = \frac{\xi^4 (6-\xi)}{(1-4\xi)^4 (1-\xi)} = g(\xi)$ ne pas oublier 6-ξ

g est toujours croissante, $g \in [g_{\min}, g_{\max}]$ $g(g_{\max}) = +\infty$
 $g(g_{\min}) = 0$
 réactif dissolvant



② les où on impose le volume et la température ~~$P_{\text{ext}} = P$~~

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

$$Q_{\text{HCl}} = \frac{P_{\text{HCl}}}{P^\circ} = \frac{n_{\text{HCl}} RT}{P^\circ V}$$

à P_{eq} : $K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{16g^4}{(1-4g)^4(1-g)} \frac{P^\circ V}{RT}$

$$\rightarrow \frac{K^\circ RT}{16P^\circ V} = \frac{g^4}{(1-4g)^4(1-g)} = f(g) : f \text{ toujours } \nearrow +\infty \text{ sur } [g_{\min}, g_{\max}]$$

② Autres méthodes envisageables:

② Dissociation de N_2O_4 à $P_{\text{ext}} = P$ fixe
 $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$

→ on a un équilibre inconnu

inconnues P_{NO_2} , $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$, Dalton $P = P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4}$

$$K^\circ = \left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{P^\circ} \right)^2 \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P^\circ} \right)^{-1} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ} \quad \uparrow \text{2 eqs}$$

P_{NO_2} inconnue principale : $K^0 = \frac{P_{NO_2}^2}{(P - P_{NO_2}) P^0} \rightarrow \text{solution} \rightarrow P_{NO_2}$

b) Équilibre de Boudouard:



inconnue : x_{CO}

$$x_{CO_2} = 1 - x_{CO} = 1 - x$$

$$P_{CO} = 2P$$

$$P_{CO_2} = (1 - x)P$$

$$K^0 = Q = \left(\frac{P_{CO}}{P^0} \right)^2 \left(\frac{P_{CO_2}}{P^0} \right)^{-1} = \frac{2^2}{1-x} \frac{P}{P^0}$$

$$\rightarrow \frac{x^2}{1-x} = \frac{K^0 P^0}{P} \quad \text{variance} = 2 \quad (\text{mf de phase inconnue}) \quad (\text{pas d'incertitude})$$

c) Conclusion

Si on fixe $T, P \rightarrow$ l'état final est fixé quelle que soient les q's initiales

3) Équilibre en solution aqueuse

a) Équilibre en solution aqueuse diluée:

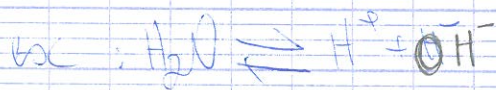
* solvant (eau) $a_{H_2O} = 1$

* solutés (concentration faible) $= \frac{[A]}{C^0} \stackrel{\text{numériquement}}{=} [A] \text{ en mol l}^{-1}$

b) Réactions acidobasiques



à l'équilibre $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$



$K^0 = K_e$

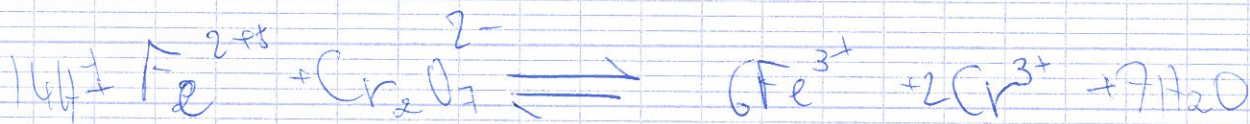
$K_e = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$

1 activité de l'eau

K_e
→ constante d'autoprotolyse de l'eau $K(238 K) \approx 10^{-14}$

③ Réaction redox:

exemple oxydation Fe^{2+} par $Cr_2O_7^{2-}$
ferreux dichromate



$K^0 = \frac{[Fe^{3+}]^6}{[Fe^{2+}]^6} \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} \frac{1}{[H^+]^{14}}$

portante
oxydant

④ Pourquoi peut-on considérer qu'une réaction est quasi totale ou quasi + inexistante ?
par ex: oxydation Fe^{2+} par H_2O_2

pH fixe (pH=6) ordre de grandeur des constantes

ordre de grandeur des constantes d'équilibre C_1

$[Cr_2O_7^{2-}] = 2C_1$

$[Cr^{3+}] = 3C_1$

$C_1 K^0 ([H^+])^{14} = \frac{[Fe^{3+}]^6}{[Fe^{2+}]^6} \frac{1}{2^2}$

quasi total $\alpha \ll 1$

équilibre $\alpha \sim 1$

quasi inexistante $\beta \ll 1$

puissance de $C_1 [H^+]^{14}$
par rapport à 1 qui permet de conclure

$\gg 1$ pour quasi total
 $\ll 1$ pour quasi inexistante

quasi
réaction totale $\Leftrightarrow K^0 \gg 10^{56}$

en phase vapeur: $K^0 = Q_r = \frac{\prod a_i^{\nu_i}}{\prod a_i^{\nu_i}} = \frac{\prod x_i^{\nu_i}}{\prod x_i^{\nu_i}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\sum \nu_i}$

Def $\sum \nu_i = \Delta n_{\text{gaz}}$

$$\frac{\prod_{\text{produits}} x_i^{\nu_i}}{\prod_{\text{réactifs}} x_i^{\nu_i}} = K^0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta n_{\text{gaz}}}$$

quasi-totale $\Leftrightarrow$ un des x_i (réactifs) $\ll 1 \Leftrightarrow K^0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta n_{\text{gaz}}} \gg 1$

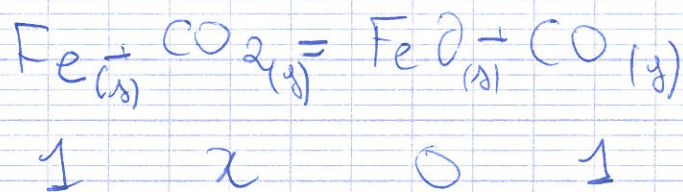
ou réaction quasi inexistante $\Leftrightarrow K^0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta n_{\text{gaz}}} \ll 1$

il faut se méfier de ce terme
 K^0 peut être grand ou petit
mais il faut son signe donne
son produit avec $\left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta n_{\text{gaz}}}$

II Réactions en milieu hétérogène

présence d'une ou plusieurs phases condensées (par exemple solides non miscibles) - éventuellement une phase vapeur

1) Étude d'un exemple:



$P = P^0, T$ telle que $K^0 = 1$.

