

Cours 4

- Les potentiels thermodynamiques
 - Energie libre
 - Enthalpie libre
 - Potentiel chimique
- Changement de phase des corps purs
 - Coefficient de compressibilité
 - Changement de phase

Rappel sur les différentielles

Soit la différentielle totale exacte dz en fonction de deux variables x et y (de façon similaire nous pourrions écrire dx et dy):

$$dz = Mdx + Ndy = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$\text{d'où} \quad M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

Le théorème de Schwarz nous donne :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Exemple en prenant la dérivée de l'énergie interne en fonction des variables V et S :

$$dU = dW + dQ = -pdV + TdS$$

$$dU = \frac{\delta U}{\delta V} dV + \frac{\delta U}{\delta S} dS$$

d'où

$$P = -\left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_S \quad \text{et} \quad T = \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right)_V$$

Rappel sur les coefficients calorimétriques

Soit un système dont les propriétés macroscopiques sont définies par P , V , et T (donc deux de ces variables sont indépendantes) : $f(P, V, T) = 0$

Le système subit une transfo. infinitésimale de (P, V, T) à $(P+dP, V+dV, T+dT)$. dU est la variation d'énergie interne:

$$dU = dW + dQ = -pdV + dQ \quad \text{Ici, seule les forces de pression interviennent dans W}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{Ici, nous prenons le couple } T, V$$

La variation de chaleur devient: $dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$

En posant: $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ et $l = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$

On obtient: $dQ = c_v dT + l dV$

$$dQ = c_p dT + h dP \quad \text{en prenant } (T, P)$$

$$dQ = \lambda dP + \mu dV \quad \text{en prenant } (P, V)$$

c_v , c_p , l , h , λ et μ sont les coefficients calorimétriques

Les potentiels thermodynamiques

Nous avons vu dans le cours précédent, que la création d'entropie accompagne soit l'augmentation du désordre (mélange, expansion) soit des échanges irréversibles de chaleur (gradients de température). D'après le 2nd principe, cette 'dégradation' est inévitable.

Jusqu'ici systèmes isolés.

Hors la plupart des expériences sont réalisés sous atmosphère libre

($P_{atm} = \text{cte}$ et $T_{amb} = \text{cte}$)

Peux-on introduire des fonctions adaptées?

Rappel:

Réservoir: portion d'univers qui échange une et une seule grandeur avec le système et pour laquelle la variable conjuguée intensive associée est constante (*e.g.* thermostat et T)

Les principes pour les transformations monothermes et monobares

* Transformation qui s'effectue au contact d'un thermostat de temp. T_0 (monotherme)

1^{er} principe: $\Delta U = W + Q$

2nd principe: $\Delta S_U = \Delta S + \Delta S_{T_0} \geq 0$

Pour un thermostat: $\Delta S_{T_0} = -Q/T_0$

On en déduit que $\Delta U - T_0 \Delta S \leq W$

Si aucun travail n'est échangé (V cst), cette relation devient $\Delta(U - TS) \leq 0$ qui montre que dans une transformation monotherme sans travail $U - T_0 S$ est minimale à l'équilibre.

Si la transformation est isotherme, $T_0 = T_i = T_f$ du système et il apparaît ainsi une combinaison des variables d'état $U - TS$ caractérisant le système.

Fonction d'état définie par

$$F = U - TS$$

énergie libre de Helmholtz

Donc pour une transf. monotherme

$$\Delta F \leq W$$

Nouvelle expression du second principe

$$F_{final} - F_{initial} \leq W$$

Energie libre de Helmholtz, F

$$F = U - TS \quad \text{et} \quad F_{final} - F_{initial} \leq W$$

Si la transformation est isochore (V est une variable naturelle de F), le travail des forces de pression est nul ($W_p = 0$).

Soit W_{NP} le travail restant.

$W_{NP} = 0$: lors d'une évolution spontanée isotherme et isochore, F ne peut que décroître et l'état d'équilibre correspond à un minimum de cette fonction.

