

Semestre : 6

Unité d'enseignement : UEF 3.2.1

Matière 2: Thermodynamique des équilibres

VHS: 45h00 (Cours: 1h30, TD: 1h30)

Crédits : 4

Coefficient : 2

Objectifs de l'enseignement:

Maîtriser l'application des trois principes de la thermodynamique ; Distinguer les différents états d'un gaz ; Prévoir le sens de l'évolution d'une réaction chimique.

Connaissances préalables recommandées:

Thermodynamique chimique ; Equations différentielles.

Contenu de la matière:

Chapitre 1 : Thermodynamiques des solutions (2 semaines)

I.1 Comportement d'un constituant dans un mélange ; I.2 Grandeurs molaires partielles ; I.3 Grandeurs d'excès et activité ; I.4 Modèles des solutions liquides non électrolytiques ; I.5 Mélanges gazeux réels et propriétés pseudo-critiques

Chapitre 2 : Equilibre liquide-vapeur (5 semaines)

II.1 Equilibre d'un mélange binaire idéale ; II.2 Equilibre de solutions quelconques à constituant miscible et non miscible ; II.3 Diagramme liquide-vapeur à pression et température constante ; II.4 Application à la distillation fractionnée et à entraînement de vapeur ; II.5 Extension au système ternaire

Chapitre 3 : Thermodynamique des Equilibres liquide-liquide et liquide-solide (5 semaines)

III.1 Mélange binaire liquide-liquide ; III.2 Application à l'extraction liquide-liquide ; III.3 Mélange liquide-solide ; III.4 Diagramme des activités et solubilités ; III.5 Application aux mélanges ternaires ; III.6 Surfaces et Interfaces

Chapitre 4 : Thermodynamique des équilibres chimiques (3 semaines)

IV.1 Equilibre d'un système en réaction chimique ; IV.2 Réactions chimiques homogènes et hétérogènes ; IV.3 Equilibres de phase associé à une réaction chimique

Mode d'évaluation:

Contrôle continu: 40%, Examen: 60%.

Références bibliographiques:

1. Smith, E.B, Basic, Chemical Thermodynamics, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1977.
2. Stanley I.Sandler, Chemical and Engineering Thermodynamics, Wiley, New York, 1977.
3. Lewis G.N., Randal M., Thermodynamics, Mac Graw Hill
4. Hougén O.A., Watson K.M., Chemical process principles, Vol II: Thermodynamics, John Wiley and sons
5. Brodyanski V., Sorin M., Le Goff P. The efficiency of industrial processes, exergy analysis and optimization, Amsterdam, Elsevier, (1994).
6. Wuithier, P, le pétrole, raffinage et génie chimique, édition technip 1972
7. Abbott M; Théorie et applications de la thermodynamique, série schum, Paris 1978
8. Kireev, V. Cours de chimie physique, Edition Mir, Moscou 1975

Table de matière

Chapitre 1

1.1 Introduction	6
1.2 Systèmes thermodynamiques.....	6
1.3 Transformations.....	7
1.3.1 Transformation thermomécanique.....	7
1.3.2 Transformation chimique.....	10
1.4 État d'un système.....	10
1.4.1 Grandeurs intensives.....	10
1.4.2 Grandeurs extensives.....	10
1.4.3 Variables d'état.....	10
1.4.4 Fonction d'état.....	10
1.5 Travail.....	11
1.6 Chaleur.....	13
1.7 Flux de Chaleur.....	13
1.8 Fonctions thermodynamiques.....	14
1.8.1 Cas d'un système fermé de composition fixe et transformation réversible.....	14
1.8.2 Cas d'un système fermé de composition variable et transformation réversible.....	15
1.8.3 Cas d'un système fermé de composition variable et transformation irréversible.....	16
1.8.4 Premier principe de la thermodynamique.....	16
1.8.5 Deuxième principe de la thermodynamique.....	17
1.8.6 Troisième principe de la thermodynamique.....	18
1.9 Critères d'évolution d'un système.....	18
1.9.1 Evolution isotherme à volume constant - l'énergie libre F	19
1.9.2 Evolution isotherme à pression constante - l'enthalpie libre G	19
1.10 Potentiel chimique.....	21

Chapitre 2

2.1 Thermodynamiques des substances pures.....	23
2.2 Changement d'état.....	23
2.2.1 Température de saturation.....	25
2.2.2 Diagramme (P,V,T).....	25
2.2.3 Diagramme (P,T).....	26
2.2.4 Diagramme (P,V).....	27
2.3 Gaz parfait.....	28
2.4 Gaz réels.....	29
2.4.1 Facteur de compressibilité.....	29
2.4.2 Fugacité et coefficient de fugacité.....	29
2.5 Équations d'état.....	32
2.5.1 Equation d'état généralisée : Loi des états correspondants.....	32
2.5.2 Equation de Van der Waals.....	33

2.5.3	Equation d'état du Viriel.....	35
2.5.4	Equation d'état de Martin-Hou.....	35
2.5.5	Equations de Peng Robinson.....	35
2.5.6	Equation de Redlich et Kwong.....	36
2.5.7	Equation de Berthelot.....	36
2.5.8	Equation de Soave Redlich et Kwong (SRK).....	36
2.6	Détente des gaz.....	37
2.6.1	Détente de Joule – Gay Lussac.....	37
2.6.2	Détente de Joule – Thomson).....	38
2.7	Propriétés thermodynamiques des phases condensées.....	40
2.7.1	Equation d'état.....	41
2.7.2	Energie interne.....	41

Chapitre 3

3.1	Les équilibres physiques.....	44
3.1.1	Equilibres de phases.....	44
3.2	Relations générales d'équilibre.....	45
3.2.1	Clapeyron et Clausius–Clapeyron.....	45
3.3	Equilibre liquide – vapeur.....	47
3.3.1	Diagramme isotherme.....	48
3.3.2	Diagramme enthalpique.....	49
3.4	Equilibre solide – liquide.....	50
3.5	Equilibre solide – vapeur.....	52
3.6	Equilibres d'un mélange binaire et applications.....	53
3.6.1	Diagramme binaire liquide-vapeur.....	53
3.6.1.1	Mélange liquide-vapeur.....	54
3.6.1.2	Mélange avec azéotrope.....	56
3.6.1.3	Application des diagrammes binaires liquide-vapeur.....	57
3.6.2	Diagramme binaire isobares des équilibres solide-liquide.....	58
3.6.2.1	Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité totale.....	58
3.6.2.2	Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité nulle ou partielle à l'état solide.....	59
3.6.2.3	Application.....	60

Chapitre 4

4	Les équilibres chimiques.....	62
4.1	La réaction chimique.....	62
4.1.1	Conditions des équilibres chimiques à température et pression constantes.....	62
4.1.2	Relation entre la constante d'équilibre et l'équation de la stœchiométrie.....	65
4.2	Affinité chimique.....	66
4.2.1	Système monotherme-monobare.....	66
4.2.2	Système monotherme- monochore.....	67

4.3	La thermochimie.....	67
4.3.1	Chaleur de réaction.....	67
4.3.2	Loi de Hess.....	68
4.3.3	Loi de Kirchhoff.....	69
4.4	Loi d'action de masse.....	72
4.5	Déplacement de l'équilibre.....	73
4.5.1	La loi de Le Chatelier.....	73
4.5.1.1	Influence de la concentration.....	74
4.5.1.2	Influence de la pression (ou du volume).....	74
4.5.1.3	Influence de la température.....	75
4.5.2	Equation de Van't Hoff.....	75
	Références	78
	Annexes.....	80

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Introduction

La thermodynamique est la science des transformations de l'énergie. Elle étudie les caractéristiques énergétiques relatives à la transformation de la matière qu'elle soit physique (production de travail ou de chaleur, changement d'état physique) ou chimique (réactions chimiques). Elle s'intéresse plus particulièrement à la transformation d'un système matériel. La thermodynamique de l'équilibre repose essentiellement sur le premier principe de la thermodynamique (conservation de l'énergie) et le deuxième principe de la thermodynamique qui traite de l'évolution des systèmes. Elle a des applications dans tous les domaines industriels. Une fabrique industrielle produit ou consomme de l'énergie, et est le siège de phénomènes physico-chimiques qui évoluent vers un état d'équilibre qui peut être prédit par la thermodynamique.

1.2 Systèmes thermodynamiques

Le système est une partie d'espace (Univers) qu'on étudie. Il est limité par une surface réelle ou fictive (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur qui est le reste de l'univers (Univers= système + milieu extérieur).

Exemple : un réacteur chimique ouvert à l'air, un feu de bois

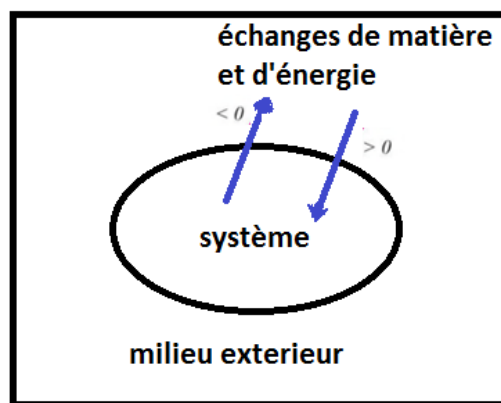


Fig.1.1 Système et Milieu extérieur

On distingue trois types de système :

a- Système isolé : c'est un système pour lequel il n'y a aucun échange avec l'extérieur (ni d'énergie sous forme de travail ou de chaleur, ni de matière).

b- Système fermé : un système fermé n'échange pas de matière avec le milieu extérieur mais il échange de l'énergie, exemple : la réaction de combustion.

c- Système ouvert : c'est un système pour lequel il y a échange de matière et de l'énergie avec l'extérieur, exemple : une bougie.

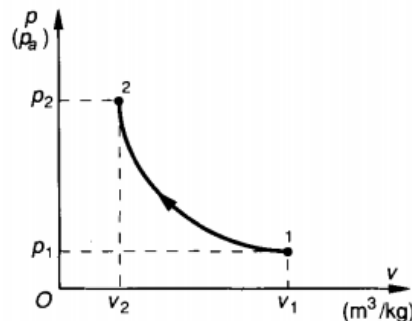
1.3 Transformations

1.3.1 Transformation thermomécanique

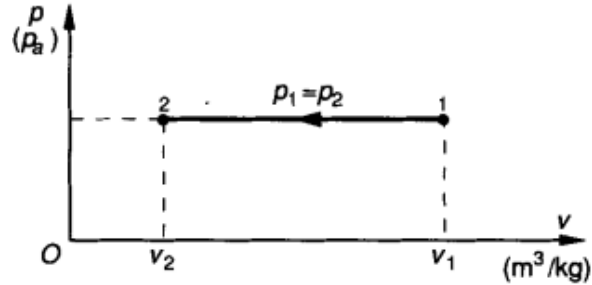
Les transformations étudiées en thermodynamique font intervenir, le plus souvent, des échanges d'énergie thermique (Q) et d'énergie mécanique (W). On parle alors de transformations thermomécaniques. Les plus importantes ainsi que leurs significations sont résumées comme suit :

Transformation	Signification
Isotherme	Transformation à température constante
Monotherme	Transformation pour laquelle $T_i = T_f$
Isobare	Transformation à pression constante
Isochore	Transformation à volume constante
Adiabatique	Transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur

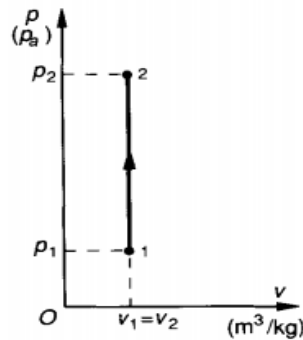
- A température constante l'évolution du gaz suit la loi de Mariotte:
 $PV = cte$. La courbe représentative de cette fonction sur le diagramme de Clapeyron est donc une hyperbole.



- A pression constante et d'après l'équation des gaz parfaits : $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$. La fonction est représentée sur un diagramme de Clapeyron comme suit :

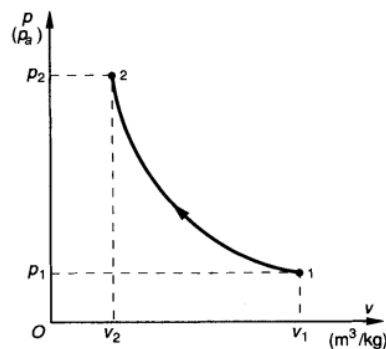


- Dans une transformation isochore et d'après l'équation des gaz parfaits : $\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$. La représentation de cette fonction sur un diagramme de Clapeyron est la suivante :



- Une transformation adiabatique (isentropique) se fait sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. La loi de variation $P = f(V)$ est établie expérimentalement : $PV^\gamma = cte$ avec $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

La représentation de cette fonction sur un diagramme de Clapeyron $P = f(V)$ est ci-dessous :



- Lorsque la température du système isolé varie et que de plus celui-ci échange de la chaleur avec le milieu extérieur, la transformation n'est ni isotherme ni isentropique, elle est polytropique. Les transformations réelles sont polytropiques. La loi de variation se présente sous la forme :
 $PV^k = cte$.
 k est un coefficient expérimental. Il dépend des conditions physiques de l'expérience.

Une transformation thermomécanique peut être effectuée de manière réversible, irréversible ou quasi statique.

a- Transformation réversible

Une transformation réversible est donc une transformation au cours de laquelle le système doit toujours pouvoir revenir à l'état d'équilibre précédent par une variation infinitésimale d'une variable d'état. C'est donc une transformation réalisable dans les deux sens. Une transformation réversible apparaît comme une opération idéale, difficilement réalisable en pratique.

b- Transformation irréversible

Les transformations réelles sont irréversibles. Ce sont des transformations pour lesquelles le passage du système de l'état initial à l'état final se fait en une (ou plusieurs) étape(s), mais sans retour à l'état initial. Les différences entre les valeurs prises par les variables d'état des étapes successives sont importantes.

c- Transformation quasi statique

Elle correspond à une modification progressive du milieu extérieur en laissant au système le temps de se mettre en équilibre à chaque étape. Le système passe donc par des états d'équilibre intermédiaires d'autant plus nombreux que ces étapes sont elles-mêmes nombreuses. Lors du retour, on repasse par ces mêmes états d'équilibre intermédiaires mais en sens inverse, à condition bien sûr de modifier le milieu extérieur en conséquence. Par contre, il est difficile de bien définir l'état du système entre chaque étape.

1.3.2 Transformation chimique

Il s'agit d'une réaction chimique, qui est une transformation au cours de laquelle une ou plusieurs espèces chimiques se transforment. Elle est caractérisée par son équation stœchiométrique et son équation cinétique.

1.4 État d'un système

L'état thermodynamique d'un système est représenté par des grandeurs macroscopiques relatives à l'état microscopique de la matière constituant le système. Toutes les grandeurs macroscopiques, directement mesurable ou non, susceptibles de d'écrire l'état d'un système sont appelées grandeurs d'état. Exemple : le volume (V), la pression (P), la température (T), la masse (m).

1.4.1 Grandeurs intensives

Elles sont indépendantes de la quantité de la matière du système. Ces variables sont non additives. Exemple : la pression, la température, la fraction molaire, la masse volumique,...etc. Les grandeurs intensives s'obtiennent en divisant deux grandeurs extensives l'une par l'autre.

Exemples :

- La masse volumique ρ est le rapport $\rho = \frac{m}{V}$ de la masse sur le volume ;
- Le volume molaire est le rapport du volume à la quantité de matière $\frac{V}{n}$.

1.4.1 Grandeurs extensives

Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Ce sont des variables additives. Exemple : la quantité de matière, le volume, la masse,...etc.

1.4.3 Variables d'état

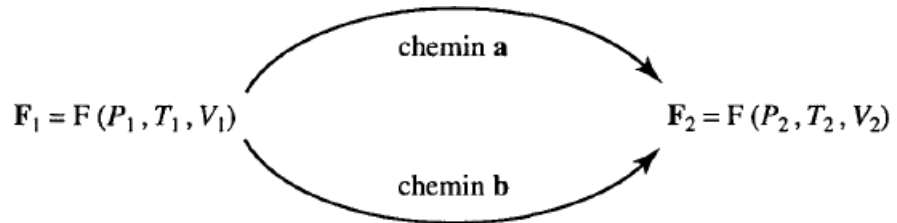
Sont des grandeurs d'état indépendantes, suffisantes pour décrire parfaitement l'état d'un système. L'état d'un système est défini par un nombre minimal de paramètres appelés variables d'état. Exemple : pression, température, volume, fraction molaire, ...etc.

1.4.4 Fonction d'état

C'est une fonction des variables d'état (T, P, V, \dots) qui a une valeur définie pour chaque état du système. La fonction $F(T, P, V)$ est une fonction d'état si sa valeur

correspondant à un état du système dépend uniquement des variables d'état, mais reste indépendante des transformations précédemment subies par le système. Les propriétés d'une fonction d'état sont :

- ✓ Si F_2 prend la même valeur lorsque le système suit le chemin **a** ou **b** pour passer de l'état 1 à l'état 2, alors F est une fonction d'état.



- ✓ Soit une fonction d'état $F(x, y)$ des variables x et y . La variation infinitésimale dF de cette fonction au cours d'une transformation est une différentielle totale exacte :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy \quad (1.1)$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$ Étant la dérivée partielle de F par rapport à x , y étant constant.

- ✓ La variation de F , dF (ou ΔF pour une transformation finie) est indépendante du chemin suivi au cours d'une transformation ; elle est entièrement définie par les valeurs des variables d'état de l'état initial et de l'état final du système :

$$\Delta F = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} dF(x, y) = F[\text{état 2}(x, y)] - F[\text{état 1}(x, y)] \quad (1.2)$$

1.5 Travail

En thermodynamique la définition formelle du travail est le transfert de l'énergie d'un système mécanique vers un autre. Le travail peut être exprimé par :

$w = \int_{L_1}^{L_2} f dL$ où f est la force et L le déplacement. Si un gaz se dilate

(**Fig.1.2**) contre une pression extérieure P_{ex} le travail est égale à :

$$w = \int_{L_1}^{L_2} (-P_{ex}S) dL = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV \quad (1.3)$$

où S est la surface du piston et $SdL = dV$.