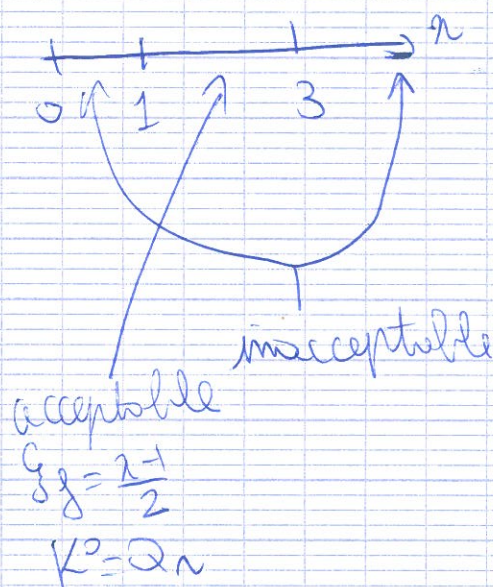
Fe	CO ₂	FeO	CO	total gazeuse
1	2 2	0	1	2 1+2
1-ξ	2-ξ	ξ	1+ξ	1+2

équilibre $K^0 = Q_n = \frac{a_{CO}}{a_{CO_2}} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{x_{CO}}{x_{CO_2}} = \frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} = \frac{1+\xi}{2-\xi}$

on résout $\frac{1+\xi}{2-\xi} = 1 : \xi = \frac{2-1}{2}$

$n_{FeO_{final}} = 1 - \xi = \frac{3-2}{2} \rightarrow$ peut être négatif si grand

$n_{FeO_{final}} = \xi = \frac{2-1}{2}$



critère d'évolution: $\Delta_n G$ (signe?)

$$\Delta_n G = RT \ln \frac{Q}{K^0} = RT \ln \left(\frac{1+\xi}{2-\xi} \right)$$

$$*x > 3 \quad \xi \in [0, 1]$$

$$\Delta_r G \leq \Delta_r G_{\max} = RT \ln \frac{2}{2-1} < 0$$

↑
atteint pour $\xi = 1$

→ évolution dans le sens direct quelque soit ξ d'un lit qui nous intéresse, jusqu'à $\xi_g = 1$ (disparition de Fe)

Reaction totale

↳ équilibre rompu / rupture d'équilibre

$$*x < 1 \rightarrow \xi \in [0, x]$$

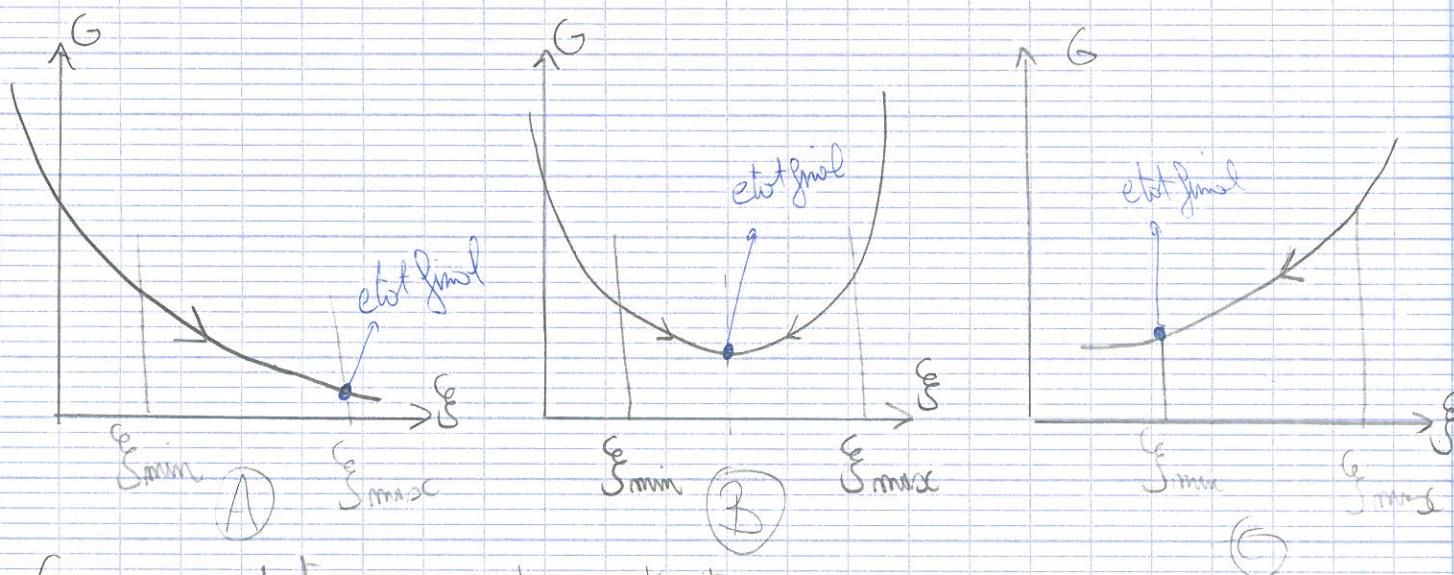
$$\Delta_r G? \quad \xi > 0: \Delta_r G > \Delta_r G_{\min} = RT \ln \frac{1}{2} > 0$$

Seul sens possible: $\Leftarrow$: si FeO absent: ξ reste nul, il ne se passe rien

② Généralisation et plan d'étude d'un équilibre polyphasé

② Resultat admis: convexité de $G(\xi)$ à T, P fixes
par ailleurs $\xi \in (\xi_{\min}, \xi_{\max})$ → un des réactifs disparaît
↓
un des produits disparaît

③ Différents cas possibles



G au cours du temps ne peut que décroître

③ état final. $\Delta_n G_f = 0$: toutes espèces présentes ($m_i > 0$)

① $\Delta_n G(\xi_{max}) < 0$

pas d'arrêt

② $\xi = \xi_{min}$ et $\Delta_n G(\xi_{min})$ est positif

④ Plan d'étude:

On fait un choix : ex: hypo que état final = ③

→ on détermine une équation $K^0 = Q(\Delta_n^0 G = 0)$
 ↳ valeur de ξ

↳ on vérifie que $\forall m_i > 0$ ($\xi \in [\xi_{min}, \xi_{max}]$)

↳ terminé avant
 via T. des q. de mat.

autre choix possible: état final = ①:

→ équation $\xi = \xi_{max}$

↳ on "vérifie" que $\Delta_n G(\xi_{max}) < 0$
 ou $Q_{final} < K^0$

on commence souvent par (B) : si c'est non résolu on va commencer par (C)
 ce qui donne la sol : c'est celle où $m_i = 0$
 si on commence par (A) : calcul plus simple puis (C)

de toute façon, dans le cas B, si une espèce disparaît, c'est une espèce pure dans sa phase (phase condensée) ce qui disparaît doit être une phase condensée

par exemple : problème = disparition d'un réactif et au final $Q < K^\circ$

Il a dit

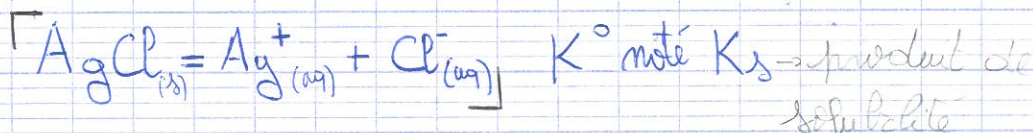
(H) Un réactif gazeux disparaît à la fin : $\nu_i < 0 : a_i = \frac{P_i}{P_{i0}} \rightarrow 0$

$$Q_n \rightarrow +\infty$$

contradiction avec $Q < K^\circ$

3) Exemple

Reactions de précipitation



à l'équilibre

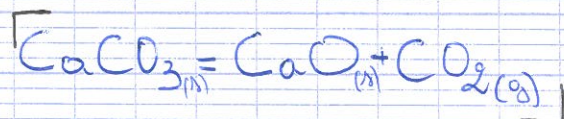
$$K^\circ = Q_n = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{1}$$

lorsque $AgCl_{(s)}$ est présent

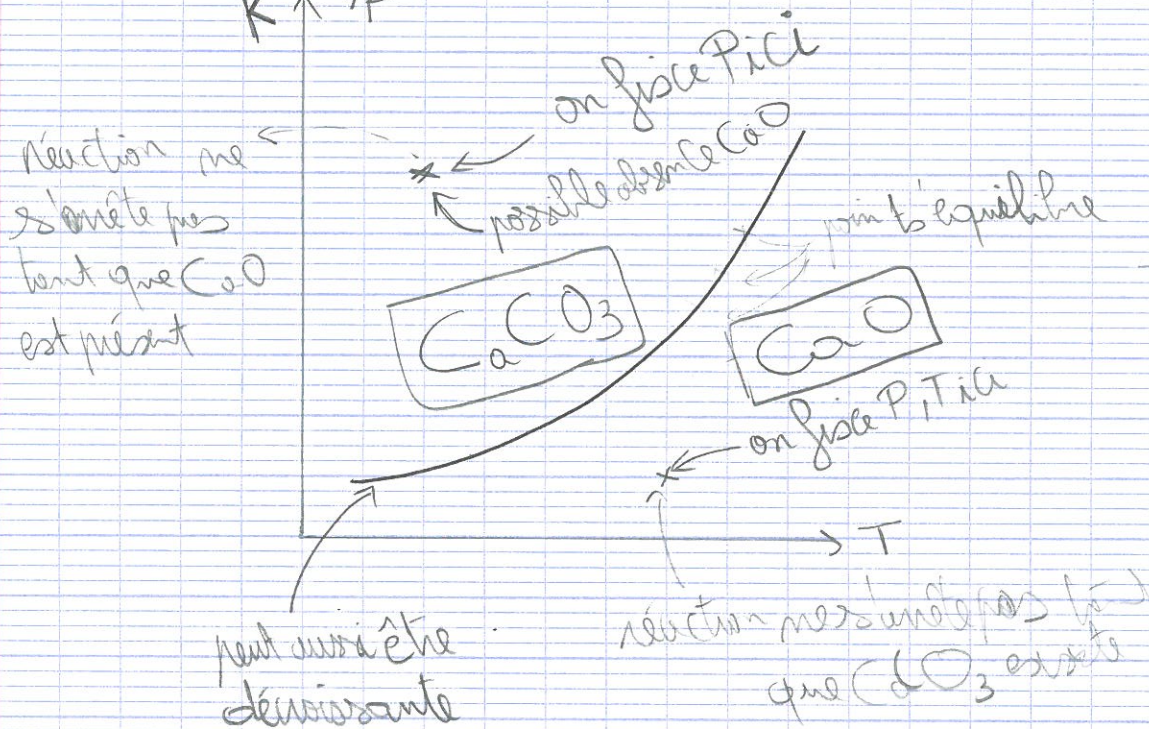
* équilibre rompu par disparition de $AgCl$

$$\Delta G < 0 \rightarrow Q_{final} < K^\circ \Rightarrow [Ag^+][Cl^-] < K^\circ = K_s$$

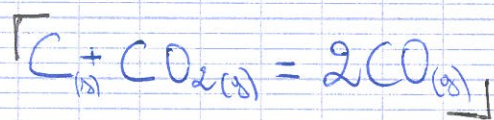
b) Dissociation de $CaCO_3$ carbonate de calcium



équilibre: à P, T imposés $K_{eq}^0 = Q = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0} = \frac{P}{P^0}$



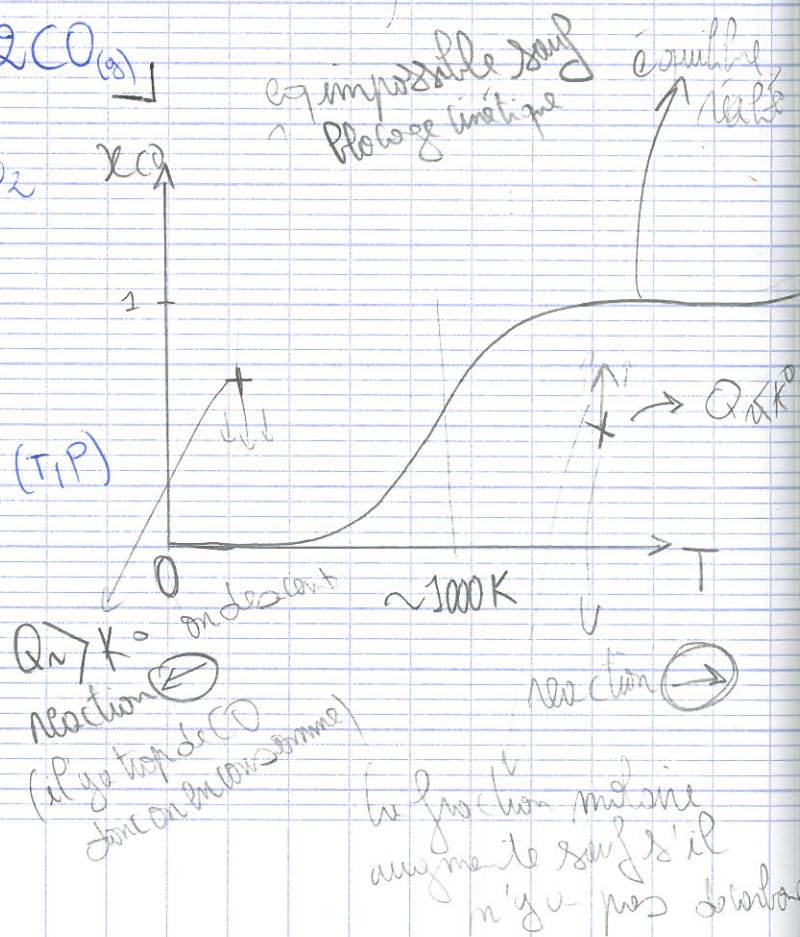
c) Équilibre de Boudouard $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$