$W_{NP} \neq 0$: le travail $-W_{NP}$ que l'on peut extraire d'un système subissant une transformation isochore et isotherme est inférieur à la diminution d'énergie libre.

Sa différentielle s'écrit $dF = -S.dT - P.dV$ $[F=F(T,V)]$, variables naturelles

On tire de la relation précédente que $S = -(\partial F/\partial T)_V$

d'où l'on déduit que $U = F - T(\partial F/\partial T)_V$ relation de Helmholtz.

Les principes pour les transformations monothermes et monobares

* Transformation qui s'effectue au contact d'un pressostat de pression P_0 (monobare)

Pour un système qui ne peut échanger W avec l'extérieur que par l'intermédiaires des forces de pression, $W = -P_0 \Delta V$.

$$1^{\text{er}} \text{ principe: } \Delta U = W + Q = -P_0 \Delta V + Q \quad \text{soit encore} \quad \Delta(U + P_0 V) = Q$$

Transformation isobare, $P_0 = P$ du système dans l'état initial et final et il apparaît ainsi une combinaison de variables d'état $U + PV$ caractérisant le système.

* Transformation qui s'effectue au contact d'un pressostat P_0 (monobare) et d'un thermostat T_0 (monotherme)

On peut reprendre cette discussion dans le cas des transformations monothermes et monobares.

$$\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \leq W_{NP}$$

dans une transformation monobare et monotherme sans autre travail, $U - T_0 S + P_0 V$ est minimale à l'équilibre.

L'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs

La restriction aux transformations isothermes et isobares permet d'introduire une nouvelle (et dernière!) fonction d'état: **enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs G**

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

$$(\Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S \leq W_{NP})$$

dont la différentielle s'écrit $dG = -SdT + VdP$ qui montre que $G = G(P, T)$.

G est donc un fonction clef en chimie car la plupart des réactions chimiques se font à température et à pression constantes!

$$H = G - T (\partial G / \partial T)$$

relation de Helmholtz

$W_{NP} = 0$: lors d'une évolution spontanée isotherme et isobare, l'enthalpie libre G ne peut que décroître et l'état d'équilibre correspond à un minimum de cette fonction.

$W_{NP} \neq 0$: le travail $-W_{NP}$ que l'on peut extraire d'un système subissant une transf. isochore et isobare est inférieur à la diminution d'enthalpie libre.

A quoi ça sert?

* Les changements de phase des corps purs, à P donnée, se réalisent à T bien déterminée. Il s'agit donc essentiellement de transformations isothermes et isobares du point de vue du corps. G jouera un rôle déterminant dans l'équilibre entre phases.

* En mécanique. On sait par exemple que l'énergie potentielle d'un ressort s'exprime sous la forme $E_p = \frac{1}{2}.k.x^2$ où k est la raideur du ressort et x l'allongement. k dépend uniquement de T . Il ne s'agit donc pas d'une énergie interne mais d'une énergie libre (de Gibbs ou de Helmholtz : dans le cas des matériaux peu compressibles, la distinction n'a pas de portée pratique car le travail $P\Delta V$ est insignifiant). Il en est de même pour un grand nombre d'énergies potentielles comme $\frac{1}{2}.C.\varphi^2$ pour un condensateur de capacité C et de potentiel φ .

* La stabilité des équilibres thermodynamiques. Reprenons notre transformation isochore et monotherme, sans aucun travail : on a vu que $\Delta(U - T_0 S)$ était minimum à l'équilibre. Exprimons la différentielle de cette fonction notée ici F_0 : $dF_0 = (T - T_0)dS$. L'équilibre sera donc retrouvé quand $T = T_0$ (le système doit prendre la température du thermostat).

Les potentiels thermodynamiques

Un *potentiel thermodynamique* est une fonction particulière qui atteint un minimum à l'équilibre thermodynamique du système, et à partir de laquelle on peut déduire toutes les propriétés du système à l'équilibre.