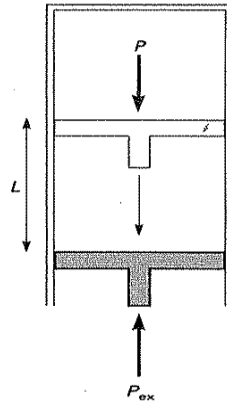


Fig. 1.2 Dilatation d'un gaz contre une pression extérieure

Sur la figure **1.3**, on a représenté le diagramme (P, V) , appelé diagramme de Clapeyron, différentes variations de la pression en fonction du volume ; le travail reçu est égal à l'aire grisée :

- ✓ en a) la pression extérieure est constante,
- ✓ en b) elle varie selon $= A/V$, A étant constante,
- ✓ en c) la transformation est cyclique.

Dans les deux premiers cas, le travail reçu a pour expression, respectivement :

$$w = -P_{ex} \int_1^2 dV = -P_{ex}(V_2 - V_1) \text{ et}$$

$$w = - \int_1^2 P dV = -A \int_1^2 \frac{dV}{V} = A \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Ces travaux sont positifs si $V_2 > V_1$. En c), le travail reçu est positif car le cycle décrit dans le sens trigonométrique.

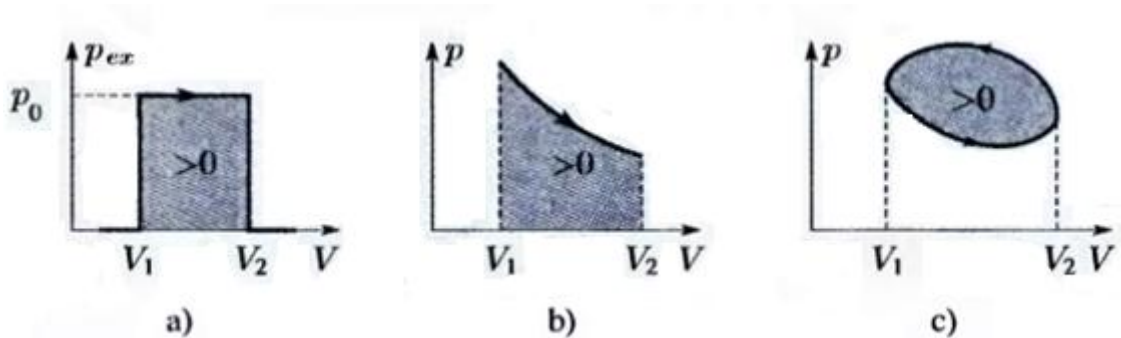


Fig.1.3 Différentes variations de pression en fonction du volume

1.6 Chaleur

La définition la plus simple de la chaleur est la capacité à modifier la température d'un objet. Si un système absorbe de la chaleur à partir de l'environnement, cela se traduit par une augmentation de la température du système qui peut être mesurée très précisément. Si dT est l'augmentation de température, la chaleur absorbée par le système est donnée par :

$$\delta Q = C dT \quad (1.4)$$

Où C , est une constante caractéristique du système, appelée la capacité de chaleur. Par définition, la capacité de chaleur d'une substance est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une mole de substance de un degré. Elle est généralement définie à volume constant (C_V) ou à pression constante (C_P).

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.5)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.6)$$

Pour un gaz parfait, ces deux paramètres sont reliés par l'équation suivante :

$$C_P - C_V = nR \quad (1.7)$$

Où n est le nombre de moles et R est la constante des gaz parfaits.

1.7 Flux de chaleur : si un corps (métal) chaud est placé en contact avec un autre corps froid (**Fig.1.4**), l'énergie sous forme de **chaleur** s'écoulera du corps chaud vers le corps froid, jusqu'à ce que la température entre les deux corps soit égale.

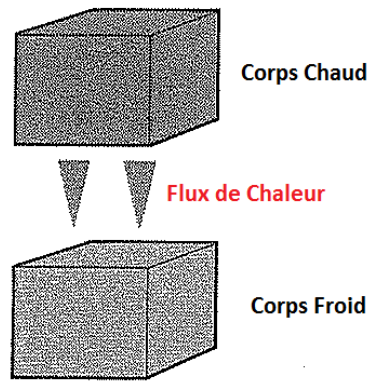


Fig.1.4 Flux de chaleur du corps chaud vers le corps froid

1.8 Fonctions thermodynamiques

Un système en équilibre peut être décrit, à l'échelle macroscopique, par ses variables d'état. On appelle fonctions les fonctions associées à des ensembles déterminés de variable.

1.8.1 Cas d'un système fermé de composition fixe et transformation réversible

✓ **Energie interne** : La fonction énergie interne est donnée par :

$U = U(S, V)$ où S est une fonction d'état appelée entropie.

La différentielle dU a pour expression : $dU = TdS - PdV$ (1.8)

d'où $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$; $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

✓ **Enthalpie** : L'enthalpie d'un fluide homogène est définie par :

$$H = U + PV$$

La différentielle dH de l'enthalpie s'écrit : $dH = dU + d(PV)$ soit

$$dH = TdS + VdP$$
 (1.9)

La fonction thermodynamique est associée aux variables S et P . D'où :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

- ✓ **Enthalpie libre** : L'enthalpie libre G , ou fonction de Gibbs, du nom du chimiste américain J. Gibbs est définie par la relation :

$$G = H - TS$$

La différentielle dG s'écrit : $dG = TdS - PdV + d(PV) - d(TS)$ soit

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.10)$$

D'où : $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ et $-S = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

- ✓ **Energie libre** : L'énergie libre F , ou fonction de Helmholtz, du nom du physicien allemand H. Helmholtz est définie par la relation :

$$F = U - TS$$

La différentielle dF s'écrit : $dF = TdS - PdV - d(TS)$ soit

$$dF = -SdT - PdV \quad (1.11)$$

D'où les trois équations : $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

1.8.2 Cas d'un système fermé de composition variable et transformation réversible

Dans ce cas, il faut tenir compte de la loi de conservation de la masse dans le volume fermé. Les différentielles des quatre fonctions d'état thermodynamiques (U, H, F, G) pour les transformations réversibles s'écrivent comme suit :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (1.12)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (1.13)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (1.14)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

μ_i est le potentiel chimique et n_i le nombre de mole de l'espèce i .

1.8.3 Cas d'un système fermé de composition variable et transformation irréversible

Dans ce cas, il faut tenir compte du terme de production d'entropie et le système d'équations s'écrit :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - Td_iS \quad (1.16)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - Td_iS \quad (1.17)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - Td_iS \quad (1.18)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - Td_iS \quad (1.19)$$

d_iS : variation infinitésimale (différentielle) d'entropie du constituant i .

1.8.4 Premier principe de la thermodynamique

La conservation de l'énergie est un principe universel. La première loi de la thermodynamique stipule que l'énergie totale d'un système et de son environnement est une constante. Les variations d'énergie résultent de la somme de l'énergie ajoutée sous forme de travail et sous forme de chaleur. La première loi peut donc être exprimée par l'équation :

$$dU = U_f - U_i = \delta Q + \delta W \quad (1.20)$$

Où U_i est l'énergie du système dans son état initial, U_f est l'énergie du système dans son état final, δQ est la quantité d'énergie échangée sous la forme de chaleur et δW , celle échangée sous la forme de travail. L'énergie est une propriété du système qui dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système et qui est indépendante du chemin suivi. Inversement, le travail et la chaleur sont des moyens de transférer l'énergie et dépendent du chemin suivi lors de l'évolution du système.

Une nouvelle variable d'état, l'enthalpie, est définie pour représenter la quantité de chaleur échangée à pression constante :

$$H = Q_p = U + PdV \quad (1.21)$$

Le terme PdV n'a une grandeur significative que pour des réactions impliquant des gaz ou pour des réactions s'effectuant à des pressions extrêmement élevées. Dans un processus cyclique, une série de réactions successives ramène le

système dans son état initial. Dans ce cas, toutes les propriétés doivent retourner à leur valeur initiale. Par exemple, la somme des variations d'énergie du système pour toutes les étapes d'un cycle doit être égale à zéro :

$$\sum_{\text{Cycle}} U = 0 \quad (1.22)$$

Par contre, la chaleur et le travail n'étant pas des variables d'états, la somme de ces grandeurs ne doit pas obligatoirement être égale à zéro, ce que nous pouvons exprimer par les deux équations suivantes :

$$\sum_{\text{Cycle}} w \neq 0 \quad (1.23)$$

$$\sum_{\text{Cycle}} Q \neq 0 \quad (1.24)$$

1.8.4 Deuxième principe de la thermodynamique

Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive S , appelée entropie, liée au désordre microscopique du système. Au cours d'une transformation d'un système fermé, la variation d'entropie est égale à :

$$\Delta s_{f-i} = s_f - s_i = \Delta_e s + \Delta_i s \quad (1.25)$$

où $\Delta_e s$ est un terme de transferts de chaleur avec l'extérieur à la température T_e (cas d'une transformation monotherme) :

$\Delta_e s = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_e}$ et $\Delta_i s \geq 0$ est un terme de création d'entropie qui traduit l'irréversibilité éventuelle de la transformation. Pour une transformation élémentaire d'un système fermé, la variation d'entropie suit la relation :

$$ds = \delta_e s + \delta_i s = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta_i s \quad (1.26)$$

avec $\delta_i s \geq 0$.

Pour une transformation élémentaire monotherme réversible, la température extérieure T_e est égale à la température du système T , $\delta_i s = 0$ et la variation d'entropie s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta s_{f-i} = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_e} \quad (1.27)$$

Pour un système isolé, la quantité de chaleur transférée est nulle, par conséquent :

$$\Delta_e S = 0 \text{ et } \Delta S = \Delta_i S \geq 0 \quad (1.28)$$

1.8.6 Troisième principe de la thermodynamique : principe de Nernst

L'entropie de tout corps parfaitement cristallisé est nulle à la température absolue (0 K) soit :

$$S(0K) = 0 \quad (1.29)$$

Ainsi, l'entropie absolue d'un système dans un état donné peut être déterminée.

1.9 Critères d'évolution d'un système

Le deuxième principe de la thermodynamique définit un critère de spontanéité pour une transformation quelconque.

$\Delta S > 0$: Transformation spontanée (irréversible)

$\Delta S = 0$: Transformation réversible

Le terme d'entropie considéré est l'entropie de l'univers, qui doit prendre en compte la variation d'entropie du milieu extérieur $\Delta_e S$ à côté de celle du système :

$$\Delta S = \Delta S_{univ} = \Delta_e S + \Delta_i S \geq 0$$

Dans le cas des systèmes isolés, $\Delta_e S = 0$ et donc $\Delta S_{univ} = \Delta_i S$. Or, la plupart des systèmes qui intéressent le chimiste sont des systèmes non isolés échangeant de l'énergie avec l'extérieur. Le calcul d'entropie peut devenir alors très compliqué, notamment lorsque le milieu extérieur est composé de plusieurs sous-systèmes. Il est donc nécessaire de trouver des critères d'évolution liés uniquement au système, c'est-à-dire indépendants de l'extérieur. On est ainsi amené à introduire deux fonctions thermodynamiques simples: l'énergie libre F et l'enthalpie libre G.

1.9.1 Evolution isotherme à volume constant - l'énergie libre F

Soit une transformation isotherme réversible faisant passer le système isolé de l'état initial i à l'état final f ; d'après le premier principe de la thermodynamique le travail maximal fourni est égal à :

$$W_{max} = \Delta U - Q_{rev} = \Delta U - T\Delta S$$

$$W_{max} = (U_f - U_i) - T(S_f - S_i)$$

$$W_{max} = (U_f - TS_f) - (U_i - TS_i)$$

Sachant que $F = U - TS$

$$\text{On obtient : } W_{max} = \Delta F = F_f - F_i \quad (1.30)$$

La fonction F , dépend uniquement de l'état initial et final. Le travail étant fourni, donc il est négatif, et par suite ΔF est négatif. En conséquence à T et V constants, le système non isolé évolue dans le sens d'une diminution de l'énergie libre. Il est en équilibre lorsque $\Delta F = 0$.

En conclusion, si T et V constants, on a :

- $\Delta F < 0$, l'évolution du système non isolé, de l'état i à l'état f , est possible.
- $\Delta F > 0$, l'évolution du système non isolé, de l'état i à l'état f , est impossible.
- $\Delta F = 0$ le système est en équilibre.

Pour une évolution infiniment petite, on a :

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Pour un système de composition constante. Et, à température constante :

$$dF = dU - TdS$$

$$\text{Et } \Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (1.31)$$

1.9.2 Evolution isotherme à pression constante - l'enthalpie libre G

Dans ce cas le système non isolé subit une variation de volume

$\Delta V = V_f - V_i$, suivant une transformation à T et P constantes. Le travail volumique ($-P\Delta V$) est effectué par le système contre l'atmosphère qui l'entoure ; il ne peut en aucun cas être utilisé ailleurs. Par conséquent, le travail utile , caractéristique de l'évolution d'un système non isolé, est donné par :

$$W_{utile} = W_{max} - (-P\Delta V) = W_{max} + P(V_f - V_i)$$

$$W_{utile} = U_f - TS_f - U_i + TS_i + PV_f - PV_i$$

$$W_{utile} = (U_f + PV_f - TS_f) - (U_i + PV_i - TS_i)$$

Donc
$$W_{utile} = (H_f - TS_f) - (H_i - TS_i)$$

$$W_{utile} = G_f - G_i = \Delta G \tag{1.32}$$

Puisque le travail est négatif (fourni), l'évolution d'un système non isolé exige une diminution de l'enthalpie libre. Ceci nous permet d'énoncer ce qui suit :

- La condition d'évolution spontanée pour une variation infinitésimale d'un système physico-chimique non isolé, à T et P constantes, est :

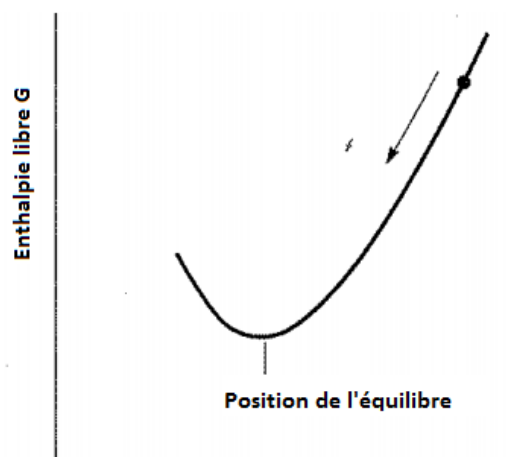
$$dG(T, P) \leq 0 \tag{1.33}$$

- La condition d'évolution spontanée pour des quantités petites est :

$$\Delta G(T, P) = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \tag{1.34}$$

Au cours d'une évolution spontanée, l'enthalpie libre diminue pour atteindre une valeur minimale correspondant à un état d'équilibre du système.

La figure suivante représente la position d'équilibre en termes d'enthalpie libre pour un système à pression et température constantes.



1.10 Potentiel chimique

1. Le potentiel chimique du constituant A_i dans un système monophasé ou polyphasé d'enthalpie libre G est égal à l'enthalpie libre molaire partielle G_i :

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1.35)$$

Le potentiel chimique est une grandeur intensive ($J \cdot mol^{-1}$) qui dépend de T , P et de la composition du système. Pour l'enthalpie libre, l'identité d'Euler s'écrit :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (1.36)$$

- 2- Le potentiel chimique du constituant A_i dans un système monophasé ou polyphasé d'énergie libre F est égal à l'énergie libre molaire partielle F_i :

$$\mu_i = F_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \quad (1.37)$$

- 3- Le potentiel chimique du constituant A_i dans un système monophasé ou polyphasé d'énergie interne U est égal à l'énergie interne molaire partielle U_i :

$$\mu_i = U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} \quad (1.38)$$

- 4- Le potentiel chimique du constituant A_i dans un système monophasé ou polyphasé d'enthalpie H est égal à l'énergie interne molaire partielle H_i :

$$\mu_i = H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} \quad (1.39)$$

Généralement ce sont F et G qui sont choisies car la température est une variable expérimentale facilement maîtrisée.

Chapitre 2 : Thermodynamiques des substances pures

2.1 Thermodynamiques des substances pures

Une substance pure est une substance de composition chimique homogène et stable.

- L'eau liquide, un mélange eau/glace ou eau/vapeur sont des substances pures
- Un mélange de gaz, tel que l'air n'est pas à proprement parler une substance pure. Cependant, en l'absence de réactions chimiques (à haute température) et de changement de phase (à basse température), sa composition chimique est uniforme et constante dans le temps. Dans ces conditions, il se comporte comme une substance pure, donc on utilise le terme de substance pseudo-pure.

Toutes les substances pures peuvent, dans certain domaine de températures et de pressions, se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse. Une substance solide peut se présenter sous diverses variétés **allotropiques** qui constituent autant de phases distinctes (exemple étain blanc et étain gris, le carbone et le diamant).

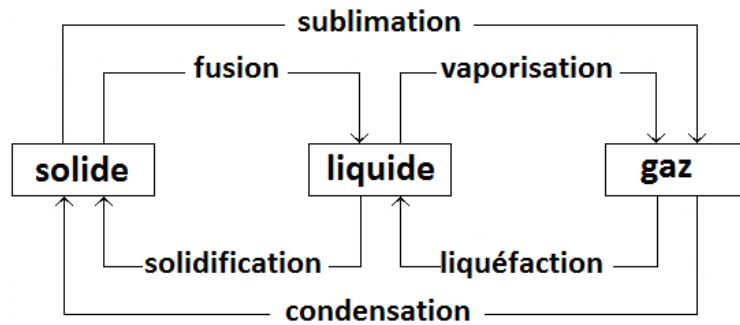
2.2 Changement de phase

Le changement de phase est la transformation conduite à pression et température constantes au cours de laquelle la substance, initialement rassemblée en entier dans l'une des phases, passe progressivement dans l'autre.

Les changements de phase d'un corps pur les plus courants sont :

- la sublimation (solide \rightarrow vapeur) ;
- la fusion (solide \rightarrow liquide) ;
- la vaporisation (liquide \rightarrow vapeur).