P, T imposés $x = x_{\text{CO}}, 1-x = x_{\text{CO}_2}$

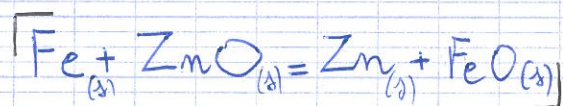
$$Q_r = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2} P^0} = \frac{x^2}{(1-x)} \frac{P}{P^0}$$

équilibre $K^0 = \frac{x^2}{1-x} \frac{P}{P^0} \Rightarrow x_{eq}(T, P)$



O: décomposition
à 1000K
il y a trop de
CO et est
très lente

① Réaction entre uniquement des phases condensées pures
exemple:



② Définition générale (même pour une réaction avec phase vapeur)
Température d'inversion T_i : la température, si elle existe telle
que $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0 \Leftrightarrow K^\circ(T_i) = 1$

③ Réaction uniquement entre phases condensées:
équilibre $K^\circ = Q_r = \prod a_i^{\nu_i}$

$a_i = 1$, $K^\circ = 1$: impossible, sauf à T_i si elle existe

T_i est la seule température d'équilibre

Si $K^\circ(T)$ croissante: $T > T_i$: $K^\circ > 1 = Q$: réaction totale dans
le sens direct.

Rappel: $\frac{d(\ln(K^\circ))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ $\Delta_r H^\circ > 0$: endothermique

réaction endothermique totale à température
élevée que T_i

On chauffe $\Rightarrow$ le système diminue le chaleur pour revenir à
l'équilibre.

2 type de réact $\nearrow$ totals
 $\searrow$ presque totals.

III Optimisation d'un processus chimique

1) Notion de variance

a) Définition:

Nombre de degrés de liberté d'un système en réaction chimique

Nombre de paramètres d'état intensifs qu'on peut fixer

(ou faire légèrement varier) de façon indépendante sans changer la nature du système chimique

notion description des phases en présence et la liste des candidats constituant dans chaque phase.

notions différentes

b) Paramètres très intensifs envisagés

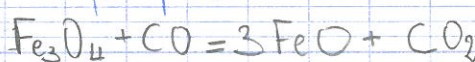
* 2, toujours la P, T

* dans une phase mélange x_i

* μ_i intensifs (mais calculables à partir des x_i dans la phase

le considère étendue} $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$

est km



état de

1 phase FeO

1 phase Fe₃O₄

1 phase CO, CO₂

état pur de Fe₃O₄

1 phase FeO

1 phase vapeur

CO, CO₂

2) Méthode de calculer de la variance:

$\nu =$ nombre de paramètres intensifs envisagés - nombre de relations indépendantes entre ces paramètres

FAMS
ATENSIS

* Pour chaque phase avec mélange $\sum x_i = 1$

* Pour chaque équilibre: $K^0 = Q = \prod a_i^{\nu_i}$

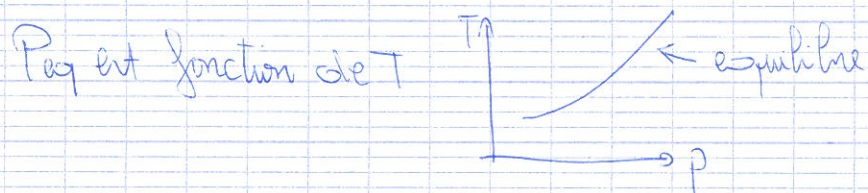
* pour chaque phase avec mélange $\sum x_i = 1$

↳ équilibres indépendants (linéairement)

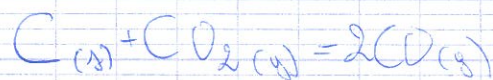
2) Exemples:

a) Corps pur, 2 phases:

équilibre $H_2O_{liq} = H_2O_{vap}$: $\nu = 2 + 0 - 1 = 1$ sys monovariant



b) Équilibre de Boudouant.

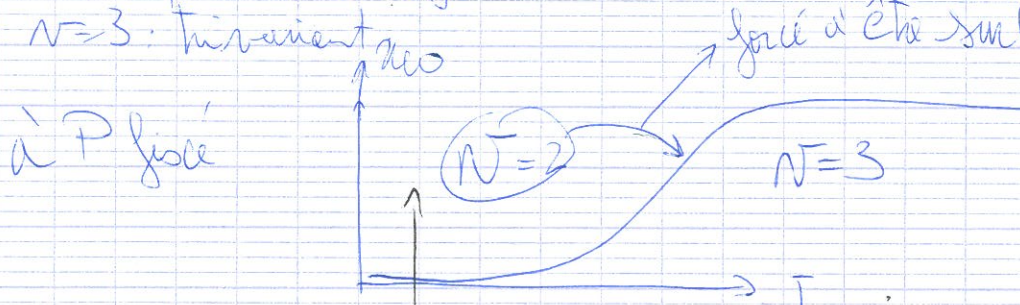


rapport 2 constituants $\sum \nu_i = 2$

$$K = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} P^0}$$

$\nu = 2 + 2 - 1 - 1 = 2$

à l'équilibre le système est divariant mais on l'absence de C
 $\nu = 3$: trivariant



c) Réduction d'un oxyde métallique



$\nu = 2 + 2 - 1 - 1 = 2$ à l'équilibre

$\uparrow \quad \downarrow \quad \rightarrow$ équilibre

$\sum \nu_i = 1$

d) Réduction de l'oxyde avec l'éq de Boudouant (les 2 eqs en m) - temps

$$CO_2 + C = 2CO$$

$\nu = 2 + 2 - 1 - 2 = 1$

$P_{eq}(T) \quad \lambda_{CO}(T) : P_{CO} = \lambda_{CO} P = f(T)$

e) Synthèse de l'atmosphère



$$\text{card}(\{x_i\}) = 3 \quad / \quad \nu = 2 + 3 - 1 - 1 = 3 \text{ invariant}$$