Jusqu'ici nous en avons vu quatre, dont les différentielles, indiquant l'identité thermodynamique sous formes variées s'écrivent:

Energie interne	$dU = T dS - P dV + Xdx$
Enthalpie	$dH = T dS + V dP + Xdx$
Energie libre	$dF = -S dT - P dV + Xdx$
Enthalpie libre	$dG = -S dT + V dP + Xdx$

Ce sont les équations de Gibbs,
(F est aussi notée A)

qui sont toutes de la forme $dz = Mdx + Ndy$

à chacune est associé un jeu particulier de variables 'naturelles' dont le choix simplifiera les calculs

th. de Schwarz

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Les potentiels thermodynamiques

	$dz = Mdx + Ndy = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$	$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$
$U(V,S)$ $dU = T dS - P dV$	$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad et \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
$H(S,P)$ $dH = T dS + V dP$	$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad et \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
$F(T,V)$ $dF = -S dT - P dV$	$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad et \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
$G(T,P)$ $dG = -S dT + V dP$	$P = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad et \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
		Relations de Maxwell

Ces relations sont importantes chacune est adaptée à un jeu de variables données donc au problème étudié.

Exemple: le ruban de caoutchouc

Un ruban de caoutchouc s'allonge quand on le refroidit à tension constante. Montrer qu'il s'échauffe quand on augmente la tension isentropiquement.

Les paramètres d'état du ruban sont sa longueur l , la force de tension F , la température T et l'entropie S .

La fonction enthalpie libre: $G = U - TS - l.F$ $dG = -l dF - S dT$

On a donc $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F = \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T$ d'après le théorème de Schwarz $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$

L'entropie considérée comme une fonction de F et de T a pour différentielle

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T dF + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_F dT \quad \text{soit encore} \quad dS = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_T dF + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_F dT$$

Pour une transformation isentropique, on a donc $\left(\frac{\partial T}{\partial F}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_F}$

Exemple: le ruban de caoutchouc

La dérivée partielle $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F$ est négative, puisque le fil s'allonge quand on le refroidit à force constante.

On sait que $\delta Q = TdS$, donc

$$\delta Q = T\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T dF + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_F dT$$

Le terme $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_F$ s'identifie à la capacité thermique du fil à tension constante.

On sait qu'elle est positive car il faut fournir de la chaleur pour élever la température du fil à tension constante.

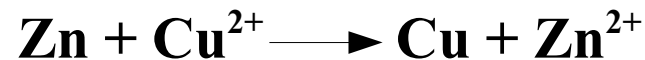
On en conclut que $\left(\frac{\partial T}{\partial F}\right)_S$ est positif, c'est-à-dire que le fil s'échauffe quand on le tend isentropiquement.

Exemple: fonctionnement d'une pile

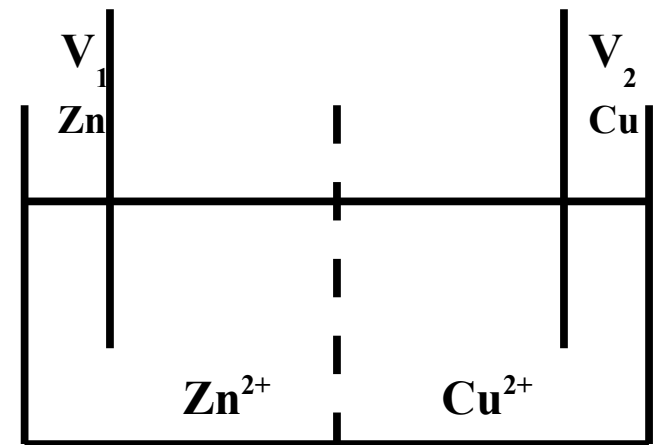
On constitue une pile, à V cst, en associant une électrode de zinc (ions Zn^{2+}) et une électrode de cuivre (ions Cu^{2+}). Pour les concentrations utilisées on trouve à 0°C les valeurs de la force électromotrice $e = 1,0425 \text{ V}$ et de sa dérivée :

$$\frac{\partial e}{\partial T} = -4,52 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$$

On demande de calculer la variation de H et de U de la réaction.