Pour les corps purs les plus simples, les phases ainsi que les différentes transitions sont représentées sur le schéma suivant :



La variance d'un système, notée ϑ est le nombre de variables intensives décrivant le système.

$$\vartheta = C + 2 - f \quad (2.1)$$

Où C est le nombre de constituant et f le nombre de phases. Le nombre de variables nécessaires pour décrire un corps pur :

- Sous une phase : $C = 1, f = 1, \vartheta = 2$; deux variables sont nécessaires
- Sous deux phases : $C = 1, f = 2, \vartheta = 1$; une seule variable suffit
- Sous trois phases : $C = 1, f = 3, \vartheta = 0$; toutes les variables sont fixées

Prenons le cas de l'eau, à pression atmosphérique, et chauffons lentement de la glace ($T = -18^\circ\text{C}$). En fonction du temps, la température croît puis atteint un palier où la glace fond. Puis, le système devient liquide. La température est de nouveau croissante, jusqu'à un deuxième palier où l'eau se vaporise.

Sur un palier, deux phases du corps pur coexistent, une seule variable suffit à définir un système diphasique. Pour décrire complètement un corps pur sous deux phases, il est nécessaire, en plus de la température (pression), de connaître la répartition de la masse entre les deux phases, par exemple la masse d'une phase.

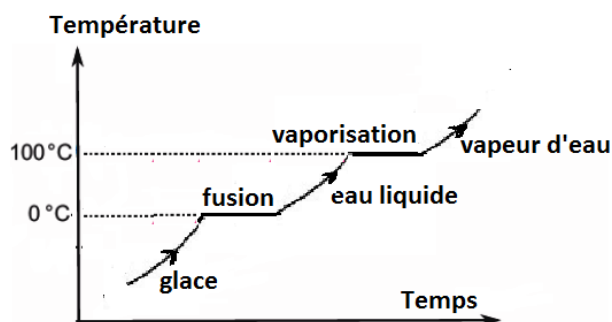


Fig.2.1 Diagramme de phase de l'eau

2.2.1 Température de saturation

La température de saturation est la température à laquelle la vaporisation se produit pour une pression donnée. Semblablement, cette même pression est appelée pression de saturation pour la température donnée. Pression et température de saturation sont liées par une relation fonctionnelle, que l'on appelle courbe de vaporisation.

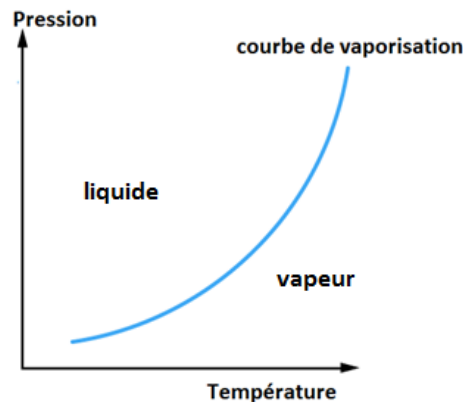


Fig.2.2 Courbe de vaporisation

2.2.2 Diagramme (P, V, T)

La figure (2.3) représente les équilibres entre phases dans un diagramme (P, V, T) pour une substance se contractant à la solidification (toutes les substances sauf l'eau et le bismuth).

Dans ce diagramme, le point triple t est le point de concours des courbes d'équilibre de sublimation, de fusion, de vaporisation ; la variance y est nulle : la pression et la température du point triple sont caractéristiques du corps considéré. Lorsqu'il y a équilibre entre les phases 1 et 2 du corps pur, la variance est égale à 1. Donc, si la température est fixée, la pression est déterminée. La courbe C de la figure (2.3) représente la courbe d'équilibre liquide-vapeur qui s'arrête au point critique C. (au point critique C, on ne peut pas distinguer les phases)

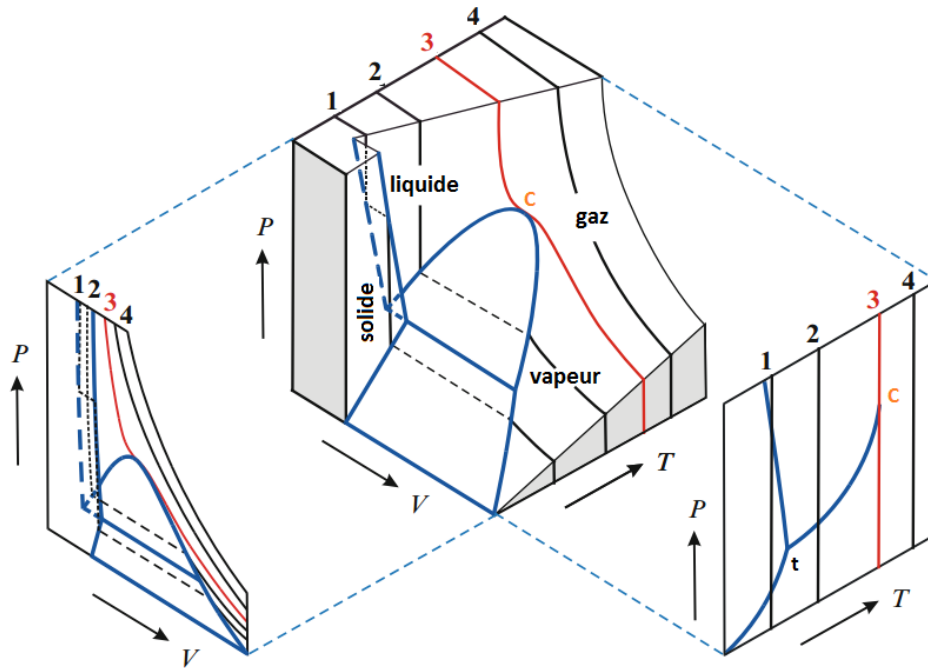


Fig.2.3 Représentation des équilibres entre phases dans un diagramme (P,V,T)[4].

2.2.3 Diagramme (P, T)

La figure (2.4) représente les équilibres entre phases dans un diagramme (P, T) pour l'eau.

Les chemins à pression constante sur le diagramme (P, T) sont :

- solide $s_1 \rightarrow$ (a) solide en équilibre avec le liquide (palier de changement de phase (fusion)) \rightarrow liquide $l_1 \rightarrow$ (b) liquide en équilibre avec la vapeur (palier de changement de phase (ébullition)) \rightarrow vapeur (v_1);
- solide $s'_1 \rightarrow$ d solide en équilibre avec la vapeur (palier de changement de phase sublimation) \rightarrow vapeur (v'_1).

Au point critique C, il y a continuité entre l'état liquide et l'état vapeur. Les coordonnées du point critique sont notées T_c , P_c , V_{mc} (volume molaire critique).

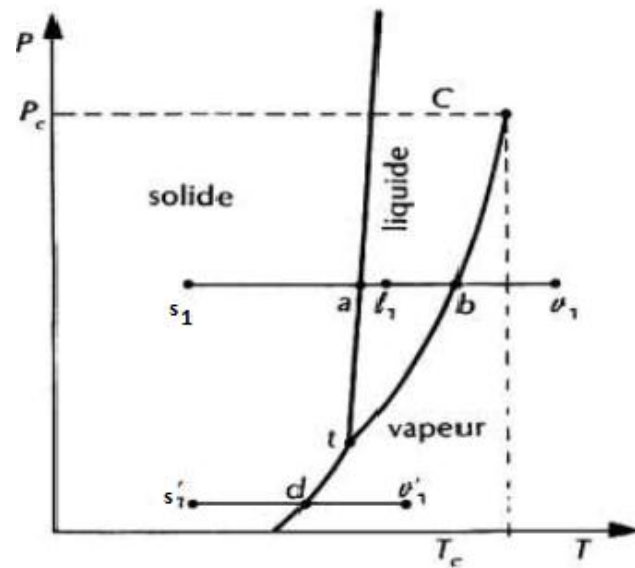


Fig.2.4 Diagramme (P,T) d'équilibres entre phases (eau)

2.2.4 Diagramme (P, V)

Sur le diagramme (P, V) de la figure (2.5) sont représentés des chemins isothermes :

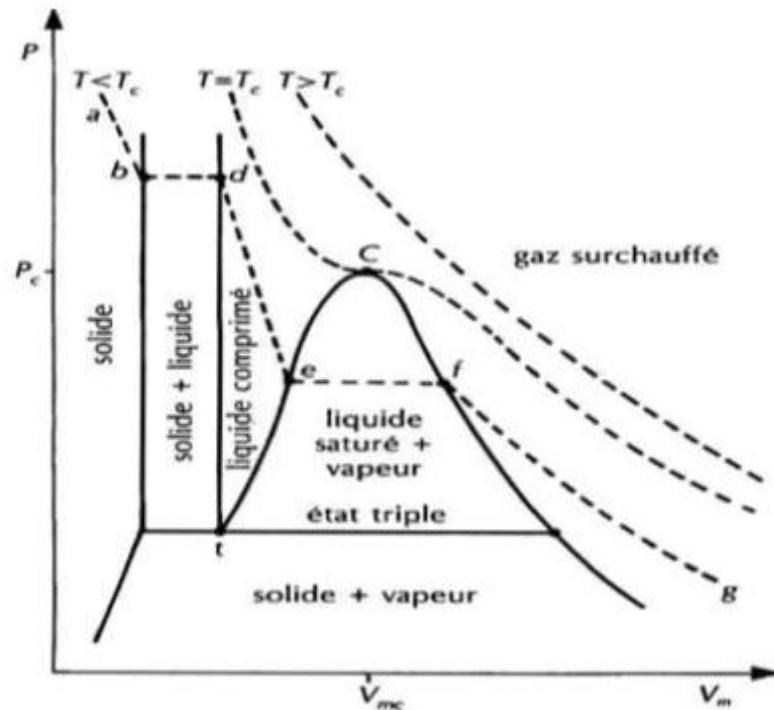
- (a) à (b) état solide
- en (b) : apparition de la première goutte de liquide
- de (b) à (d) : équilibre solide-liquide (fusion) ;
- en (d) : tout le corps passe sous forme liquide ;
- de (d) à (e) : liquide ;
- en (e) : apparition de la première vapeur (liquide saturé) ;
- de (e) à (f) : équilibre liquide-vapeur (ébullition) ;
- en (f) : tout le corps passe sous forme vapeur (vapeur saturée) ;
- en (f) à (g) : vapeur.

Pour le chemin ag, la température est inférieure à la température critique.

Si la température est égale à la température critique, l'isotherme présente un point d'inflexion au point critique, où l'on peut écrire les conditions :

$$\begin{cases} T = T_c, P = P_c, V_m = V_{mc} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right) = 0 \end{cases} \quad (2.2)$$

Lorsque la température est supérieure au point critique, quelle que soit la pression, le corps se trouve sous forme gazeuse (gaz hypercritique). Le point triple t est l'intersection des trois domaines d'équilibre.



V_m volume molaire

T constante le long des trois courbes en tiretés

La courbe en tiretés passant par C est l'isotherme critique $T = T_c$

Fig.2.5 Diagramme (P,V) d'équilibres entre phases [12].

2.3 Gaz parfait

Aux basses pressions, l'état des gaz réels tend vers l'état des gaz parfaits. Un gaz parfait doit satisfaire les deux conditions suivantes :

- 1- La pression, le volume et la température absolue sont reliés par l'équation suivante :

$$PV = nRT \quad (2.3)$$

Où n est le nombre de mole et R la constante des gaz parfait

- 2- L'énergie des gaz dépend uniquement de la température et non de la pression et du volume.

L'énergie totale d'un gaz parfait est tout simplement son énergie cinétique et elle est proportionnelle à la température absolue. Dans un mélange de gaz parfait : si n_A molécules d'un gaz parfait A et n_B molécules d'un gaz parfait B sont mélangés, la pression totale P est donnée par $P = P_A + P_B$.

Les pressions partielles P_A et P_B sont exprimés comme suit :

$$P_A = \left(\frac{n_A}{n_A+n_B} \right) P \quad \text{et} \quad P_B = \left(\frac{n_B}{n_A+n_B} \right) P \quad (2.4)$$

$x_A = \left(\frac{n_A}{n_A+n_B} \right)$ est la fraction molaire de la substance A dans la mélange

2.4 Gaz réels

2.4.1 Facteur de compressibilité

Le facteur de compressibilité est une quantité sans dimension utilisée dans la description d'un gaz réel qui tient compte de la déviation de son comportement par rapport à celui d'un gaz parfait.

Pour un gaz parfait, $PV/nRT = 1$

Pour un gaz réel, $PV/nRT = Z$, Z étant le facteur de compressibilité.

- Le facteur de compressibilité Z tend vers l'unité pour un gaz réel quand P tend vers zéro : $Z \rightarrow 1$ lorsque $P \rightarrow 0$;
- Z est une fonction d'état propre à chaque substance : la plus utile est $Z = f(P, T)$

2.4.2 Fugacité et coefficient de fugacité

La fugacité f_A d'un corps pur A gazeux (ou du corps A dans un mélange gazeux) remplace la pression réelle pour exprimer la différence de comportement du gaz ou du mélange gazeux par rapport au gaz parfait. La fugacité a la dimension d'une pression et le rapport fugacité/pression est appelé coefficient de fugacité : $\varphi = f/P$

$$\varphi = f/P \rightarrow 1 \text{ lorsque } P \rightarrow 0 \quad (2.5)$$

Pour le gaz parfait, fugacité et pression sont confondues. La variation d'enthalpie libre ΔG_T à température constante à partir d'un état initial (indice 0) est égal à :

$$\Delta G_T = nRT \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.6)$$

Par définition, pour le gaz réel, la variation d'enthalpie libre à température constante est égale à :

$$\Delta G_T = nRT \ln \frac{f}{f_0} \quad (2.7)$$

L'ensemble des deux relations (2.5) (2.7) est nécessaire pour définir totalement la fugacité. Si l'on note (*) les grandeurs relatives au gaz parfait, la différence d'enthalpie libre à température constante entre le gaz réel et le gaz parfait est :

$$G(T, P) - G^*(T, P) =$$

$$[G(T, P) - G(T, P_0)] + G(T, P_0) - [G^*(T, P) - G^*(T, P_0)] - G^*(T, P_0)$$

$$\text{Soit : } G(T, P) - G^*(T, P) = \Delta G_T + G(T, P_0) - \Delta G_T^* - G^*(T, P_0)$$

$$\text{Si l'on fait tendre } P_0 \text{ vers } 0, \text{ alors : } G(T, P_0) \rightarrow G^*(T, P_0) \text{ et } \varphi_0 = \frac{f_0}{P_0} \rightarrow 1$$

$$\begin{aligned} \text{donc : } G(T, P) - G^*(T, P) &= \Delta G_T - \Delta G_T^* \\ &= nRT \ln \frac{f}{f_0} - nRT \ln \frac{P}{P_0} \\ &= nRT \ln \left(\frac{f P_0}{P f_0} \right) = nRT \ln \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right) = nRT \ln \varphi \quad (2.8) \end{aligned}$$

Puisque $\varphi_0 \rightarrow 1$ lorsque $P_0 \rightarrow 0$

Si l'on prend comme état standard le gaz parfait sous la pression de 1 atm, les potentiels chimiques du gaz réel égaux aux enthalpies libres molaires sont liés à la fugacité par la relation :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f_0} \quad (2.9)$$

L'exposant (0) indique le corps pur dans l'état standard (gaz parfait, $P = 1$ atm, nombre de mol constant). On a la relation :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.10)$$

Lorsque la transformation se déroule à température constante $dT = 0$.

$$dG_T = VdP$$

donc :
$$dG_T^* = V^* dP = nRT \frac{dP}{P} \quad \text{ou} \quad V_m^* dP = RT \frac{dP}{P}$$

$$dG_T = V dP = nRT \frac{df}{f} \quad \text{ou} \quad V_m dP = RT \frac{df}{f}$$

En retranchant membre à membre ces deux équations, on obtient :

$$(V_m - V_m^*) dP = RT d \ln \frac{f}{P} \quad (2.11)$$

d'où l'expression intégrée de la fugacité :

$$f = P \exp \left[\int_0^P \frac{V_m - V_m^*}{RT} dP \right] = P \exp \left[\int_0^P \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \right] \quad (2.12)$$

En utilisant les équations d'états des gaz parfaits ou réels :

$$PV_m^* = RT \quad \text{et} \quad PV_m = ZRT$$

On obtient :

$$f = P \exp \left[\int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \right] \quad (2.13)$$

Comme, dans une majorité de cas, le facteur de compressibilité Z est inférieur à 1, la fugacité est inférieure à la pression et le coefficient de fugacité inférieur à 1. Pour exprimer la variation de la fugacité d'un gaz réel avec la température, utilisons la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{RT} \right) = - \frac{H}{RT^2} \quad (2.14)$$

avec l'équation $G^* = -nRT \ln \varphi$, on obtient alors :

$$n \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial T} \right)_P = - \frac{H - H^*}{RT^2} \quad (2.15)$$

En remplaçant φ par f/P et en remarquant que la pression P est constante, on obtient :

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{f}{f_0}}{\partial T} \right)_P = - \frac{H_m - H_m^*}{RT^2} \quad (2.16)$$

avec :

H_m : Enthalpie molaire du gaz réel.

H_m^* : Enthalpie molaire du parfait.

2.5 Équations d'état

Une équation d'état d'un système à l'équilibre thermodynamique est une relation entre différents paramètres physiques (appelés variables d'état) qui déterminent son état. Il peut s'agir par exemple d'une relation entre sa température, sa pression et son volume.

2.5.1 Equation d'état généralisée : loi des états correspondants

Les états correspondants sont généralement définis comme des grandeurs réduites ramenées à un état de référence. L'état de référence retenu est le point critique du corps pur. Le volume molaire V_{mC} à T_c et à P_c a la même valeur dans l'état liquide et dans l'état gazeux. Les grandeurs réduites sont :

- la température réduite : $T_r = \frac{T}{T_c}$;
- la pression réduite : $P_r = \frac{P}{P_c}$;
- le volume molaire réduit : $V_{mr} = \frac{V_m}{V_{mC}}$.

Lorsqu'elle s'applique, la loi des états correspondants nous indique que tous les gaz ont le même facteur de compressibilité Z dans les mêmes conditions : $Z = f(T_r, P_r)$.

Le diagramme d'Amagat représente la variation du facteur de compressibilité en fonction de la pression à différentes températures.