$\sum x_i = 2$

f) Deacon



$$\nu = 2 + 4 - 1 - 1 = 4 \text{ tétravariant.}$$

g) Dissociation de N_2O_4



$$\nu = 2 - 2 - 1 - 1 = 2$$

h) Règle de Gibbs. (HP)

$$\nu = 2 + \text{nombre de constituants} - \text{nombre de phases} - \text{nombre des indep}$$

$$\nu = 2 + c - \varphi - n$$

3) Influence de la pression sur un équilibre chimique (Optimisation par modification du quotient réactionnel)

a) Problématique:

Système chimique à l'équilibre $\xrightarrow[\text{la pression}]{\text{augmenter}}$ est ce que se change l'équilibre (est ce que l'avancement va augmenter ou diminuer)

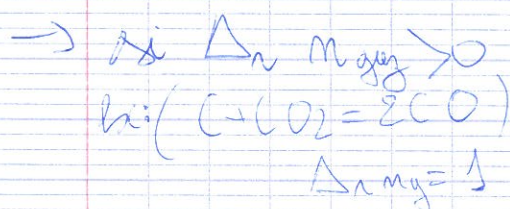
b) Resolution:

④ Phase vapeur idéale + phases condensées pures

$$Q = \prod a_i^{v_i}, \quad a_{i, \text{gaz}} = \frac{p_i}{P_0}$$

$$\Delta_n m_{\text{gaz}} = \sum_{\text{gaz}} v_i$$

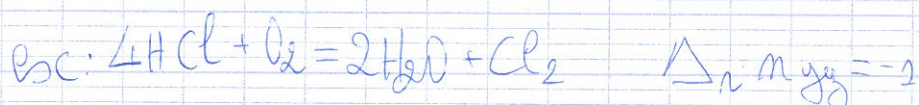
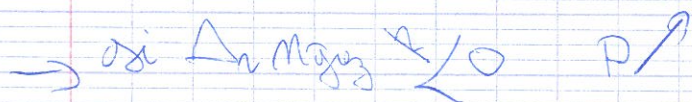
$$Q = \prod a_i^{v_i} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\sum_{\text{gaz}} v_i}$$



$$P \uparrow \Rightarrow Q \uparrow \rightarrow Q \text{ devient} > K^\circ$$

$$\Delta_n G = R T \ln \frac{Q}{K^\circ} > 0$$

↳ évolution dans le sens indirect
 (qui fait diminuer la qte de matière sous forme de gaz)



évolution en sens direct (qui fait diminuer la qte de matière gaz)



$$Q_{\text{reste}} = K^\circ$$

on ne change pas l'avancement

La pression n'a aucune influence
 n'est pas facteur d'équilibre

on peut le choisir quelconque, elle ne jouera aucun rôle
 on dit parfois que le variance apparente est $\nu' = \nu - 1$

Loi de Chatelier (loi de modération)

Si $\Delta n_{\text{gaz}} \neq 0$ une augmentation isotherme de pression entraîne une évolution dans le ~~sens de~~ sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse

4) Influence de la température

(optimisation par modification de la constante d'équilibre)

a) Problématique

Système à l'équilibre

augmentation
isobare
de T

?? Evolution?
dans quel sens?

b) Résolution

loi de Van't Hoff : $\frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$Q = K^\circ(T)$ initial

$T(x_i)^{\nu_i} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta n_{\text{gaz}}}$

inchangé pendant
que T varie

$\Delta_r H^\circ > 0$ endothermique $\Rightarrow K^\circ \nearrow$ donc $Q < K^\circ$
donc $\Delta_r G < 0$
donc évolution $\rightarrow$

$\Delta_r H^\circ < 0$ exothermique : évolution $\leftarrow$

c) Loi qualitative de Van't Hoff

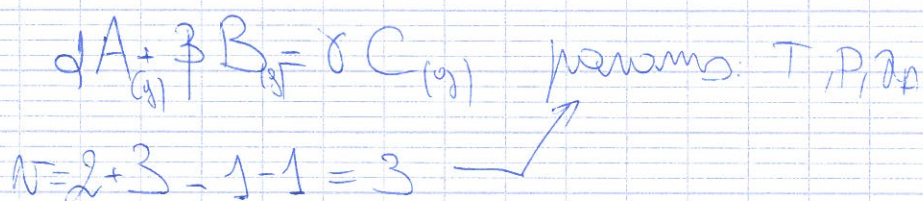
Une augmentation isobare de la température entraîne une évolution de l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique (loi de modération).

5 Optimisation par modification des proportions initiales

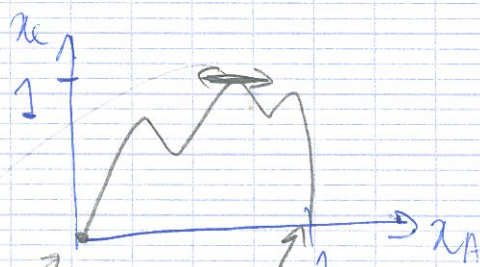
a) Problématique:

Si $\nu > 2$: on peut a priori imposer P, T mais aussi un autre paramètre intensif (fraction molaire) / comment optimiser ce choix

b) Exemple réaction de synthèse:



$$\lambda_C = f(T, P, \lambda_A)$$



$$\lambda_A \sim 1 \Rightarrow \lambda_C \sim 0$$

$$(A): K^0 = Q = \frac{\lambda_C^\delta}{\lambda_B^\beta \lambda_A^\alpha} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\delta - \alpha - \beta} \quad \lambda_A \sim 0 \Rightarrow \lambda_C \sim 0$$

maximiser

$$\frac{d\lambda_C}{d\lambda_A} = 0$$

différentielle log de (A) ①

$$\frac{\delta d\lambda_C}{\lambda_C} - \beta \frac{d\lambda_B}{\lambda_B} - \alpha \frac{d\lambda_A}{\lambda_A} = 0$$

$$\lambda_A + \lambda_B + \lambda_C = 1$$

$$d\lambda_A + d\lambda_B + d\lambda_C = 0 \quad ②$$

$$\textcircled{1} \Rightarrow \frac{\delta d\lambda_C}{\lambda_C} + \frac{\beta (d\lambda_A + d\lambda_C)}{\lambda_B} + d\lambda_A \left(-\frac{\alpha}{\lambda_A} \right) = 0$$

$$\rightarrow d\mu_c \left(\frac{G}{\lambda_c} + \frac{B}{\lambda_B} \right) + d\mu_A \left(\frac{-2}{\lambda_A} + \frac{B}{\lambda_B} \right) = 0$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{C_1} \qquad \qquad \qquad \underbrace{\hspace{10em}}_{C_2}$

$$\Rightarrow \frac{d\mu_c}{d\lambda_A} = - \frac{C_2}{C_1} \quad \text{multiplier } C_2 = 0$$

$$\hookrightarrow \text{multiplier } \frac{\lambda_{Aeq}}{\lambda} = \frac{\lambda_{Beq}}{B} \rightarrow \frac{n_{Aeq}}{\lambda} = \frac{n_{Beq}}{B}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{prop stœchiométrique à l'éq}}$

pour optimiser λ_c final il faut utiliser A et B en prop. stœchiométriques.