La pile est représentée par un vase dans lequel une paroi poreuse sépare les solutions contenant les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} . Soit V_1 le potentiel de l'électrode de zinc et V_2 celui de l'électrode de cuivre. Lorsque la pile ne débite pas, le cuivre étant le moins électropositif des deux métaux, on a



$$V_2 - V_1 = e$$

Exemple: fonctionnement d'une pile

Les réactions aux électrodes sont



La réaction globale est



Lorsque la pile débite dans les conditions de réversibilité et qu'une mole de zinc réagit avec une mole d'ions cuivriques, une charge $-2\mathcal{F}$ passe du potentiel V_1 au potentiel V_2 . Le travail fourni à la pile est donc : $W = -2\mathcal{F}.e$

La différentielle de l'énergie libre $F(q,T)$ pour une pile fonctionnant à volume constante est

$$\Delta F = e.dq - S dT$$

Pour la réaction étudiée et réalisée à T constante : $\Delta F = e.q$ soit $\Delta F = -2e\mathcal{F}$

Avec $e = 1,0425$ et $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$, il vient $\Delta F = -201,2 \text{ kJ}$.

Exemple: fonctionnement d'une pile

De $dF = e.dq - S.dT$, on déduit $\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_T = -\frac{de}{dT}$ (th. Schwarz)

Les variables étant q et T , on a $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_q dT + \left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_T dq$

Soit, pour une transformation isotherme, $dS = -\frac{de}{dT} dq$

La variation d'entropie pour la réaction étudiée est donc $\Delta S = 2e.\mathcal{F}(de/dT)$
 e et (de/dT) étant pris à la température à laquelle on effectue la réaction, soit ici 0°C .

$F = U - TS$ donne à température constante $dF = dU + TdS$

La variation d'énergie interne ou chaleur de réaction à V cst : $\Delta U = \Delta F + T\Delta S$

soit $\Delta U = -2e.\mathcal{F} + 2e.\mathcal{F}T(\delta e/\delta T)$ et, numériquement, $\Delta U = -226,0 \text{ kJ}$

Le potentiel chimique

Les potentiels thermodynamiques sont très utiles pour calculer le résultat d'équilibre d'une réaction chimique ou bien pour mesurer les propriétés des espèces lors d'une réaction chimique.

Les systèmes ouverts, l'échange de matière, les changements d'états

Les systèmes ouverts

Considérons une cocotte-minute en fonctionnement.

Elle contient de l'eau liquide surmontée de vapeur d'eau. Le système dans son ensemble est hétérogène et présente deux états de la matière distincts. Convenons alors de nous intéresser uniquement à la phase gazeuse : cette dernière est désormais un système ouvert qui peut échanger de la matière avec le liquide.

Aux variables habituelles des identités thermodynamiques il faut rajouter le nombre de moles n ou encore le nombre de molécules N . Quelle est la variable conjuguée associée ?

Le potentiel chimique

L'échange de matière: le milieu environnant

Isolons par la pensée par des parois immatérielles un volume d'air de l'atmosphère environnante. La quantité de matière de ce système n'est pas constante car des particules peuvent entrer et sortir à travers ses parois immatérielles. Comment décrire alors l'équilibre de ce système avec l'atmosphère ?

La transformation de la matière : les réactions chimiques

Considérons une simple réaction chimique $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 1/2 \text{O}_2$.

Au départ, uniquement du dioxyde d'azote, sa dissociation va diminuer le nombre de molécules de NO_2 et faire apparaître de nouvelles molécules de NO et de O_2 . Qu'est ce qui va réguler cet équilibre de destruction/création ?

Le potentiel chimique: définition

μ , variable d'état de nature intensive, appelé potentiel chimique.