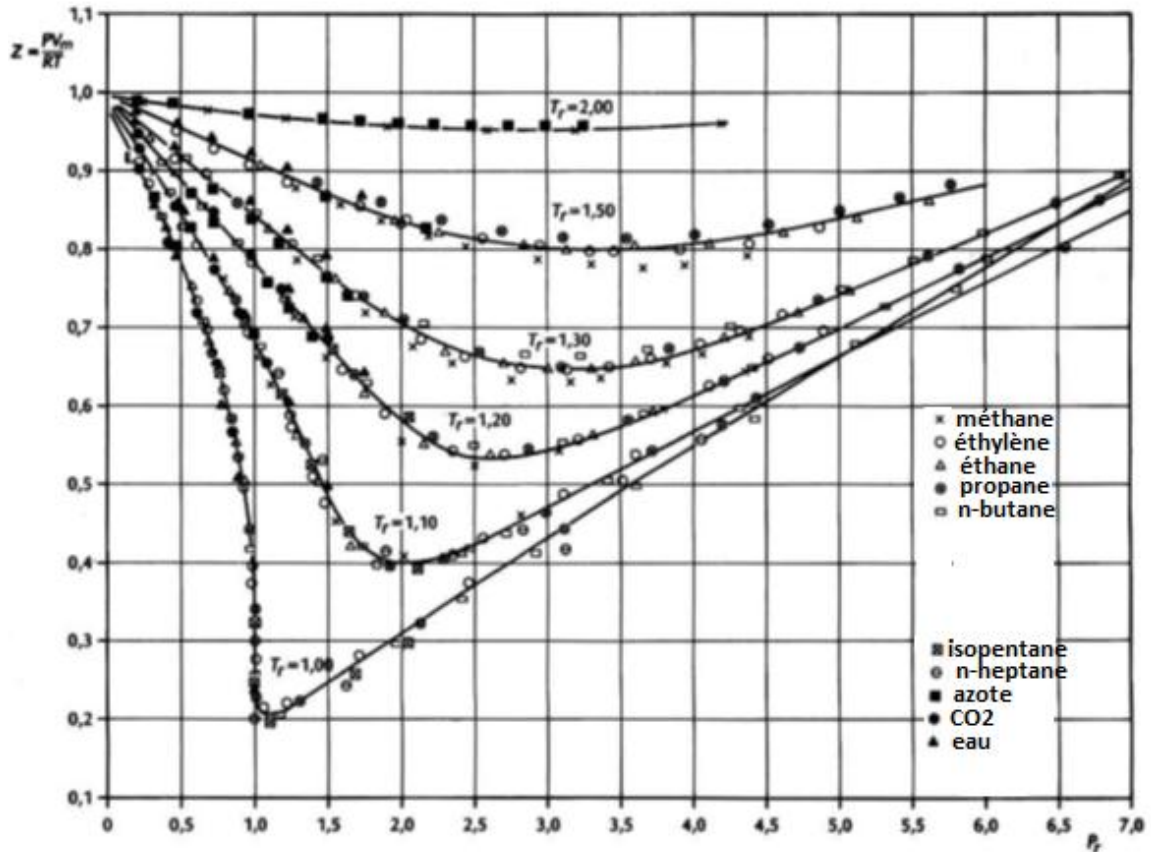


Fig.2.6 Variation du facteur de compressibilité Z en fonction de la pression réduite P_r pour différentes températures réduites T_r [13].

2.5.2 Équation de Van der Waals

Une équation d'état doit s'écrire sous la forme $f(P, V_m, T, x) = 0$. Dans le cas d'un corps pur, on a : $x = 1$.

L'équation du gaz parfait $PV_m = RT$ n'est utilisable que dans un faible domaine de pression et a été modifiée sous la forme proposée par Hirn :

$$(P + \pi)(V_m - b) = RT \quad (2.17)$$

b appelé covolume. π est un terme correctif de pression dû à l'attraction mutuelle des molécules, appelé pression interne. Van der Waals a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire, d'où l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (2.18)$$

Les constantes a et b dépendent du gaz considéré.

En utilisant les critères qui doivent être vérifiés par toute équation d'état au point critique :

$$T = T_c, P = P_c, V_m = V_{mc}, \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right) = 0 \quad (2.19)$$

on peut déterminer les constantes a et b :

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad \text{et} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2.20)$$

En utilisant les variables réduites :

$$T_r = \frac{T}{T_c}, P_r = \frac{P}{P_c}, V_{mr} = \frac{V_m}{V_{mc}} \quad (2.21)$$

on obtient l'équation réduite de Van der Waals :

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_{mr} - 1/8} - \frac{27/64}{Z_c^2 V_{mc}^2} \quad (2.22)$$

Le facteur de compressibilité Z_c au point critique est égal à $3/8$, donc supérieur à la valeur réelle (entre 0,27 et 0,3 pour la plupart des corps).

Les valeurs des coefficients de l'équation de van der Waals pour quelques gaz usuels sont indiquées sur le tableau suivant :

Gaz	$a(\text{Pa} \cdot \text{m}^6)$	$b(10^{-6}\text{m}^3)$	Gaz	$a(\text{Pa} \cdot \text{m}^6)$	$b(10^{-6}\text{m}^3)$
He	0,00346	23,7	O ₂	0,138	32,6
Ne	0,0215	17,1	CO	0,151	39,9
H ₂	0,0248	26,6	CO ₂	0,401	42,7
Ar	0,132	30,2	N ₂ O	0,384	44,2
N ₂	0,136	38,5	H ₂ O	0,544	30,5
Cl ₂	0,659	56,3	SO ₂	0,680	56,4

- Pour les pressions élevées, l'équation de Van Der Waals ne convient pas du tout.
- Pour n moles l'équation (2.17) devient :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V_m^2}\right)(V_m - nb) = nRT \quad (2.23)$$

2.5.3 Equation d'état du Viriel

Bien que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits lorsque la pression tend vers zéro (ce qui signifie que les interactions entre molécules tendent vers zéro), des écarts à ce comportement apparaissent rapidement pour la plus part des gaz réels. Pour décrire les faibles écarts par rapport à un comportement de gaz parfait, il est possible d'utiliser un développement du viriel. Un tel développement consiste à exprimer le facteur de compressibilité $Z = PV/RT$ en fonction de $1/V$. Où V est le volume spécifique du gaz réel ; lorsque la pression tend vers zéro, V tend vers l'infini et $1/V$ tend vers zéro. On obtient :

$$Z = \frac{PV}{RT} = \left[1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right] \quad (2.24)$$

Où $B(T)$ est appelé le second coefficient du viriel, $C(T)$ le troisième coefficient du viriel,..... etc.

Un tel développement, qui n'est valable que pour de petites valeurs de $1/V$ et donc pour de faibles pressions, est un prolongement de la loi des gaz parfaits (valables pour les très faibles pressions) vers des pressions modérées.

2.5.4 Equation d'état de Martin-Hou

Pour les fluides frigorigènes (corps purs), l'équation de Martin et Hou est souvent utilisée. Elle s'écrit :

$$P = \frac{RT}{V-b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + D_i \exp(-kT)}{(V-b)^i} + \frac{A_6 + B_6 T + D_6 \exp(-kT)}{e^{ab'} (1 + ce^{ab'})} \quad (2.25)$$

2.5.5 Equation de Peng Robinson

Comme l'équation de Van der Waals, L'équation de Peng Robinson dépend de deux paramètres a et b et s'écrit:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (2.26)$$

L'équation est retenue par de nombreux auteurs pour les vapeurs condensables.

2.5.6 Equation de Redlich-Kwong

La forme la plus classique de l'équation Redlich-Kwong est de la forme :

$$P = f(T, V_m)$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)} \quad (2.27)$$

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{2a} \quad (2.28)$$

$$b = \frac{0.8664 R T_c}{p_c} \quad (2.29)$$

L'équation de Redlich-Kwong est très pratique pour le calcul de propriétés thermodynamiques de phases vapeur. Elle s'applique à des systèmes à basses pressions (< 10 atm) pour des systèmes faiblement non idéaux.

2.5.7- Equation de Berthelot

Pour une mole l'équation s'écrit : $Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^2V}$ (2.30)

Soit : $\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$ (2.31)

Jusqu'à une pression de 10 atm, l'équation de Berthelot représente bien le comportement d'état des gaz.

2.5.8 Equation de Soave Redlich-Kwong (SRK)

Cette équation entraîne une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)} \quad (2.32)$$

avec :

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{2a} \quad (2.33)$$

$$b = \frac{0.8664 R T_c}{p_c} \quad (2.34)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.35)$$

2.6 Détente des gaz (Joule – Gay Lussac et Joule – Thomson)

Les détente de Joule-Gay Lussac et Joule-Kelvin de gaz sont des exemples de transformations irréversibles, qui ne peuvent pas être approximées par une transformation réversible.

2.6.1- Détente de Joule – Gay Lussac

Un récipient à parois fixes, rigides et calorifugées est formé de deux compartiments de volumes V_1 et V_2 . Un robinet permet de mettre en communication les deux compartiments.

Initialement (état (I)), le robinet est fermé. n moles de gaz parfait à la température T_1 occupent le volume V_1 et le volume V_2 est vide. Initialement, le robinet est ouvert ; le gaz subit une détente dans le vide et atteint l'état final (F).

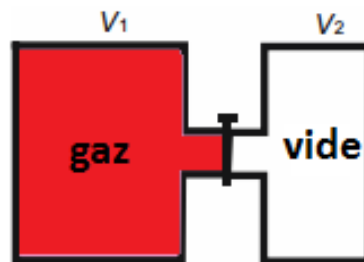


Fig.2.7 Système fermé (gaz et vide)

- Le système étudié est l'ensemble formé par le gaz et le vide ; c'est un système fermé. Il subit une transformation isochore (parois fixes et rigides) et adiabatique (parois calorifugées).
- ✓ Etat initial (I) : gaz parfait à T_I , V_1 et P_I (avec $P_I V_1 = nRT_I$) + vide
- ✓ Etat final (F) : gaz parfait à T_F , P_F et $V_F = V_1 + V_2$.
- Déterminons l'état final à l'aide du premier principe appliqué au système :

$$\Delta U = W + Q$$

Transformation isochore ($W = 0$) et Transformation adiabatique ($Q = 0$)

$$\Rightarrow \Delta U = 0$$

La détente de Joule-Gay Lussac est isoénergétique : $U(I) = U(F)$.

L'énergie interne étant extensive, $\Delta U = \Delta U_{gaz} + \Delta U_{vide}$ avec $\Delta U_{vide} = 0$

Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température, par suite $T_F = T_I$.

- L'entropie créée $S_{Créée}$ dans le système (gaz parfait) est donnée par :

$$S_{Créée} = \Delta S - S_{éch}$$

$$\Delta S = nC_V \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) + nR \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) = nR \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right) \text{ et comme la}$$

transformation étant adiabatique, $S_{éch} = 0$ donc $S_{Créée} = nR \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)$

Comme $V_1 + V_2 > V_1$, $S_{Créée} > 0$. La détente de Joule-Gay Lussac est irréversible.

Or, $S_{Créée} = \Delta S$ donc l'entropie créée est la même pour toutes les transformations entre l'état initial et l'état final. Cette transformation est donc intrinsèquement irréversible. C'est une détente dans le vide, donc il y a toujours une inhomogénéité de densité particulière due à la discontinuité de pression ; c'est elle qui est la cause de l'irréversibilité.

2.6.2 Détente de Joule – Thomson (Joule-Kelvin)

Considérons l'écoulement à travers un milieu poreux d'un gaz parfait de masse molaire M dans une conduite, cylindrique, horizontale, rigide et calorifugée.

Le régime est stationnaire. L'écoulement est suffisamment lent pour que la pression et la température soient homogènes à l'entrée ($P_e + T_e$) et à la sortie ($P_s + T_s$) du milieu poreux avec $P_s < P_e$. De plus, la vitesse d'ensemble du fluide est négligeable en tous ces points.

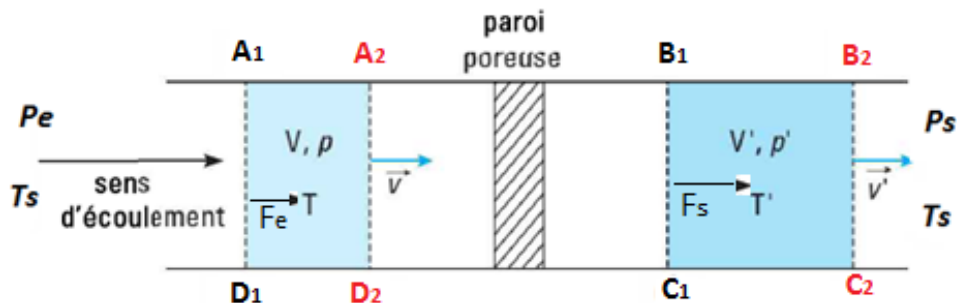


Fig.2.8 Ecoulement à travers un milieu poreux d'un gaz parfait

- Pour définir le système, nous suivons une masse de gaz dans son mouvement entre les instants t_1 et t_2 . A l'instant t_1 , cette masse de gaz est $A_1B_1C_1D_1$. A l'instant t_2 , cette masse de gaz est en $A_2B_2C_2D_2$. C'est un système fermé. Le système subit une transformation adiabatique (conduite calorifugée) entre l'instant t_1 et l'instant t_2 .
- Appliquons le premier principe à ce système pour une transformation entre t_1 et t_2 :

$$\Delta E_{tot} = W + Q$$

Exprimons la variation d'énergie totale ΔE_{tot} :

$$\Delta E_{tot} = \Delta U + \Delta E_{Macro} = \Delta U + \Delta E_K + \Delta E_{pext}$$

- ✓ L'énergie potentielle, $\Delta E_{pext} = 0$, car la conduite est horizontale dans le champ de pesanteur
- ✓ L'énergie cinétique, $\Delta E_K = 0$, car la vitesse du fluide est négligeable donc $\Delta U = U(t_2) - U(t_1)$

- A travers A_1D_1 : masse entrante m_e , énergie interne massique entrante u_e
 $m_e u_e$: énergie interne dans le volume $A_1A_2D_2D_1$
 $\mathfrak{U}(t_1)$: énergie interne dans le volume $A_2B_1C_1D_2$

$$U(t_1) = m_e u_e + \mathfrak{U}(t_1)$$

- A travers B_1C_1 : masse entrante m_s , énergie interne massique entrante u_s
 $m_s u_s$: énergie interne dans le volume $B_1B_2C_2C_1$
 $\mathfrak{U}(t_2)$: énergie interne dans le volume $A_2B_1C_1D_2$

$$U(t_2) = m_s u_s + \mathfrak{U}(t_2)$$

Le régime étant stationnaire, l'énergie interne et la masse dans le volume $A_2B_1C_1D_2$ sont indépendantes du temps $\Rightarrow \mathfrak{U}(t_1) = \mathfrak{U}(t_2)$ et $m_e = m_s = m$

$$\Rightarrow \Delta U = U(t_2) - U(t_1) = m(u_s - u_e)$$

- Exprimons le transfert thermique Q reçu entre t_1 et t_2 : $Q = 0$ (transformation adiabatique).

- Exprimons le travail W reçu entre t_1 et t_2 : la conduite étant rigide, W correspond uniquement au travail des forces de pression liées à l'écoulement $\Rightarrow W = W_e + W_s$:

- A l'entrée : W_e est le travail de la force de pression \vec{F}_e entre t_1 et t_2 . Cette force entraîne le déplacement du gaz, le travail fourni au système est positif :

$$W_e = P_e V_e m_e = P_e V_e m$$

- A la sortie : W_s est le travail de la force de pression \vec{F}_s entre t_1 et t_2 . Cette force s'oppose au déplacement du gaz, le travail fourni au système est négatif :

$$W_s = -P_s V_s m_s = -P_s V_s m$$

V_e et V_s sont respectivement les volumes massiques entrant et sortant.

Le premier principe s'écrit donc : $m(u_s - u_e) = m(P_e V_e - P_s V_s) \Leftrightarrow$

$$u_s + P_s V_s = u_e + P_e V_e$$

Utilisons l'enthalpie massique $h = u + PV$, le premier principe donne : $h_s = h_e$

La détente de Joule-Thomson est isenthalpique. Le gaz étant parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température $\Rightarrow T_s = T_e$

- En utilisant le même raisonnement, le second principe donne :

$$m(S_s - S_e) = S_{Créée}$$

Où S_e et S_s sont les entropies massiques respectivement entrante et sortante.

$$\text{Or } S_s - S_e = \frac{C_P}{M} \ln\left(\frac{T_s}{T_e}\right) - \frac{R}{M} \ln\left(\frac{P_s}{P_e}\right) \Rightarrow S_{Créée} = -\frac{m}{M} R \ln\left(\frac{P_s}{P_e}\right)$$

Lors d'une détente, $P_s = P_e \Rightarrow S_{Créée} > 0$

La détente de Joule-Thomson est irréversible. L'irréversibilité a pour cause les frottements du gaz dans le milieu poreux. Le second principe interdit la transformation inverse.

2.7 Propriétés thermodynamiques des phases condensées

Une phase condensée est constituée d'un liquide (fluide très peu compressible) ou d'un solide (quasi incompressible). Dans les conditions usuelles de

température et de pression et en prenant en compte le caractère quasi constant V_0 de la phase condensée, les coefficients thermoélastiques peuvent s'écrire :

- Coefficient de dilatation isobare : $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (2.36)

- Coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = \frac{-1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ (2.37)

2.7.1 Equation d'état

Une phase condensée est faiblement dilatable ($\alpha \approx 0$) et peu compressible ($\chi_T \approx 0$). L'existence de l'équation d'état permet de considérer que le volume V est fonction de T et de P . Sa différentielle s'écrit :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dV = V_0(\alpha dT - \chi_T dP) \approx 0$$

d'où l'équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable :

$$V = V_0 = \text{Constante} \quad (2.38)$$

Lorsqu'on veut accéder expérimentalement à l'équation d'état d'un fluide on fixe un paramètre d'état et on étudie la variation d'un autre paramètre en fonction du troisième.

Le coefficient de dilatation isobare α permet d'accéder à la variation relative de volume $\frac{\partial V}{V} = \alpha \partial T$ sous l'effet d'une petite variation de la température ∂T à pression constante.

Le coefficient de compressibilité isotherme χ_T permet d'accéder à la variation relative de volume $\frac{\partial V}{V} = \chi_T \partial p$ sous l'effet d'une petite variation de pression ∂p à température constante.