IV Équilibre polyphasés d'un corps pur

1) Étude générale (corps pur, 2 ou 3 phases)

2) Représentation:

Pois générales $dG = -SdT + VdP + \sum p_i dn_i$

$\uparrow$
 tous constituants
 toutes phases

① Corps pur, 2 phases

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Équilibre

$$\textcircled{1} = \textcircled{2}$$

Système
fermé
globalement

$$dn_2 = -dn_1$$

$$dG = -SdT + VdP + dn_2(\mu_2 - \mu_1)$$

$\uparrow$ corps pur en phase 2 $\uparrow$ corps pur en phase 1

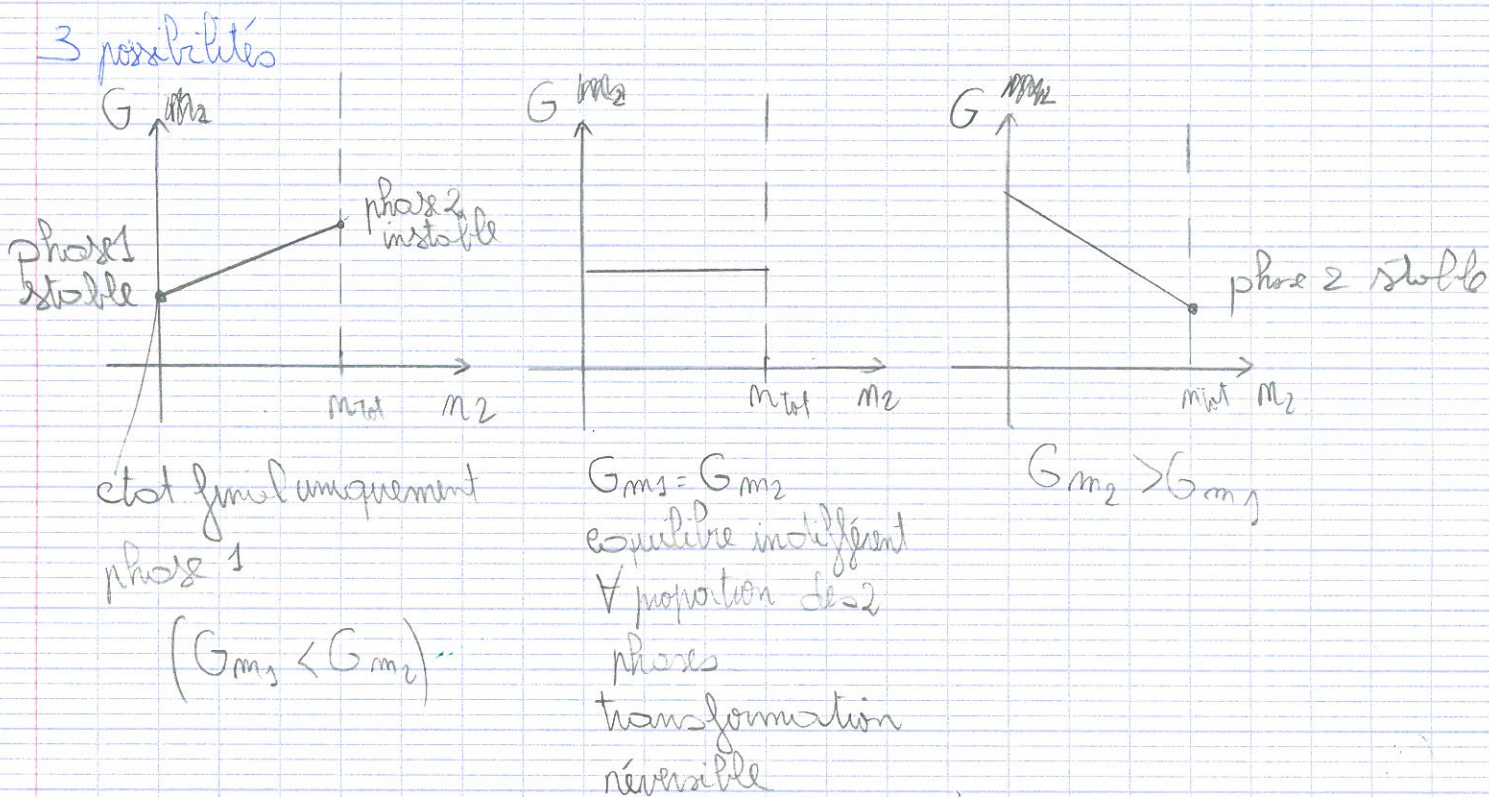
1 phase
uniphasique $G_{phase} = n \mu$

μ = enthalpie molaire

$\mu = G_m(T, P)$
molaire

variation de G est fonction de n_2 à T, P fixes

$dG = dn_2 (G_{m2} - G_{m1})$

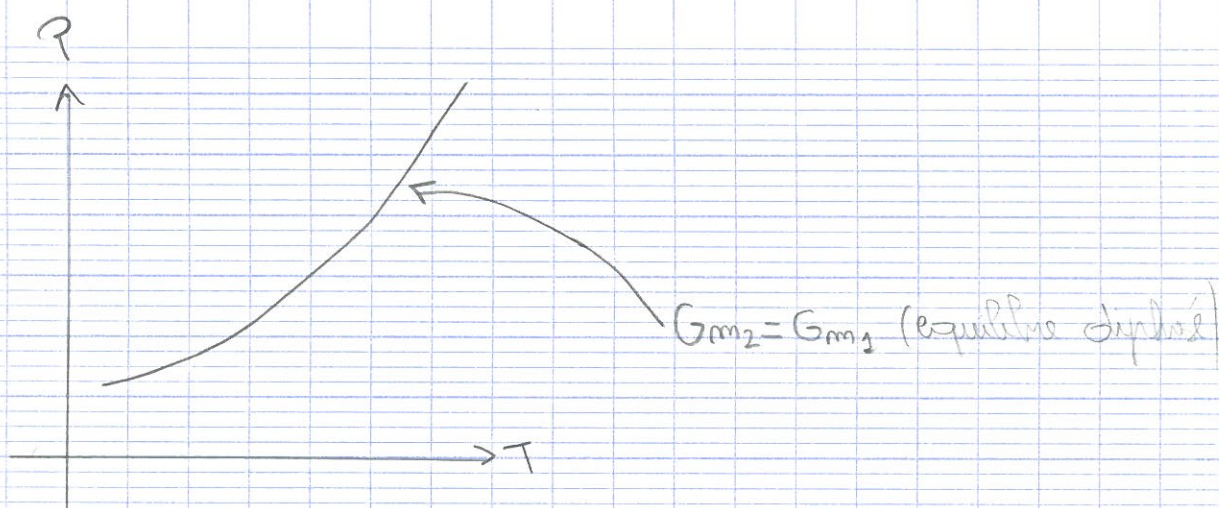


B) Diagramme P, T

* Variance : $\nu = 2 + \underbrace{0}_{(a)} - \underbrace{0}_{\sum a_i = 1} - 1 = 1$ $\rightarrow$ équilibre