Reprenons les différentielles des potentiels thermodynamiques qui s'expriment alors sous la forme

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

dN : nbre de molécules apportées au système

$$dH = T dS + V dP + \mu dN$$

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN$$

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

Le potentiel chimique, variable d'état intensive, ne dépend que d'autres variables d'état intensives, ici P et T . Par ailleurs, G , fonction d'état extensive, dépend d'une seule variable extensive, N . Il résulte alors du théorème d'Euler que

$$G = N.\mu$$

équation absolument fondamentale en thermodynamique chimique : μ n'est rien d'autre que l'enthalpie libre par particule.

On en déduit l'identité de Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

Le potentiel chimique

Le **réservoir de matière** est un dispositif qui n'échange que de la matière et qui conserve un potentiel chimique constant quelle que soit l'importance de cet échange.

Exemple: l'atmosphère joue le rôle de grand réservoir lorsque l'on étudie les gaz atmosphériques dissous dans un solvant à l'air libre.

Attention : physicien (enthalpie libre par particule) où $\mu \sim k_B T$

chimistes (enthalpie libre par mole) où $\mu \sim RT$

Entre les deux définitions, il y a juste le nombre d'Avogadro ($R = N_A k_B$).

Le cas des mélanges

Dans le cas d'un mélange entre différentes espèces, on écrit par analogie

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i & dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \\dF &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i & dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i\end{aligned}$$

(il est utile de savoir retrouver ces équations à partir des équations de chaque potentiel)

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i . μ_i dépend ici non seulement de P et T mais aussi des fractions molaires $\{x_i\}$ du mélange.

On démontre pareillement grâce au théorème d'Euler que

$$G = \sum_i \mu_i N_i$$

μ_i n'est pas le potentiel chimique de l'espèce i pris isolément mais le potentiel chimique de i en présence des autres composants!

Le cas des mélanges

On en déduit l'identité de Gibbs-Duhem pour les mélanges:

$$SdT - VdP + \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

Le théorème d'Euler s'applique à toute variable extensive X sous la forme

$$X = \sum_i N_i \left(\frac{\partial X}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_j \neq N_i}$$

Lorsque X est le volume V de l'ensemble, cette relation s'écrit $V = \sum_i N_i \bar{v}_i$

où $\bar{v}_i$ est le volume partiel de l'espèce i (en présence des autres constituants du mélange). La connaissance des volumes partiels permet de prédire la variation de volume consécutive à un mélange.

Potentiel chimique des gaz parfaits

Quelques résultats bien connus que vous aurez l'occasion d'utiliser dans les exercices.

- Expression du potentiel chimique d'un gaz parfait :

$$\mu^{GP}(T, P) = \mu^0(T) + k_B T \ln(P / P_0)$$

Pour un gaz réel, on conserve la forme de cette équation mais l'on remplace P par la fugacité f .

- Expression du potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits :

$$\mu_i^{GP}(T, P) = \mu_i^0(T) + k_B T \ln(P_i / P_0)$$

où P_i est la pression partielle de l'espèce i , ($P_i = x_i P$ où x_i est la fraction molaire).

- Expression du potentiel chimique dans une solution idéale :

$$\mu_i(T, P, \{x_i\}) = \mu_i(T, P) + k_B T \ln x_i$$

Cette expression est une limite exacte dans le cas où l'espèce i est « infiniment » diluée.

Pour une solution réelle, on remplace x_i par l'activité a_i .

Pour les phases denses: $\mu(T, P) \approx \mu(T)$ avec une bonne approximation.

Le réaction chimique

Considérons une réaction chimique écrite sous la forme symbolique

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

où A_i sont les symboles des espèces chimiques mises en jeu et ν_i sont les coefficients stoechiométriques:

$\nu_i > 0$ si A_i est un produit de la réaction et $\nu_i < 0$ si A_i est un réactif de la réaction.

Initialement, les espèces chimiques sont en certaines proportions dans le mélange.

On laisse ensuite évoluer spontanément ce dernier à T et P constantes. La réaction va détruire des molécules de certaines espèces et en créer d'autres.