2.7.2 Energie interne

Dans les phases condensées les interactions sont très fortes mais le volume est quasi constant, la différentielle de son énergie interne $U(T, V)$ donne :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \approx C_V dT \quad (2.39)$$

V étant constant, il n'est plus une variable d'état et l'énergie interne ne dépend que de la température. En conséquence on pourra simplement utiliser la relation approchée :

$$dU(T) \approx C_V(T) dT \quad (2.40)$$

Il est aussi inutile de préciser l'indice V et on parlera de la capacité thermique C d'une phase condensée :

$$dU(T) \approx C(T) dT \quad (2.41)$$

Chapitre 3 : Les équilibres physiques

3.1- Les équilibres physiques

Un corps pur peut exister, au moins, sous trois formes :

- Phase solide ;
- Phase liquide ;
- Phase vapeur.

Il faut aussi mentionner l'existence de variétés allotropiques ou polymorphiques d'un même corps.

- ✓ Le carbone peut exister sous deux variétés allotropiques : le graphite et le diamant.
- ✓ Le soufre possède aussi deux variétés : le soufre rhomboédrique et le soufre monoclinique.

Sous des conditions de température et de pression, bien déterminées, le corps pur peut se trouver soit dans un état de système monophasé, soit dans un état de coexistence de plusieurs phases.

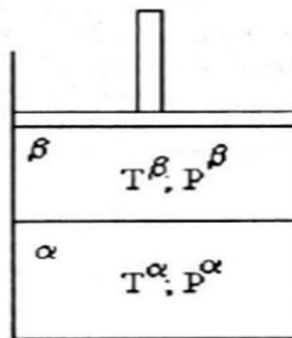
3.1.1- Equilibre de phase

Soit un système composé de deux phases α et β en état d'équilibre. Les deux phases sont en équilibre, si les conditions suivantes sont satisfaites :

- $T^\alpha = T^\beta = T ;$ (3.1)

- $P^\alpha = P^\beta = P ;$ (3.2)

- $G_m^\alpha = G_m^\beta.$ (3.3)



Où $T^\alpha(T^\beta)$, $P^\alpha(P^\beta)$, et $G_m^\alpha(G_m^\beta)$ désignent respectivement la température, la pression et l'enthalpie libre molaire de la phase pur α (β).

Les deux premières égalités (3.1) et (3.2) traduisent respectivement les équilibres thermique et dynamique. La troisième exprime l'équilibre chimique ; son établissement s'effectue ainsi :

Considérons la transition : $\alpha \rightleftharpoons \beta$

Comme chaque phase est caractérisé par une enthalpie libre molaire dépendant des variables P et T ; à l'équilibre on a :

$$\Delta G = G_{m(P;T)}^\beta - G_{m(P;T)}^\alpha = 0 \quad (3.4)$$

d'où l'équation (3.3) : $G_{m(P;T)}^\beta = G_{m(P;T)}^\alpha$, qui peut se mettre sous la forme $\varphi(P, T) = 0$, elle traduit que les deux paramètres P et T ne sont pas indépendants, mais qu'ils sont liés par une expression analytique $P = f(T)$ appelée courbe d'équilibre (ici c'est la pression d'équilibre en fonction de la température). La courbe $P = f(T)$ nous permet le calcul, soit la pression d'équilibre $P_{\text{éq}}$ pour une température T donnée, soit la température d'équilibre $T_{\text{éq}}$ pour une pression donnée.

La courbe d'équilibre $P = f(T)$ est le lieu géométrique de coexistence des deux phases α et β . Le nombre maximal de phases s'obtient lorsque le système devient invariant, c'est-à-dire lorsque la variance ϑ est nulle ; d'où, pour un corps pur ($C = 1$) :

$$f_{\max} = 3$$

Cela signifie que les trois phases (α, β et γ) ne peuvent coexister qu'au point triple.

3.2 Relations générales d'équilibre

3.2.1 Clapeyron et Clausius–Clapeyron

Considérons un changement d'état à température et pression constantes d'une phase α à une phase β . Les entropies molaires et les volumes molaires seront notés :

S_m^α et V_m^α pour la phase α ;

S_m^β et V_m^β pour la phase β .

$$S_m = -\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad V_m = +\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T \quad (3.5)$$

Pour chacune des phases, on peut écrire l'équation de Gibbs-Duhem avec la condition que les potentiels chimiques y sont égaux :

$$\begin{cases} S_m^\alpha dT - V_m^\alpha dP + d\mu^\alpha = 0 \\ S_m^\beta dT - V_m^\beta dP + d\mu^\beta = 0 \\ \mu^\alpha = \mu^\beta \end{cases} \quad (3.6)$$

d'où

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S_\alpha^\beta}{\Delta V_\alpha^\beta} \quad (3.7)$$

Pour un corps pur, le potentiel chimique est égal à l'enthalpie libre G_m , donc :

$$\mu^\alpha = G_m^\alpha = \mu^\beta = G_m^\beta \quad (3.8)$$

$$\text{Or } G_m = H_m - TS_m \quad (3.9)$$

$$\text{d'où : } \Delta H_\beta^\alpha = H_m^\beta - H_m^\alpha = T(S_m^\beta - S_m^\alpha) = T\Delta S_\beta^\alpha \quad (3.10)$$

On en déduit la formule de Clapeyron qui s'applique à tout changement de phase d'un corps pur à température et pression constantes :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad (3.11)$$

D'après cette équation appliquée à l'équilibre solide-liquide, la variation ΔV_m est faible et la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide est élevée.

$$\text{L'équation de Clapeyron : } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (3.12)$$

peut-être simplifiée moyennant deux hypothèses vérifiées loin du point critique :

- le volume molaire de la phase liquide V^l est négligeable devant celui de la phase vapeur V^v ;
- la vapeur se comporte comme un gaz parfait.

Dans ce cas, on a :

$$\Delta V = V^v - V^l = V^v = \frac{RT}{P}$$

L'équation de Clapeyron devient : $\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \Rightarrow$

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.13)$$

Qui peut être réécrit en substituant $d \ln P$ pour $(1/P)dP$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.14)$$

Cette dernière équation est appelée équation de Clausius–Clapeyron et soit sous forme intégrée :

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3.15)$$

L'équation de Clausius-Clapeyron est très importante, car son application nous renseigne sur les enthalpies de transition (changement de phase) à partir des données sur les pressions de vapeur saturante et sur les volumes.

3.3- Équilibre liquide-vapeur

Soit la transition *liquide* (α) \rightarrow *vapeur* (β) : vaporisation

Pour des faibles pressions (très inférieurs à la pression critique), on peut :

- négliger le volume molaire de la phase liquide devant celui de la phase vapeur, si $V_m^\alpha \ll V_m^\beta$ alors $V_m^\beta - V_m^\alpha \approx V_m^\beta$;
- assimiler la phase vapeur à un gaz parfait ; d'où $V_m^\beta = \frac{RT}{P}$;
- considérer que l'enthalpie de vaporisation $\Delta H_V(T)$ est indépendante de la température et est égale à : $\Delta H_V(T) = \Delta H_V$

Par conséquent, l'équation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_V}{RT^2} dT \quad (3.16)$$

$$\text{L'intégration de l'équation donne : } \ln \frac{P_1}{P_0} = -\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3.17)$$

Où P_0 et P_1 désignent respectivement les tensions de vapeur aux températures T_0 et T_1

Remarque :

- la représentation graphique de $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ doit être une droite de pente $m = -\frac{\Delta H_V}{R}$, et l'ordonnée à l'origine étant égale à la constante.
- L'équation (3.17) peut être utilisée pour la prévision de l'effet de la pression sur la température ; on rappelle qu'un liquide bout lorsque sa pression de vapeur devient égale à la pression atmosphérique : cette température d'ébullition, dans ce cas, est appelée « température normale d'ébullition ».
- La dérivée première $\frac{dP}{dT}$ de l'expression $P(T)$ possède le même signe que ΔH_V . Etant donné que ΔH_V est positive, alors $\frac{dP}{dT}$ est positive. Par conséquent, la courbe $P = f(T)$ de l'équilibre liquide-vapeur est une fonction croissante.

Les caractéristiques de la transition *liquide* \rightarrow *vapeur*, étant la température de vaporisation T_V et la chaleur latente de vaporisation ou enthalpie de vaporisation ΔH_V . Cette dernière est définie comme étant la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lors du changement d'état d'une mole du corps pur considéré sous la pression P et à la température T_V .

3.3.1- Diagramme isotherme

Sur la figure (3.1), la partie AB de l'isotherme de température inférieure à la température critique correspond à la phase vapeur qui se comporte comme un gaz parfait à pression faible. La partie DE, presque verticale, correspond à la phase liquide dont la compressibilité est très faible sauf lorsque l'on se rapproche du point critique C. La droite horizontale BD constitue le palier de liquéfaction. En B, la vapeur saturante est en équilibre avec une goutte de liquide (point de rosée) ; en D, le liquide saturé est en équilibre avec une bulle de vapeur (point de bulle). Lorsque la température devient très supérieure à la température critique, l'isotherme se rapproche d'une hyperbole correspondant à l'équation d'état des gaz parfaits.

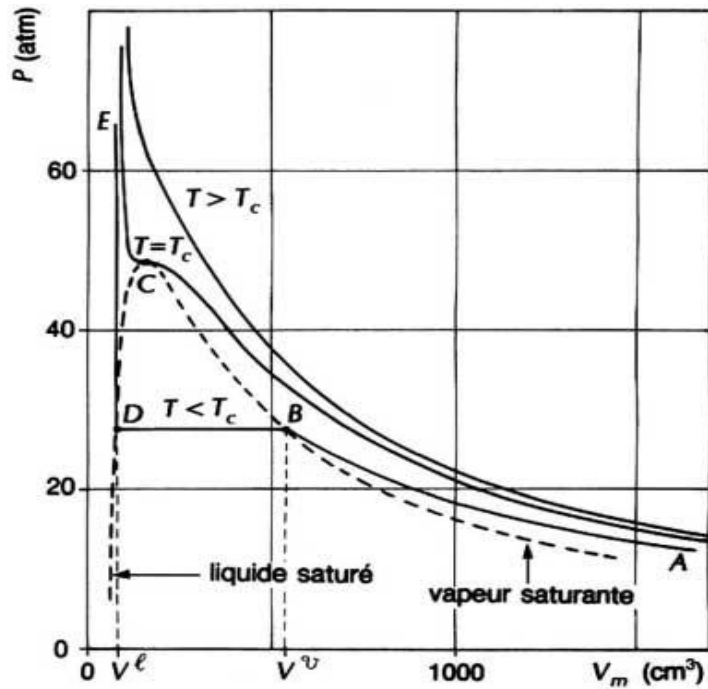


Fig.3.1 Courbes d'équilibre liquide-vapeur de l'éthane [12].

L'équation d'Antoine, fournissant la pression de vapeur saturante en fonction de la température nettement inférieure à la température critique, correspond à une adaptation de l'équation de Clapeyron à l'aide des données expérimentales :

$$\ln P = A - B/(C + T) \quad (3.18)$$

Exemples : si P est exprimée en atmosphères, on a :

$$\text{Pour l'eau : } \ln P = 11.6703 - \frac{3816,44}{T-46,13} \quad (3.19)$$

$$\text{Et pour l'éthane : } \ln P = 9.0304 - \frac{1511,42}{T-17,16} \quad (3.20)$$

3.3.2- Diagramme enthalpique

Sur la figure (3.2), lorsque la pression est nettement inférieure à la pression critique, la partie DE de l'isobare est confondue avec la courbe de liquide saturé : l'enthalpie du liquide saturé dépend seulement de la température. La différence $\Delta H_V = H_B - H_D$ représente l'enthalpie molaire de vaporisation à la température considérée et sous la pression d'équilibre P . Cette différence s'annule lorsque la température devient égale à la température critique ; d'après la formule de Clapeyron, l'enthalpie molaire de vaporisation est égale à :

$$\Delta H_V = T(V^v - V^l) \frac{dP}{dT} \quad (3.21)$$

avec : V^v et V^l volumes molaires respectivement de la vapeur saturante et du liquide saturé. Loin de la température critique, il est possible de négliger la dilatation du liquide à pression constante et l'équation suivante peut être utilisée :

$$\frac{\Delta H_V}{dT} = C_{Pm}^v - C_{Pm}^l \quad (3.22)$$

C_{Pm}^v et C_{Pm}^l sont les capacités thermiques molaires respectivement de la vapeur et du liquide à pression constante.

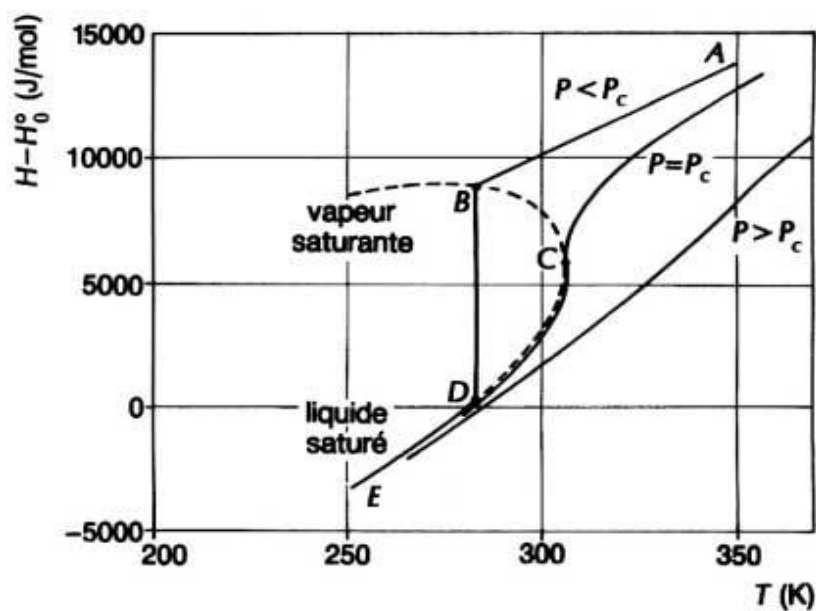


Fig.3.2 Diagramme enthalpique de l'éthane [12].

3.4- Équilibre solide-liquide

Soit la transition *solide* (α) \rightarrow *liquide* (β) : fusion

Pour l'équilibre solide-liquide, nous sommes en présence de deux phases condensées qui ont des volumes molaires comparables. Cependant, on supposera :

$$\Delta V_F = V_m^\beta - V_m^\alpha$$

et

$$\Delta H_F(T) = \Delta H_F$$

L'équation de Clapeyron, s'écrit comme suit :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_F}{T \Delta V_F} \quad (3.23)$$

et

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_F}{\Delta V_F} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.24)$$

Cette formule est inapplicable dans les calculs faisant intervenir une modeste variation de pression ($P_2 - P_1$). Pour illustrer cela, prenons, comme exemple, l'eau :

$$\Delta H_F = 6008 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta V_F = 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$P_2 - P_1 = \Delta P = 10^5 \text{ Pa}$$

Par substitution dans l'équation précédente (3.24), on trouve que :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta H_F}{\Delta V_F} (P_2 - P_1) \approx \Delta P \quad (3.25)$$

Cela signifie que, pour des modestes valeurs de ΔP , $\ln \frac{T_2}{T_1} \approx 0$; d'où l'inapplication de l'équation (3.25).

Pour remédier à cela, on procède comme suit :

- Ecrire $\ln \frac{T_2}{T_1}$ sous la forme $\ln(1 + x)$, avec $x = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$;
- Développer $\ln(1 + x)$ en série, puisque $x \approx 0$;

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \dots$$

- Approximer $\ln(1 + x)$ par x .

L'équation (3.25) s'écrit alors :

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_F}{\Delta V_F} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1} \quad (3.26)$$

Pour la discussion du signe de $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fusion}$, deux cas sont à envisager :

- **1^{er} Cas :** $\Delta H_F > 0$ et $\Delta V_F > 0$ (volume molaire du liquide est supérieur au volume molaire du solide).

$\frac{dP}{dT} > 0$; la courbe $P(T)$ de l'équilibre liquide-solide (1^{er} cas) est une fonction croissante.

- **2^{ème} Cas** : $\Delta H_F > 0$ et $\Delta V_F < 0$ (volume molaire du liquide est inférieur à celui du solide ; c'est le cas de l'eau, Bi, Sb et Ga).

$\frac{dP}{dT} < 0$; la courbe $P(T)$ de l'équilibre liquide-solide (2^{ème} cas) est une fonction décroissante.

Les caractéristiques de la transition *solide* \rightarrow *liquide* , étant la température de fusion T_F et la chaleur latente de fusion ou enthalpie de fusion ΔH_F . Cette dernière, est définie comme étant la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lors du changement d'état d'une mole du corps pur considéré sous la pression P et à la température T_F .

3.5- Equilibre solide – vapeur

Pour la transition *solide* (α) \rightarrow *vapeur* (β) : sublimation

Nous sommes en présence d'une phase solide avec une phase vapeur : c'est l'équilibre solide-vapeur (E.S.V).

Les mêmes approximations restent (équilibre liquide-vapeur) valables. En intégrant la formule de Clapeyron en considérant l'enthalpie de sublimation constante, on obtient :

$$\ln\left(\frac{P_{sub}}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H_s}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (3.27)$$

Les caractéristiques de la transformation *solide* \rightarrow *vapeur* , étant la température de sublimation T_s et la chaleur latente de sublimation ou enthalpie de sublimation ΔH_s , où ΔH_s est la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lors du changement d'état d'une mole du corps pur considéré sous la pression P et à la température T_s . L'enthalpie de sublimation étant supérieure à l'enthalpie de vaporisation, aux alentours du point triple la courbe d'équilibre solide-vapeur du corps pur dans un diagramme P-T (courbe ci-dessous) a une pente supérieure à celle de la courbe d'équilibre liquide-vapeur.

Comme $\frac{dP}{dT}$ est, aussi, positive ; la courbe $P(T)$ de l'équilibre solide-vapeur est, aussi ; une fonction croissante. La sublimation est endothermique, il faut fournir de la chaleur pour vaporiser un solide. Cette courbe existe pour tous les corps, sauf l'hélium qui n'existe pas à l'état solide.