à l'équilibre P et T sont liés

* autre point de vue : $G_{m1}(P, T) = G_{m2}(P, T)$
 $\rightarrow$ donne une équation de la forme $f(T) = P$



Pour les enthalpies libres molaires dans une phase

on écrit la formule $dG_m = -S_m dT + V_m dP + \sum_i \nu_i G_{m,i}^0 / G_m^0$ (ν_i la P^0)

On se place à droite de la courbe d'équilibre et on fait varier T à P fixé

$$dG_{m2} = -S_{m2} dT$$

$$dG_{m1} = -S_{m1} dT$$

si $S_{m2} > S_{m1}$, G_{m2} descend $< G_{m1}$: phase 2 stable
 phase 2 plus désordonnée que 1
 phase 1 stable
 → celui qui est stable a une entropie plus grande

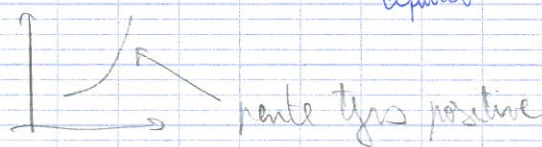
→ à droite de la courbe la phase désordonnée est stable
 $S_{m(sol)} < S_{m(liq)} < S_{m(gas)}$

→ à T fixé on augmente P :

$$dG_m = -V_m dP$$

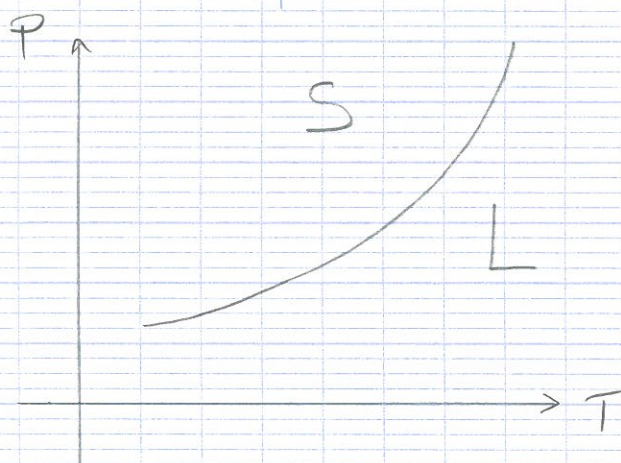
ou densité, stable : V_m plus faible

Exemples: * phase condensée = phase vapeur) $\uparrow$ S_m plus grande, et V_m plus grande
équilibre



* solide = liquide: liquide a densité

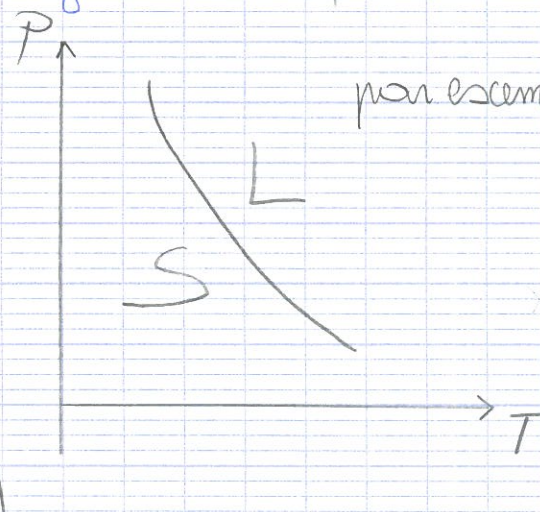
Souvent $V_{m,liq} > V_{m,sol}$



Parfois

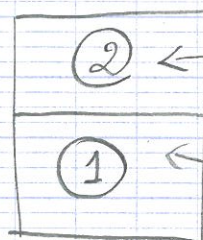
$V_{m,liq} < V_{m,solide}$

par exemple eau



C - Effet thermique associé au changement d'état à T, P fixés, dans les conditions d'équilibre

cas mon
idéel.
 H_m dépend
de P



$\Delta H = Q$

$$H = H_0 + H_0 = m_1 H_{m1}(T,P) + m_2 H_{m2}(T,P)$$

$$dH = dm_2 (H_{m2} - H_{m1})$$

$$\Delta H_{\text{changement d'état}} = (H_{m2} - H_{m1}) \Delta m_2$$

Chaleur latente de changement d'état

définition: chaleur reçue lors du passage d'une mole de la phase 1 à la phase 2 à T et P fixés

Dans les conditions d'équilibre $L_{1 \rightarrow 2}$

propriété:

$$L_{1 \rightarrow 2} = H_{m2}(T, P_{eq}(T)) - H_{m1}(T, P_{eq}(T))$$

* équilibre $G_{m2}(T, P_{eq}) = G_{m1}(T, P_{eq})$

$$H_{m2} - TS_{m2} = H_{m1} - TS_{m1}$$

$$H_{m2} - H_{m1} = T(S_{m2} - S_{m1})$$

$$\frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T} = S_{m2} - S_{m1}$$

Bilan entropique

Système global

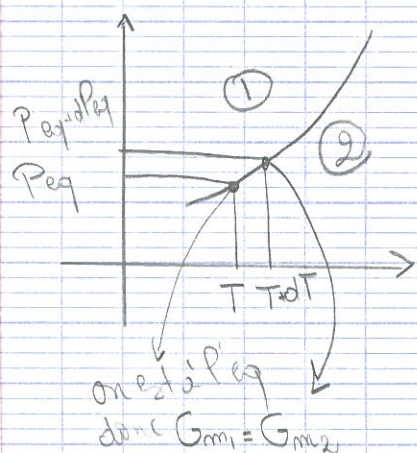
$$S_{(1)} + S_{(2)} = S = m_1 S_{m(1)}^{(T,P)} + m_2 S_{m(2)}^{(T,P)}$$

$$\Delta S = \Delta m_2 (S_{m2} - S_{m1}) = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T} \Delta m_2$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

car c'est réversible.
Évident car $P = P_{eq}(T)$
condition de réversibilité

2) Pente du diagramme $P(T)$ (HP)