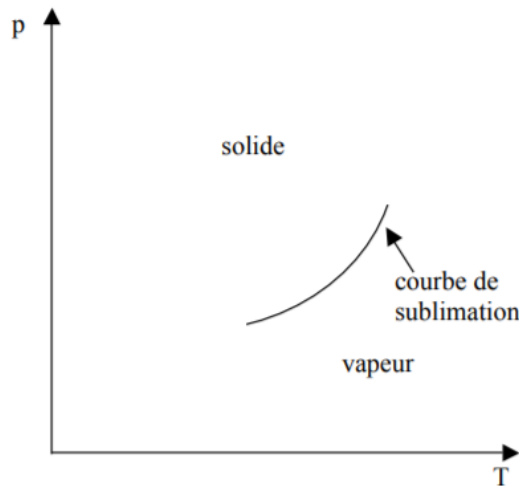


Fig.3.3 Courbe de sublimation

3.6 Equilibres d'un mélange binaire et applications

3.6.1 Diagrammes binaires liquide-vapeur

Pour les changements d'état d'un mélange binaire entre deux constituants A et B, les variables intensives sont la pression, la température et la composition x_A (ou x_B) du système. Le paramètre de composition utilisé généralement est la fraction molaire, ou parfois la fraction massique. En pratique, une variable intensive (P ou T) est fixée. Le diagramme présente l'évolution de l'autre variable en fonction de la composition : diagrammes isothermes $P = f(x)$ à T donnée ou diagrammes isobares $T = f(x)$ à P donnée. La variance du système du mélange binaire est donnée par :

$$\nu = 2 + 2 - f = 4 - f$$

Pour les diagrammes isobres, la variance devient : $\nu = 3 - f$

En présence d'une seule phase (A et B liquides ou gazeux), la variance est égale à 2. En présence de deux phases (gaz et liquide), le système est monovariant. Si on fixe la valeur d'une variable intensive, les autres variables ont des valeurs

définies. À la température T donnée, les compositions de la phase liquide x^l et de la phase gazeuse x^g sont fixées.

Un exemple de diagramme $T = f(x_b)$ est présenté sur la figure (3.4), pour le cas de la miscibilité totale de deux liquides. On distingue trois zones. La courbe de rosée correspond à l'apparition de la première goutte de liquide lorsque l'on refroidit un mélange gazeux. La courbe d'ébullition correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur lorsque l'on chauffe un mélange liquide.

Les deux axes verticaux correspondent aux composés purs (A à gauche et B à droite, $x_b = 1$), de températures d'ébullition T_A et T_B . Pour notre exemple, le composé B est plus volatil que le composé A ($T_A < T_B$).

3.6.1.1 Mélange liquide-vapeur: sur la figure (3.4), un mélange liquide-vapeur à une température donnée T_i , correspond à un état du système situé dans le fuseau (zone 3). Les deux phases sont représentées par deux points : l pour la phase liquide et g pour la phase gazeuse. Ces deux points situés sur une horizontale sont liés ; ils décrivent un mélange en équilibre. Un état d'équilibre entre deux phases liquide et vapeur, dans le fuseau, est donc décrit par deux points qui sont à l'intersection de l'horizontale et du fuseau. Les deux phases en équilibre ont des compositions différentes :

- la composition de la phase gazeuse se lit sur la courbe de rosée, au point g : composition x^g
- la composition de la phase liquide se lit sur la courbe d'ébullition : au point l , composition x^l

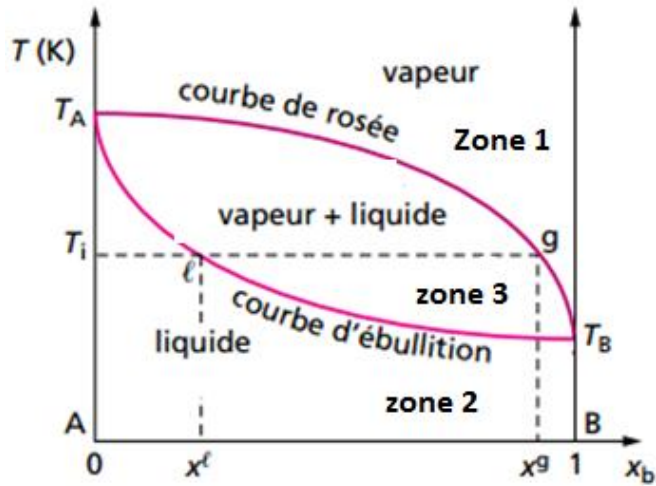


Fig.3.4 Equilibre isobare d'un mélange binaire

Pour un mélange liquide-vapeur en équilibre à une température donnée (**Fig.3.5**), le rapport entre le nombre de moles gazeuses et le nombre de moles liquides, déterminé à partir du diagramme isobare, est proportionnel à la position du point M par rapport aux deux courbes d'ébullition et de rosée.

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_g - x_m}{x_m - x_l} = \frac{\overline{MG}}{\overline{LM}} \quad (3.28)$$

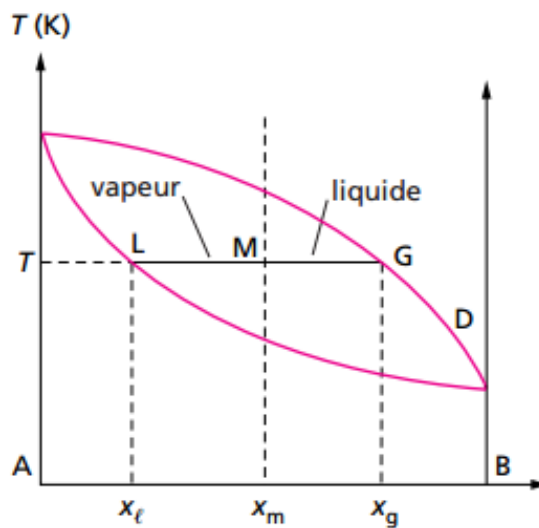


Fig.3.5 Température en fonction de x

Lors du chauffage d'un mélange binaire, quand la température augmente, la proportion de liquide $x_g - x_m$ diminue ; alors que la proportion de vapeur augmente comme $x_m - x_l$.

3.6.1.2 Mélange avec azéotrope

Si les constituants A et B d'un mélange binaire sont relativement différents, les courbes d'ébullition et de rosée sont éloignées du cas idéal. Elles présentent un extremum commun appelé point d'azéotropie. Le mélange de composition correspondant à l'extremum des courbes est appelé azéotrope ou mélange azéotropique.

Sur la figure (3.6) un exemple de diagramme présentant un azéotrope à maximum. Ce dernier, comporte deux fuseaux. On observe un extremum, le point A_z , correspondant à la composition x_z . Si on chauffe un mélange liquide de composition x_z , il passe à l'état de vapeur à température constante, comme un corps pur. De plus, il donne un mélange gazeux de même composition x_z . Un tel mélange est appelé azéotrope.

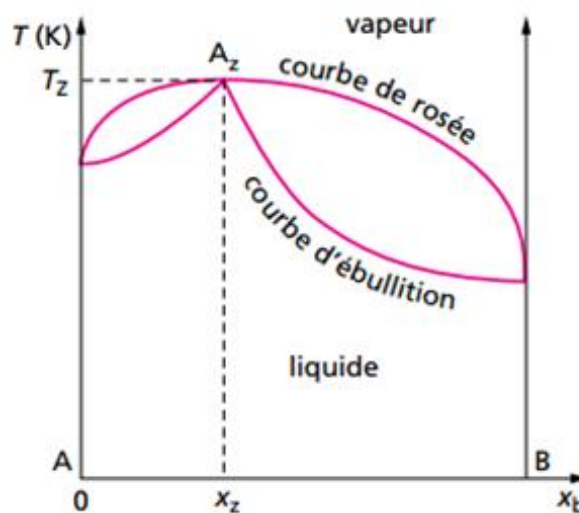


Fig.3.6 Température en fonction de x

Exemples : quelques mélanges présentant un azéotrope :

- eau-éthanol : azéotrope à minimum ; à $P = 1.013 \text{ bar}$, les coordonnées de l'azéotrope sont : $T = 78.15^\circ\text{C}$ et $x_z^{\text{eau}} = 0.11$
- chloroforme-acétone : azéotrope à maximum ; à $P = 1.013 \text{ bar}$ les coordonnées de l'azéotrope sont : $T = 64.4^\circ\text{C}$ et $x_z^{\text{acétone}} = 0.36$

3.6.1.3 Application des diagrammes binaires liquide-vapeur

Les diagrammes binaires liquide-vapeur sont surtout utilisés pour comprendre les phénomènes se produisant lors des distillations fractionnées. Le diagramme binaire d'une distillation fractionnée est représenté dans la figure (3.7) pour un mélange de deux liquides A et B , avec les températures d'ébullition $T_A > T_B$. Une distillation fractionnée consiste à réaliser une suite de distillations simples (ou élémentaires) dans une colonne à distiller où une multitude d'équilibres liquide-vapeur libère progressivement une vapeur de plus en plus riche en constituant le plus volatil (B). La température de la colonne à distiller décroît progressivement de bas en haut de la colonne.

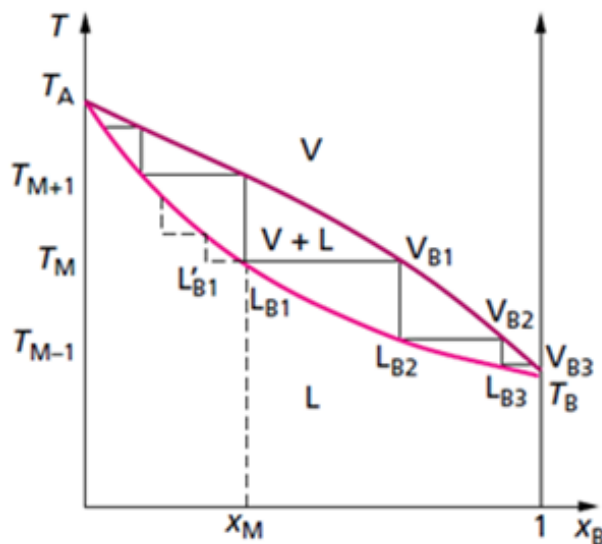


Fig.3.7 Diagramme binaire

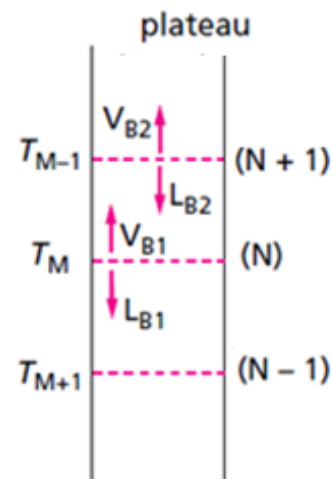


Fig.3.8 colonne à distiller

Le liquide de composition x_M est chauffé à une température T_M . Il s'établit un équilibre liquide-vapeur de composition $L_{B1} \approx x_M$ et V_{B1} pour respectivement la phase liquide et la phase vapeur. L'équilibre est repéré sur le diagramme par une ligne horizontale appelée plateau théorique de la colonne à distiller.

La première vapeur de composition V_{B1} apparue à cette température T_M en refroidissant est condensée en liquide jusqu'à la température T_{M-1} . Un nouvel équilibre liquide-vapeur s'établit aussitôt. Les compositions des deux phases sont égales à L_{B2} pour le liquide et V_{B2} pour la vapeur. Le processus se poursuit ainsi de suite et la vapeur s'enrichit progressivement en constituant B . Après la

première vapeur partie du mélange, la composition du liquide, appauvri en B , est en toute rigueur L'_{B1} . Le chauffage du liquide à la température T_{M-1} produit une vapeur plus chaude qui apporte l'énergie nécessaire à l'établissement de l'équilibre liquide-vapeur. Tout au long de la colonne à distiller, la vapeur montante et le liquide descendant sont en étroit contact et donnent lieu à un échange de chaleur et de composition.

3.6.2 Diagrammes binaires isobares des équilibres solide-liquide

Les diagrammes solide-liquide sont le plus souvent tracés à la pression atmosphérique. La variance dans les diagrammes solide-liquide est donnée par :

$$v = 3 - f$$

3.6.2.1 Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité totale

Les deux composés sont totalement miscibles en toute proportion. Ils vont donner des alliages monophasés. On obtient une solution solide de substitution, quelle que soit la composition du mélange. Sur la figure (3.9), on distingue trois zones et deux courbes de séparation.

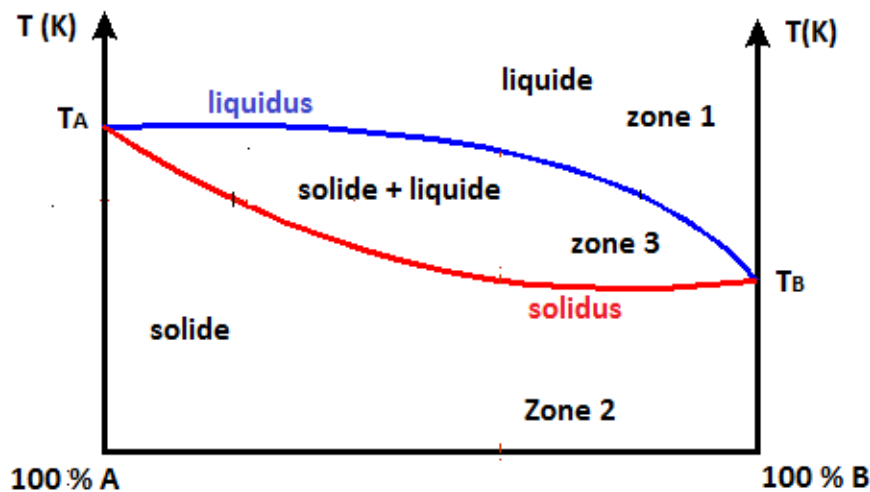


Fig.3.9 Diagramme binaire solide liquide avec miscibilité totale

- **zone 1** : La phase liquide est plus riche en composé B, sa température de fusion T_B étant la plus basse.

- **zone 2** : correspond à un mélange solide constituée d'une seule phase.
- **zone 3** : correspond à l'équilibre entre deux phases, un liquide et un solide. L'équilibre est décrit par deux points, l'un sur le liquidus donne la composition de la phase liquide, et l'autre sur le solidus donne la composition de la phase solide. Les deux phases ont des compositions différentes.

Exemples : alliages homogènes de substitution : Cu-Ni, Ag-or, Ge-Si.

3.6.2.2 Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité nulle ou partielle à l'état solide

Sur le diagramme de la figure (3.10), les différentes zones sont :

- **zone 1** : liquide (1 phase) ;
- **zone 2** : liquide + solide A (2 phases) ;
- **zone 3** : liquide + solide B (2 phases) ;
- **zone 4** : solide A + solide B (2 phases) : alliages hétérogènes en toute proportion ;
- **zone 5** : liquide + A solide + B solide (3 phases).

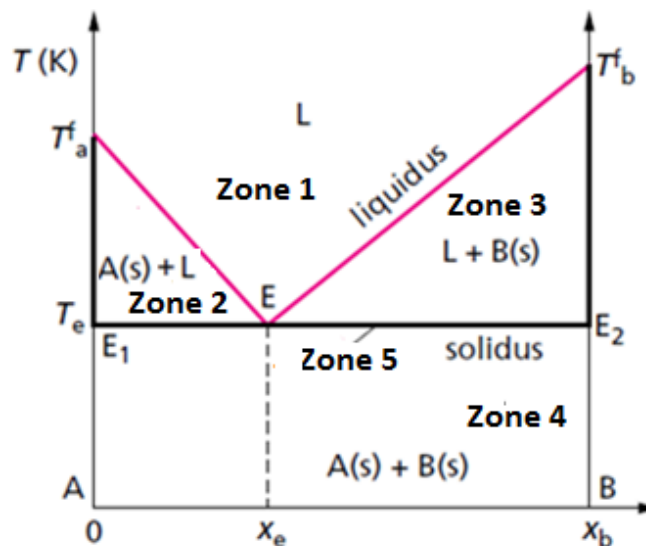
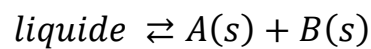


Fig.3.10 Diagramme binaire solide liquide avec miscibilité nulle ou partielle à l'état solide

La ligne horizontale est un invariant. La traversée de l'invariant, lors du chauffage ou du refroidissement se fait à température constante. Tant que l'on est en présence des trois phases, la température reste fixe à la valeur T_e . Dès que l'une des trois phases a disparue, la température varie à nouveau (zones 2, 3 ou 4). Le point de rencontre des deux branches du liquidus avec le solidus, le point E , est un point particulier du diagramme. Un mélange de composition x_e change d'état physique à température constante, T_e . Le mélange de composition x_e est appelé mélange eutectique, et le point E est appelé point eutectique. Il correspond à l'équilibre :



3.6.2.3- Application

Un des intérêts des alliages du diagramme présenté sur la figure (3.9), c'est que leurs températures de fusion, sont toujours inférieures à la température de fusion du corps pur. Donc l'ajout d'un composé B à un composé A solide permet d'abaisser, fortement parfois, le point de fusion du mélange. A titre d'exemple l'ajout de chlorure de sodium à la glace pour abaisser son point de fusion ; propriété utilisée lors du salage des routes en hiver.

Chapitre 4 : Les équilibres chimiques

4- Les équilibres des réactions chimiques

4.1- La réaction chimique

Les réactions chimiques sont généralement décrites par des équations stœchiométriques. En thermodynamique, les équations stœchiométriques sont écrites sous une forme spéciale, c'est-à-dire que l'équation générale (4.1) est égale à zéro. L'avantage de cette forme est que les réactifs et les produits peuvent être traités de la même manière. L'équation stœchiométrique générale peut être écrite ainsi:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i A_i = 0 \quad (4.1)$$

Le symbole A_i désigne la formule stœchiométrique de l'espèce i et ν_i le coefficient stœchiométrique de cette espèce. L'indice i parcourt toutes les espèces qui réagissent dont le numéro est R .

Exemple de la réaction de formation d'ammoniac :



D'après l'équation (4.2) $A_1 = NH_3$, $A_2 = H_2$, $A_3 = N_2$,

$$\nu_1 = 1, \nu_2 = -3/2, \nu_3 = -1/2$$

La forme de l'équation familière est la suivante :



On considère toujours le coefficient stœchiométrique ν_i des réactifs négatifs et celui des produits positifs.