2 à droite (plus désordonnée)

$$S_{m2} > S_{m1}$$

$$L_{1 \rightarrow 2} > 0$$

on différentie : sur la courbe $dG_{m1} = dG_{m2}$

$$-S_{m1}dT + V_{m1}dP = -S_{m2}dT + V_{m2}dP$$

$$\text{donc } \frac{dP}{dT} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}} = \frac{L(T)}{T(V_{m2} - V_{m1})}$$

diagramme de l'équilibre

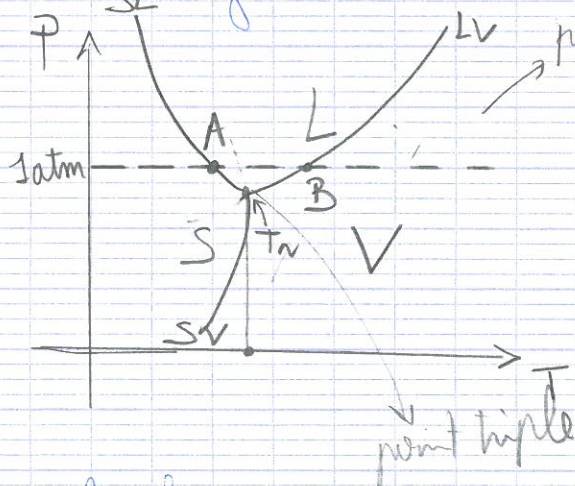
② Diagramme P(T) complet (corps pur 3 phases S, L, V en équilibre)

$$S=L$$

$$L=V$$

$$N = 2 + 0 - 0 - 2 = 0$$

aucun degré de liberté: température et pression fixés

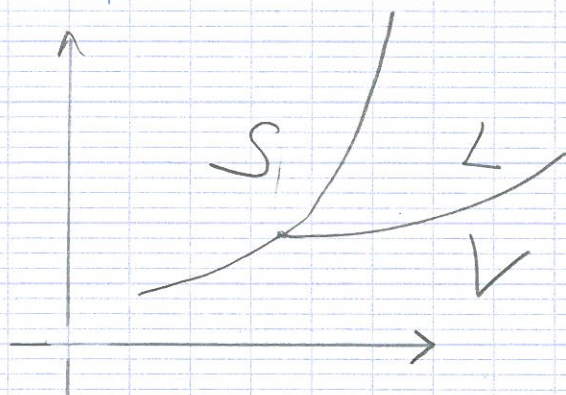


$$T_A = 0^\circ\text{C}$$

$$T_B = 100^\circ\text{C}$$

$$T_{Tn} = 0,01^\circ\text{C}$$

cas le plus souvent rencontré:



② Equilibre polyphasé dans le cadre des approx usuelles en chimie

* Vapeur = gaz parfait

* phases condensées incompressibles indilatables de volumes molaires négligeables

① Transferts thermiques:

$$L(T) = H_{m2}(T, P_2) - H_{m1}(T, P_1) = H_1^\circ(T) - H_2^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T)$$

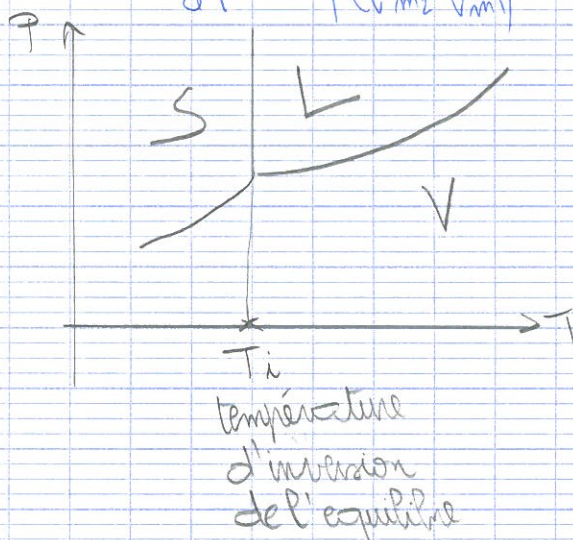
$\downarrow$ P° $\downarrow$ P°

$\uparrow$ équilibre
phasé (2)

b) Diagramme P(T)

* Courbe solide - liquide

Clopeur $\frac{dP_{eq}}{dT} = \frac{L(T)}{T(V_{m2} - V_{m1})} \rightarrow \infty (V_{m2}, V_{m1} \rightarrow 0)$



c) Equilibre entre une phase condensée et une phase vapeur, dans laquelle le corps étudié peut être mélangé avec d'autres gaz



← condensée pure par exemple

équilibre $\Delta_n G = 0$

$$\mu_{H_2O \text{ vapeur}} = \mu_{\text{condensé}}$$

① mélange idéal

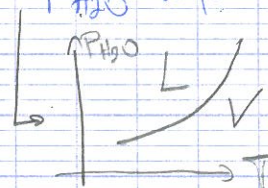
$$\mu_{H_2O \text{ vap}} = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P^0}$$

enthalpie libre molaire de H_2O vapeur pure
Condition d'équilibre

Pour l'eau pure sous $P_{\text{équilibre}}$ $\mu_{H_2O \text{ vapeur pure}} = \mu_{H_2O \text{ liquide pure}}$

↓ sous P

$$\mu_{H_2O} + RT \ln \frac{P_{eq}}{P^0}$$



② Equation de la courbe d'équilibre:

$$\frac{dP_{eq}}{dT} = \frac{L}{T(V_{m2} - V_{m1})} \rightarrow 100\% \text{ rigoureuse}$$

phase condensée = phase vapeur
 (1) (2)

$\Delta H^\circ(T)$
 approx
 devient aliminaire
 de Pm'a aucune influence sur les phases
 étudiées

$$V_{m1} \ll V_{m2} = \frac{RT}{P_{eq}}$$

$$\text{donc } \frac{1}{P_{eq}} \frac{dP_{eq}}{dT} \approx \frac{L}{T \cdot \frac{RT}{P_{eq}}} = \frac{L P_{eq}}{RT^2}$$

voir Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} \text{ car } K = \frac{a_{\text{vapeur}}}{a_{\text{sol}}} = \frac{P_{\text{vapeur}}}{P_0}$$

Ellingham $\Delta_r H^\circ(X) \Leftrightarrow L(X)$

un meilleur modèle : $L(T) = A - BT$