4.1.1- Conditions des équilibres chimiques à température et pression constantes

Considérons un système thermodynamique réactif à pression et température constantes. La condition d'équilibre dans ce cas est le minimum de la fonction de

Gibbs $G(T, P, n)$. Au minimum de la fonction, son premier différentiel est égal à zéro :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0 \quad (4.4)$$

Comme la température T et la pression P , ainsi que les quantités n_i de $K - R$ espèces non réactives étant constantes, la condition d'équilibre chimique se simplifie à :

$$\sum_{i=1}^R \mu_i dn_i = 0 \quad (4.5)$$

Examinons cette condition en cas de réaction chimique générale:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i A_i = 0 \quad (4.6)$$

Le potentiel chimique de chaque composant A_i , peut-être écrit comme suit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4.7)$$

où l'activité est définie par : $a_i = f_i/f_i^0$, avec f_i la fugacité à l'équilibre et f_i^0 la fugacité à l'état standard.

En substituant la formule (4.7) dans l'équation (4.5), on obtient :

$$\sum_{i=1}^R (\mu_i^0 + RT \ln a_i) dn_i = 0 \quad (4.8)$$

Notons la concentration initiale (avant le début de la réaction) de chaque composant par n_{i0} et exprimons sa concentration instantanée au cours de la réaction à l'aide d'une variable ξ (grec minuscule "ksi") en fonction de l'évolution de la réaction :

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (4.9)$$

La variable ξ est nommée avancement de la réaction, c'est une quantité extensive et son unité est le mol. Pour formuler la condition d'équilibre, nous avons besoin de n_i , que nous pouvons obtenir en différenciant l'équation (4.9) :

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (4.10)$$

Puis substituant cette équation dans l'équation (4.8), on obtient :

$$\sum_{i=1}^R (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \nu_i d\xi = 0 \quad (4.11)$$

Comme $d\xi$ ne dépend pas de l'indice i , la condition d'équilibre est simplifiée

$$\text{par : } \sum_{i=1}^R \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = 0 \quad (4.12)$$

Une propriété intéressante de cette condition apparaisse quand on substitué le potentiel chimique μ_i selon l'équation (4.7).

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i = 0 \quad (4.13)$$

Comme on peut le constater, la condition d'équilibre chimique a la même forme que l'équation stœchiométrique (4.1), avec le potentiel chimique μ_i à la place de A_i .

Bien que (4.12) soit approprié pour déterminer l'état d'équilibre, en pratique, ce n'est pas cette équation qui est utilisée, mais une forme différente. Pour obtenir cette forme habituelle, modifions l'équation et introduisons une nouvelle notation. L'équation réarrangée avec laquelle nous commençons est la suivante:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i^0 = - \sum_{i=1}^R \nu_i RT \ln a_i \quad (4.14)$$

Notons que le potentiel standard μ_i^0 est identique au potentiel partiel molaire de Gibbs G_i^0 à l'état standard. Nous pouvons donc écrire :

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i^0 = \sum_{i=1}^R \nu_i G_i^0 = \Delta_R G^0 \quad (4.15)$$

La quantité $\Delta_R G^0$ est appelée le potentiel standard de réaction de Gibbs. A partir de l'équation (4.14), on obtient :

$$\sum_{i=1}^R \nu_i RT \ln a_i = RT \sum_{i=1}^R \ln (a_i)^{\nu_i} = RT \ln \prod_{i=1}^R (a_i)^{\nu_i} \quad (4.16)$$

En utilisant ce résultat, nous pouvons récrire (4.15) sous la forme suivante:

$$\Delta_R G^0 = -RT \ln \prod_{i=1}^R (a_i)^{\nu_i} \quad (4.17)$$

La condition d'équilibre peut être formulée comme suit :

$$K_a = \prod_{i=1}^R (a_i)^{\nu_i} \quad (4.18)$$

Avec K_a , appelé la constante d'équilibre

Le résultat ci-dessus est généralement exprimé sous la forme :

$$\Delta_R G^0 = -RT \ln K_a \quad (4.19)$$

L'expression la plus simple pour le calcul de la constante d'équilibre est donnée

$$\text{par : } K_a = e^{\frac{-\Delta_R G^0}{RT}} \quad (4.20)$$

Les équations (4.19) et (4.20) ont une large gamme d'applications. La valeur de la constante d'équilibre K_a dépend uniquement de la température. C'est une grandeur sans dimension. Il est possible de déterminer la valeur de K_a à partir des données thermodynamiques.

$$\text{En effet : } \Delta_R G^0 = -RT \ln K_a \text{ et } \Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0 \quad (4.21)$$

$$\text{d'où } -RT \ln K_a = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0$$

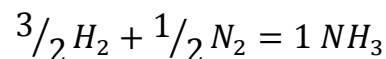
$$\text{Soit } \ln K_a = \frac{\Delta_R S^0}{R} - \frac{\Delta_R H^0}{RT} \quad (4.22)$$

On peut déterminer expérimentalement les valeurs de K_a et $\Delta_R H^0$, ce qui permet de déduire la valeur de $\Delta_R S^0$ à une température T.

4.1.2- Relation entre la constante d'équilibre et l'équation de la Stœchiométrie

Il est important de connaître certaines limites de l'application de la constante d'équilibre. La limitation la plus importante est qu'elle ne fait pas référence à une réaction, mais à une forme réelle de l'équation stœchiométrique.

Considérons la formation d'ammoniac à partir de ses éléments. L'équation stœchiométrique s'écrit sous la forme :

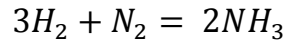


La constante d'équilibre et le potentiel standard de réaction de Gibbs peuvent être donnés comme suit:

$$K_{a,1} = \frac{a_{NH_3}}{(a_{H_2})^{3/2} (a_{N_2})^{1/2}} \quad (4.23)$$

$$\Delta_{R,1} G^0 = \mu_{NH_3}^0 - \frac{3}{2} \mu_{H_2}^0 - \frac{1}{2} \mu_{N_2}^0 \quad (4.24)$$

Considérons ensuite une autre équation stœchiométrique pour la même réaction, qui ne contient pas de nombres stœchiométriques fractionnaires mais uniquement des nombres entiers.



Le potentiel standard de réaction de Gibbs et la constante d'équilibre pour cette équation sont donnés par :

$$K_{a,2} = \frac{(a_{NH_3})^2}{(a_{H_2})^3 a_{N_2}} \quad (4.25)$$

$$\Delta_{R,2}G^0 = 2\mu_{NH_3}^0 - 3\mu_{H_2}^0 - \mu_{N_2}^0 \quad (4.26)$$

4.2- Affinité chimique

L'affinité chimique A a été définie par De Donder à partir de la relation :

$$A(T, P, \xi) = -\Delta_R G = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad (4.27)$$

De même, l'affinité chimique standard a pour expression :

$$A^0(T) = -\Delta_R G^0(T) = -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T) \quad (4.28)$$

A partir de la relation $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$, l'expression suivante est établie :

$$dG = -SdT + VdP - Ad\xi \quad (4.29)$$

Où le terme $(-Ad\xi)$ est le terme supplémentaire du à la réaction chimique. Il correspond à la production d'entropie : $Ad\xi = T\delta_i S$.

4.2.1- Système monotherme - monobare

Lorsque le système évolue à température et pression constantes, la variation d'enthalpie libre a pour expression suivante :

$$dG = -Ad\xi = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (4.30)$$

Pour une variation infinitésimale l'évolution spontanée d'un système physico-chimique à T et P se produit si :

$$dG(T, P) \leq 0$$

C'est-à-dire si $\sum_i \mu_i dn_i \leq 0$ ou $\Delta_R G d\xi \leq 0$ ou $Ad\xi > 0$

Par conséquent, le transfert de matière entre phases se produit dans le sens des potentiels chimiques décroissants. Le sens d'évolution de la transformation dépend du signe de $d\xi$:

$$d\xi > 0 \Rightarrow A > 0 \text{ sens réactifs} \rightarrow (1) \text{ produits}$$

$$d\xi < 0 \Rightarrow A < 0 \text{ sens réactifs} (2) \leftarrow \text{produits}$$

$$\text{Lorsque le système est à l'équilibre : } \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_R G = 0 \text{ où } A = 0$$

4.2.2- Système monotherme - monochore

Lorsque le système évolue à température et volume constants, la variation de son enthalpie libre a pour expression la relation suivante :

$$dG = VdP - Ad\xi = VdP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (4.31)$$

4.3 Thermochimie

4.3.1 Chaleur de réaction

La chaleur échangée (chaleur de réaction) Q_p lors d'une transformation chimique à pression constante correspond à la variation d'enthalpie ΔH du système. Elle peut être soit positive (réaction endothermique), soit (réaction exothermique) où ΔH est nulle (réaction athermique). L'enthalpie est une fonction d'état extensive dont la variation correspond à la quantité de chaleur mise en jeu pendant une transformation à pression constante :

$$dH = \delta Q_p \text{ et } \Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

Comme $dU = \delta Q + \delta W$, il vient :

$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$$

Pour un système dont le seul travail est le travail d'expansion $\delta W = -PdV$,

$$\text{il vient : } dH = \delta Q_p + VdP$$

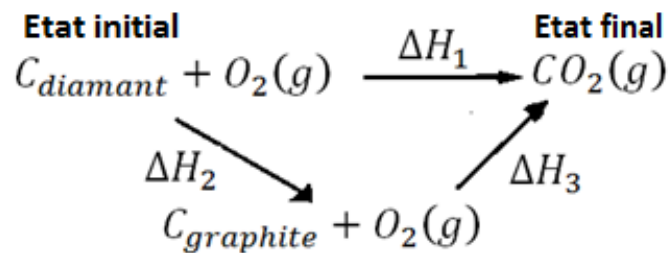
Pour une évolution à pression constante, $dP = 0$ et donc, en notant la chaleur échangée à pression constante δQ_p , il vient :

$$dH = \delta Q_p \text{ et } \Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

4.3.2 loi de Hess

la quantité de chaleur mise en jeu dans une réaction donnée ne dépend que de l'état initial et de l'état final ; elle est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires. la détermination de la chaleur de réaction se fait comme suit :

- Appliquons la loi de Hess et faisons apparaître sur un schéma les différents états.



D'après le principe de l'état initial et de l'état final, on peut écrire :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

- **Calcul à partir des enthalpies standards de formation**

l'enthalpie standard de formation d'un composé, notée par $\Delta H_{f,i}^0$, n'est autre que l'enthalpie de la réaction de ce composé à partir de ses éléments pris dans les conditions standards ($P = 1 \text{ atm}, T = 298 \text{ K}$). On les trouve dans les tables thermodynamiques (Annexes 6-8). Par convention, on pose que l'enthalpie standard de formation des éléments est nulle.

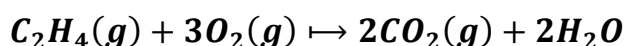
Lorsqu'une réaction se déroule dans les conditions standards, son enthalpie est appelée enthalpie standard de réaction et est désignée par : $\Delta_R H_{298}^0$

L'application de la loi de Hess à une réaction chimique nous permet d'arriver à la relation suivante :

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^0(\text{produits}) - \sum_j \nu_j \Delta H_{f,j}^0(\text{réactifs}) \quad (4.32)$$

L'enthalpie d'une réaction, dans les conditions standards, est égale à la différence entre la somme des enthalpies standards de formation des produits et le somme des enthalpies standards de formation des réactifs.

Exemple : calcul de $\Delta_R H_{298}^0$ de la réaction suivante :



$$\Delta_R H_{298}^0 = 2\Delta H_{f,CO_2}^0 + 2\Delta H_{f,H_2O}^0 - \Delta H_{f,C_2H_4}^0 - 3\Delta H_{f,O_2}^0$$

Comme par convention $\Delta H_{f,O_2}^0 = 0$

$$\Delta_R H_{298}^0 = 2(-94,05) + 2(-68,32) - 12,5 = -337,24 \text{ kcal}$$

- **Calcul à partir de l'enthalpie standard d'autres réactions chimiques.**

Quand une réaction chimique peut s'écrire comme une combinaison linéaire de plusieurs réactions, l'enthalpie standard de cette réaction s'exprime par une combinaison linéaire, avec les coefficients pertinents, des enthalpies standard des différentes réactions chimiques (v_i étant positif ou négatif) :

$$\Delta_R H_T^0(\text{réaction}) = \sum_{\text{réaction } i} v_i \Delta_R H_T^0(\text{réaction } i) \quad (4.33)$$

Exemple :

Calcul de $\Delta_R H(1)$ de la réaction suivante : $N_2(g) + 2O_2(g) \mapsto 2NO_2(g)$

Connaissant $\Delta_R H(2) = 180 \text{ KJ}$ de la réaction 2 : $N_2(g) + O_2(g) \mapsto 2NO(g)$

et $\Delta_R H(3) = -112 \text{ KJ}$ de la réaction 3 : $2NO(g) + O_2(g) \mapsto 2NO_2(g)$

$$\Delta_R H(1) = \Delta_R H(2) + \Delta_R H(3) = 68 \text{ KJ}$$

4.3.3 La loi de Kirchoff

La loi de Kirchoff permet de calculer la variation d'enthalpie standard d'une réaction à la température T_2 , connaissant la variation d'enthalpie standard de cette réaction à la température T_1 (souvent 298 K), en utilisant les capacités calorifiques pour lesquelles nous disposons de mesures précises.

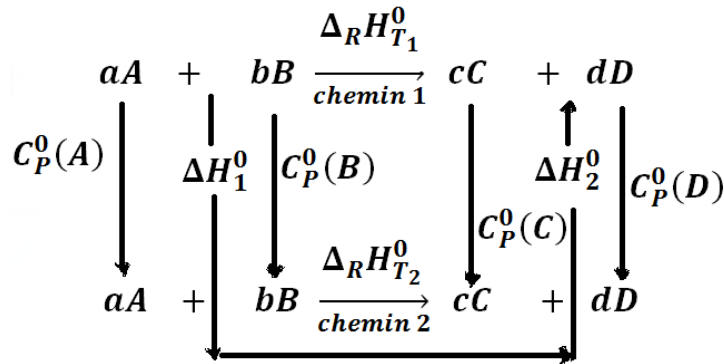
Pour une mole d'un composé de capacité calorifique à pression constante C_p^0 , dans les conditions standard, à partir de $dH^0 = C_p^0 dT$, nous avons entre les températures T_1 , et T_2 une variation d'enthalpie donnée par :

$$H_{T_2}^0 = H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} C_P^0 dT \quad (4.34)$$

et si la capacité calorifique ne varie pas sur l'intervalle de température :

$$H_{T_2}^0 = H_{T_1}^0 + C_P^0(T_2 - T_1) \quad (4.35)$$

Soit une réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ayant lieu à la température T_1 , et dont l'enthalpie de réaction est $\Delta_R H_{T_1}^0$. Pour connaître l'enthalpie de réaction $\Delta_R H_{T_2}^0$ à une température T_2 , on fait apparaître un autre chemin réalisé à la température T_2 comme l'indique la figure suivante :



Cycle avec deux températures pour la réaction chimique

Le passage de T_1 à T_2 pour les réactifs A et B fait intervenir les capacités calorifiques des deux composés, respectivement $C_P^0(A)$ et $C_P^0(B)$ et la variation d'enthalpie associée est notée ΔH_1^0 . De même, pour les produits, avec $C_P^0(C)$ et $C_P^0(D)$, de T_1 à T_2 , la variation d'enthalpie associée est notée ΔH_2^0 . Nous avons :

$$\Delta H^0(\text{chemin 1}) = \Delta H^0(\text{chemin 2})$$

$$\text{Soit : } \Delta_R H_{T_1}^0 = \Delta H_1^0 + \Delta_R H_{T_2}^0 - \Delta H_2^0$$

Soit encore, en utilisant les propriétés des capacités calorifiques :

$$\begin{aligned}
 \Delta_R H_{T_1}^0 = & [aC_P^0(A) + bC_P^0(B)](T_2 - T_1) + \Delta_R H_{T_2}^0 \\
 & - [cC_P^0(C) + dC_P^0(D)](T_2 - T_1)
 \end{aligned}$$

La loi de Kirchoff s'énonce donc de la manière suivante :

$$\Delta_R H_{T_2}^0 = \Delta_R H_{T_1}^0 + (T_2 - T_1) \left[\sum_{\text{produits } i} \nu_i C_P^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_P^0(j) \right] \quad (4.36)$$

La variation de l'énergie interne s'écrit :

$$\Delta_R U_{T_2}^0 = \Delta_R U_{T_1}^0 + (T_2 - T_1) \left[\sum_{\text{produits } i} \nu_i C_V^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_V^0(j) \right] \quad (4.37)$$

et la variation d'entropie sera égale à :

$$\Delta_R S_{T_2}^0 = \Delta_R S_{T_1}^0 + \left[\sum_{\text{produits } i} \nu_i C_P^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_P^0(j) \right] \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.38)$$

Les capacités calorifiques molaires des réactifs et des produits dans leur état standard sont donc pondérées par les coefficients stœchiométriques.

Si nous devons tenir compte d'une variation des capacités calorifiques avec la température, il vient :

- **Variation d'enthalpie à T_2**

$$\Delta_R H^0(T_2) = \Delta_R H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_P^0(T) dT \quad (4.39)$$

$$\text{avec } \Delta_R C_P^0(T) = \sum_{\text{produits } i} \nu_i C_P^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_P^0(j) \quad (4.40)$$

- **Variation d'énergie interne à T_2**

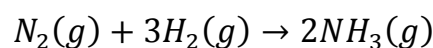
$$\Delta_R U^0(T_2) = \Delta_R U^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_V^0(T) dT \quad (4.41)$$

$$\text{avec } \Delta_R C_V^0(T) = \sum_{\text{produits } i} \nu_i C_V^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_V^0(j) \quad (4.42)$$

- **Variation d'entropie à T_2**

$$\Delta_R S^0(T_2) = \Delta_R S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_R C_P^0(T)}{T} dT \quad (4.43)$$

Exemple : Calcul de $\Delta_R H^0(773K)$ de la réaction suivante :



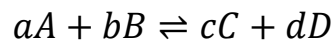
Données : $\Delta_R H^0(298K) = -22,1 \text{ Kcal}$;

$C_p(N_2) = C_p(H_2) = 7,3 \text{ cal.mole}^{-1}K^{-1}$; $C_p(NH_3) = 8,2 \text{ cal.mole}^{-1}K^{-1}$

D'après la loi de Kirchoff : $\Delta_R H^0(773K) = \Delta_R H^0(298K) + \int_{298}^{773} [2(8,2) - (7,3 + 3 \times 7,3)] dT = -28,18 \text{ Kcal}$

4.4 Loi d'action de masse

Pour définir la loi d'action de masse reprenons ce qui a été vu précédemment dans la partie conditions des équilibres chimiques à température et pression constantes pour le cas simple d'une réaction équilibrée du type :



l'enthalpie libre de réaction est : $\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$ (4.44)

Soit $\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln K_a$, où $K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$ est le quotient réactionnel.

A l'équilibre, pour lequel $\Delta_R G = 0$, le quotient réactionnel prend une valeur particulière, appelée constante d'équilibre et notée K_a .

Loi d'action des masses : $K_a = \frac{(a_C^c)_{\text{éq}} (a_D^d)_{\text{éq}}}{(a_A^a)_{\text{éq}} (a_B^b)_{\text{éq}}}$ (4.45)

Dans l'expression de la constante d'équilibre, les activités des produits et des réactifs sont les activités à l'équilibre, ce qui est représenté en mettant un indice (éq). La loi d'action des masses est utilisable pour tout type d'équilibre, qu'il soit en phase homogène ou hétérogène.

Pour le cas d'une réaction, qui se déroule en phase gazeuse, la fugacité $f_i^0 = 1$, donc $a_i = f_i$.

La loi d'action de masse devient : $K_f = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}$ (4.46)

En supposant le gaz suit la loi des gaz parfaits, donc la fugacité est égale à la pression partielle $f_i = P_i$, l'équation (4.46) devient :

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$
 (4.47)

La pression partielle est liée à la fraction molaire par la relation $P_i = P_t y_i$, en combinant cette dernière à l'équation (4.47), on obtient :

$$K_P = K_y P_t^{(c+d)-(a+b)}$$
 (4.48)

$$\text{avec } K_y = \frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} \quad (4.49)$$

L'équation (4.48) permet d'évaluer la composition en termes de constante d'équilibre (K_y).

Connaître (K_y), permet la détermination de la conversion de la réaction et par conséquent son rendement. Les étapes à suivre pour atteindre cet objectif sont les suivantes :

- Evaluer ΔG^0 ;
- Déterminer la constante d'équilibre K_P (équation 4.21);
- Obtenir K_y (équation 4.48) ;
- Calculer la conversion à partir de K_y .

La première étape nécessite les données thermodynamiques (Annexes 6-8) , des enthalpies de formations.

4.5 Déplacement de l'équilibre.

Lorsqu'un système est à l'équilibre, la proportion relative des réactifs et des produits ne varie plus. Cependant, si on modifie un des paramètres de l'équilibre, il est possible de déplacer l'équilibre vers la droite, c'est-à-dire dans le sens de formation des produits ou bien vers la gauche, dans le sens de formation des réactifs.

4.5.1 La loi de Le Châtelier

Une fois que le système a atteint son état d'équilibre, il est possible de déplacer cet équilibre en modifiant par exemple la composition du système (en réactifs ou en produits). Le sens d'évolution du système a été décrit qualitativement par Le Châtelier de la façon suivante : toute modification d'un des facteurs d'équilibre (température, pression, composition) d'un système à l'équilibre entraîne une évolution spontanée du système dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre.

Les facteurs d'équilibre sont de deux types :

- les facteurs de milieu : pression, température ;
- les facteurs de composition : pression partielle, concentration.

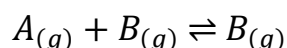
Voyons comment chacun de ces paramètres peut être utilisé pour déplacer un équilibre.

4.5.1.1 Influence de la concentration

À T et P constantes, d'après le principe de Le Châtelier : si on augmente la concentration de l'un des réactifs, l'équilibre se déplace dans le sens d'une consommation du réactif ajouté en excès, c'est-à-dire dans le sens direct. Si l'on augmente la concentration de l'un des produits, la réaction se déplace pour entraîner la disparition du produit ajouté, c'est-à-dire dans le sens indirect. A volume constant, l'ajout d'un constituant inerte vis-à-vis de la réaction ne modifie pas la position d'équilibre.

4.5.1.2 Influence de la pression (ou du volume)

Supposons un équilibre en phase gazeuse :



À température constante :

- Une augmentation de la pression totale va conduire à faire évoluer le système de façon à faire diminuer le nombre de moles de gaz. Pour la réaction (1), si la pression totale est augmentée, l'équilibre se déplace dans le sens direct.
- Une diminution de la pression totale entraîne un déplacement de l'équilibre de façon à augmenter la pression par une augmentation du nombre de molécules gazeuses c'est-à-dire dans le sens indirect.

Si le nombre de molécules gazeuses est identique dans le membre de droite et de gauche de l'équation de réaction, la pression n'a pas d'influence sur l'équilibre. De même, s'il n'y a aucune molécule en phase gazeuse dans l'équilibre, la pression n'a pas d'influence sur l'équilibre.

4.5.1.3 Influence de la température

A pression et concentration en constituants constantes, une élévation de température tend à faire évoluer spontanément le système dans le sens d'une consommation de cette énergie sous forme de chaleur, donc dans le sens endothermique. Réciproquement, une diminution de température tend à faire évoluer la réaction dans le sens exothermique. Si la réaction est athermique, la température ne peut influencer la position d'équilibre.

4.5.2 Équation de Van't Hoff

Une modification de température change la valeur de la constante d'équilibre. L'équation de Van't Hoff donne quantitativement l'influence de la température sur la constante d'équilibre :

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2} \quad (4.50)$$

Cette dernière est obtenue en combinant les deux relations suivantes :

$$\left[\partial \left(\frac{G}{T} \right) / \partial T = -\frac{H}{T^2} \right] \quad \text{et} \quad \Delta_R G_T^0 = -RT \ln K_{a,T} \Leftrightarrow K_{a,T} = \exp \left(-\frac{\Delta_R G^0}{RT} \right)$$

Il vient $\left[\frac{\partial \Delta_R G^0}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta_R H^0}{T^2}$ d'où la relation : $\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2}$

L'équation de Van't Hoff permet de prévoir le sens d'évolution du système en fonction de la température. Lorsque T augmente :

- pour une réaction exothermique dans le sens direct, $\Delta_R H^0 < 0$ donc $\frac{d(\ln K_a)}{dT} < 0$: K_a diminue avec T ;

- pour une réaction endothermique dans le sens direct $\Delta_R H^0 > 0$ donc $\frac{d(\ln K_a)}{dT} > 0$: K_a augmente avec T .

Donc, connaissant la constante d'équilibre à une température, il faut connaître la variation d'enthalpie libre standard de réaction à une température quelconque pour calculer la constante d'équilibre à une autre

température. En supposant $\Delta_R H^0$ constant dans l'intervalle de température $T_2 - T_1$, l'intégration de l'équation de Van't Hoff donne :

$$\ln K_{a,T_2} - \ln K_{a,T_1} = \ln \frac{K_{a,T_2}}{K_{a,T_1}} = \frac{\Delta_R H^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (4.51)$$

L'équation (4.51) est applicable pour la conception des réacteurs chimiques.

Références

Références

- 1- Thermodynamiques fondements et applications, J.-P. Perez, 2^{ème} Edition, Masson, Paris, 1997
- 2- Thermodynamique, Michell Pullicino, Nathan, Classe prépa
- 3- Physique Mécanique, thermodynamique, électricité, ondes, optique, Sophie Cantin-Rivière, Cyril Pailler-Mattei, Françoise Perrot, Anne-Laure Valette, 2^{ème} Edition, Dunod, 2015
- 4- Chemical Thermodynamics An Introduction, Erno" Keszei, Springer Heidelberg Dordrecht London New York 2012.
- 5- Cinétique enzymatique, Athel Cornish-Bowden, Marc Jamin, Valdur Saks, Collection Grenoble Sciences, EDP Sciences, 2005
- 6- Les bases de la thermodynamique, Jean-Noël Foussard, Edmond Julien, Stéphane Mathé, Hubert Debelle fontaine, 3^{ème} Edition, Dunod, 2005, 2010, 2015
- 7- Chimie générale tout le cours en fiches Licence • PACES • CAPES, Sous la direction d'Alain Sevin, Dunod 2016
- 8- Mécanique Appliquée, Résistance des matériaux Mécanique des fluides Thermodynamique, DUNOD.Paris.1996
- 9- Basic Chemical thermodynamics, E Brian Smith, Imperial College Press 2004
- 10- Thermodynamique chimique, Mehmet Ali OTURAN, Marc ROBERT, Presses Universitaires de Grenoble 1997
- 11- Cours, exercices et problèmes résolus de thermodynamique chimique, Belhachemi .B, Office des Publications Universitaires, 2011
- 12- Technique de l'ingénieur, thermodynamique chimique, Jean-Pierre CORRIOU, Ecole centrale de Paris
- 13- Aide-mémoire thermodynamique de l'ingénieur, Energétique. Environnement, Francis Meunier, DUNOD, Paris, 2004

Annexes

Annexe 1- Valeurs de quelques constantes universelles

Grandeur	Symbole	Valeur	Valeur arrondie couramment utilisée
Atmosphère normale	P	1,01325.10 ⁵ Pa	1,01.10 ⁵ Pa
Constante des gaz	R	8.31441 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 8,20562.10 ⁻² L.atm.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 8,31441.10 ⁻² L.bar.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 8,31441.10 ⁻⁵ m ³ .bar.K ⁻¹ .mol ⁻¹	8.314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 0,082 L.atm.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 0,083 L.bar.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 8,31.10 ⁻⁵ m ³ .bar.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Volume molaire normal des gaz parfait	$V_0 = RT_0/P_0$	2,241383.10 ⁻² m ³ .mol ⁻¹ 22,41383 L.mol ⁻¹	2,24.10 ⁻² m ³ .mol ⁻¹ 22,41 L.mol ⁻¹
Zéro de l'échelle Celsius	T ₀	273 ,15 K	273 K

Annexe 2 - Unité de base du système SI

Grandeur	Nom	Symbole
Longueur	mètre	m
Masse	kilogramme	kg
Temps	seconde	s
Quantité de matière	mole	mol
Température thermodynamique	kelvin	K
Intensité de courant électrique	ampère	A
Intensité lumineuse	candela	cd

Annexe 3 - Quelques Unités dérivées SI

Grandeur	Nom	Symbole	Dimension en fonction d'unités : dérivées de base
Force	newton	N	m.kg.s ⁻²
Pression	pascal	Pa	N/ m ² m ⁻¹ .kg.s ⁻²
Température Celsius	degré Celsius	C	K
Energie	joule	J	N.m m ² .kg.s ⁻²
Travail	joule	J	N.m m ² .kg.s ⁻²
Potentiel	volt	V	W/A m ² .kg.s ⁻³ .A ⁻¹
Puissance	watt	W	J/s m ² .kg.s ⁻³
Quantité de chaleur	joule	J	N.m m ² .kg.s ⁻²

Annexe 4 – Multiple des unités

Facteur multiplicatif	Préfixe	Symbole
10^{12}	Téra	T
10^9	giga	G
10^6	méga	M
10^3	kilo	k
10^2	hecto	h
10	déca	da
10^{-1}	déci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	milli	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10^{-15}	femto	f

Annexe 5 – Lettres grecques couramment utilisées

Nom	Minuscule	Majuscule	Nom	Minuscule	Majuscule
alpha	α		nu	ν	
béta	β		xi (ksi)	ξ	Ξ
gamma	γ	Γ	omicron	\omicron	
Delta	δ	Δ	pi	π	Π
epsilon	ϵ		rho	ρ	
dzêta	ζ		sigma	σ	Σ
Eta	η		tau	τ	
thêta	θ	Θ	upsilon	υ	
iota	ι		phi	ϕ	Φ
kappa	κ		chi (khi)	χ	
lambda	λ	Λ	psi	ψ	Ψ
mu	μ		oméga	ω	Ω

Annexe 6 - Données thermochimiques à (298,15 K, P=1 atm)

Substance	ΔH_f^0 (KJ/mol)	ΔG_f^0 (KJ/mol)	S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Ag (s)	0,00	0,00	42,701	25,48
AgBr (s)	-99,49	-95,939	107,1	52,38
AgCl (s)	-127,03	-109,72	96,10	50,79
AgI (s)	-62,38	-66,31	114,0	54,43
Al (s)	0,00	0,00	28,32	24,33
Al ₂ O ₃ (s)	-1669,7	-1576,4	50,986	78,99
Ar (g)	0,00	0,00	154,7	20,786
Br (g)	111,7	82,38	174,912	20,786
Br ₂ (g)	30,7	3,1421	248,48	35,9
Br ₂ (l)	0,00	0,00	152,0	
C (g)	718,384	672,975	157,992	20,837
C (diamant)	1,8961	2,8660	2,4388	6,011
C (graphite)	0,00	0,00	5,6940	8,527
CCl ₄ (g)	-106,0	-64,0	309,4	83,51
CH ₄ (g)	-74,847	-50,793	186,1	35,71
CO (g)	-110,523	-137,268	197,90	29,14
CO ₂ (g)	-393,512	-394,383	213,63	37,12
C ₂ H ₂ (g)	226,747	209,20	200,81	43,927
C ₂ H ₄ (g)	52,283	68,123	219,4	43,55
C ₂ H ₆ (g)	-84,667	-32,88	229,4	52,655
C ₃ H ₈ (g)	-103,8			
n- C ₄ H ₁₀ (g)	-126,16	-17,15	309,9	97,45
i- C ₄ H ₁₀ (g)	-134,53	-20,92	294,6	96,82
CH ₃ OH(l)	-283,6	-166,3	126,7	81,6
CCl ₄ (l)	-139,5	-68,74	214,4	131,8
CS ₂ (l)	87,9	63,6	151,0	75,5

Annexe 7- Données thermochimiques à (298,15 K, P=1 atm)

Substance	ΔH_f^0 (KJ/mol)	ΔG_f^0 (KJ/mol)	S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
C ₂ H ₅ OH (l)	-227,63	-174,8	161,0	111,5
CH ₃ CO ₂ H(l)	-487,0	-392,5	159,8	123,4
C ₆ H ₆ (l)	49,028	172,8	124,50	
Ca (s)	0,00	0,00	41,6	26,2
CaCO ₃ (calcite)	-1206,8	-1128,7	92,8	61,88
CaCO ₃ (aragonite)	-1207,0	-1127,7	88,7	81,25
CaC ₂ (s)	-62,7	-67,7	70,2	62,34
CaCl ₂ (s)	-794,6	-750,1	113,0	72,63
CaO (s)	-635,5	-604,1	39,0	42,80
Ca(OH) ₂ (s)	-986,58	-896,75	76,1	84,5
Cl (g)	121,38	105,40	165,087	21,841
Cl ₂ (g)	0,00	0,00	222,94	33,9
Cu (s)	0,00	0,00	33,3	24,46
CuCl (s)	-134	-118	91,6	
CuCl ₂ (s)	-205			
CuO (s)	-155	-127	43,5	44,3
Cu ₂ O (s)	-166,6	-146,3	100	69,8
Fe (s)	0,00	0,00	27,1	25,2
Fe ₂ O ₃ (s)	-822,1	-740,9	89,9	104,0
H (g)	217,94	203,23	114,611	20,786
H ₂ (g)	0,00	0,00	130,58	28,83
HBr (g)	-36,2	53,22	198,47	29,1
HCl (g)	-92,311	-95,265	186,67	29,1
HI (g)	25,9	1,29	206,32	29,1
H ₂ O(g)	-241,826	-228,595	188,72	33,57
H ₂ O (l)	-285,840	-237,191	69,939	75,295
H ₂ S (g)	-20,14	-33,02	205,6	33,9
Hg (g)	60,83	31,7	174,8	20,78
Hg (l)	0,00	0,00	77,4	27,8
HgCl ₂ (s)	-230			76,5
HgO (s, rouge)	-90,70	-58,534	71,9	45,73
HgO (s, jaune)	-90,20	-58,404	73,2	
Hg ₂ Cl ₂ (s)	-264,9	-210,66	195,0	101
I (g)	106,61	70,148	180,682	20,786
I ₂ (g)	62,24	19,37	260,57	36,8
I ₂ (s)	0,00	0,0	116	54,97
N (g)	358,00	340,87	153,195	20,786
NH ₃ (g)	-46,19	-16,63	192,5	35,66
NO (g)	90,374	86,688	210,61	29,86
K (s)	0,00	0,00	63,5	29,1
KBr (s)	392,1	-379,1	96,44	53,63

Annexe 8- Données thermochimiques à (298,15 K, P=1 atm)

Substance	ΔH_f^0 (KJ/mol)	ΔG_f^0 (KJ/mol)	S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
NO₂ (g)	33,85	51,839	240,4	37,9
N₂ (g)	0,00	0,00	191,48	29,12
N₂O (g)	81,54	103,5	219,9	38,70
N₂O₄ (g)	9,660	98,286	304,3	79,07
Na (s)	0,00	0,00	51,0	28,4
NaBr (s)	-359,94			52,3
NaCl (s)	-411,00	-384,8	72,38	49,70
NaHCO₃ (s)	-947,6	-851,8	102,3	87,61
NaOH (s)	-426,72			80,3
Na₂CO₃ (s)	-1130	-1047	135	110,4
O (g)	247,52	230,09	160,953	21,909
O₂ (g)	0,00	0,00	205,02	29,35
Pb (s)	0,00	0,00	64,89	26,8
PbCl₂ (s)	-359,1	-313,9	136	76,9
PbO (s, jaune)	-217,8	-188,4	69,4	48,53
PbO₂ (s)	-276,6	-218,9	76,5	64,4
Pb₃O₄ (s)	-734,7	-617,5	211	147,0
S (s, rhombique)	0,00	0,00	31,8	22,5
S (s, monoclinique)	0,029	0,096	32,5	23,6
SO₂ (g)	-296,8	-300,3	248,5	39,78
SO₃ (g)	-395,1	-370,3	256,2	50,62
S₈ (g)	100			
Si (s)	0,00	0,00	18,7	19,8
SiO₂ (s, quartz)	-859,3	-805,0	41,84	44,43
Zn (s)	0,00	0,00	41,6	25,0
ZnCl₂ (s)	-415,8	-369,25	108	76,5
ZnO (s)	-347,9	-318,1	43,9	40,2