La conservation de la matière implique que $\forall i, dN_i / \nu_i = d\xi$, indépendant de i que l'on nomme par définition le degré d'avancement de la réaction.

La variation infinitésimale de l'enthalpie libre s'écrit

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = -A d\xi$$

Où $A = -\sum_i \nu_i \mu_i$ est appelée affinité chimique.

La réaction chimique

Dans cette transformation spontanée isobare isotherme sans apport de travail, l'enthalpie libre doit diminuer :

si $A > 0$, $d\xi > 0$ donc on consomme des réactifs et on obtient plus de produits ;

au contraire, si $A < 0$, $d\xi < 0$ donc on consomme des produits et on obtient plus de réactifs.

L'équilibre n'est obtenu que lorsque $A = 0$, c'est-à-dire $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$

Cette condition très générale est appelée loi d'action de masse. Il faut expliciter les expressions des potentiels chimiques en fonction des fractions molaires ou des concentrations pour obtenir les formes usuelles,

Par exemple que $\frac{[H^+][A^-]}{[AH]} = K_A$ dans le cas d'un équilibre acido-basique.

Le changement de phase

Considérons un corps pur sous 2 phases α et β , à T et P données. Imaginons une transformation infinitésimale qui transfère un nombre dN de molécules de la phase α à la phase β .

Quelle est la variation d'enthalpie libre correspondante?

Pour la phase α : $dG_\alpha = \mu_\alpha(-dN)$ et pour la phase β : $dG_\beta = \mu_\beta(+dN)$

Au total, $dG = (\mu_\beta - \mu_\alpha)dN$

Si l'on abandonne ce système à lui même, son évolution spontanée sera telle que son enthalpie libre doit diminuer (car il s'agit d'une transf. isobare isotherme sans apport de travail).

On prédit donc que si initialement $\mu_\beta > \mu_\alpha$, alors $dN < 0$, la matière passe de la phase β à la phase α . De même, si initialement $\mu_\beta < \mu_\alpha$, alors $dN > 0$, la matière passe de la phase α à la phase β .

À l'équilibre, on a nécessairement $\mu_\beta = \mu_\alpha$

Règle des phases

Reprenons l'exemple de la cocotte minute. Nous avons un corps pur (H_2O) sous deux phases (eau et vapeur). L'expérience montre que T est bien déterminée et égale à 100°C sous 1 atmosphère. Une seule variable est nécessaire pour décrire l'équilibre du système. Sa **variance** ν est égale à 1.

Plus généralement, la règle des phase permet de calculer la variance du système

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

c : constituants indépendants (=1 dans l'exemple de la cocotte, H_2O)

φ : nombres de phases (=2 dans l'exemple de la cocotte, eau et vapeur)

Exercice: mélange de gaz parfaits, potentiel chimique

Soit trois récipients A_1 , A_2 , A_3 contenant respectivement de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène (les gaz sont supposés parfaits), dont les conditions initiales (P , V , T) suivantes :

Gaz	Volume (l)	Pression (atm)	T (K)
N_2	37,4	2	300
O_2	41,6	0,8	400
H_2	16,6	5	250

On met en communication les 3 récipients dont les parois sont parfaitement adiabatiques.

Lorsque l'équilibre est atteint, déterminer :

- 1) la température T du mélange gazeux;
- 2) la pression totale du mélange ainsi que les pressions partielles de chaque constituant ;
- 3) le potentiel chimique μ_i de chaque constituant du mélange. On admettra que $\mu_i = 0$ si $T = 0$ K et que le mélange gazeux est un mélange idéal. On rappelle que $1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ Pa}$ et $R = 8,32 \text{ J/mole.K}$.

Exercice: mélange de gaz parfaits, potentiel chimique

1) la température T du mélange gazeux;

Comme tous les gaz sont supposés parfaits:

le nombre de moles d'azote est

le nombre de moles d'oxygène est

le nombre de moles d'hydrogène est

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{2 \cdot 10^5 \times 37,4 \cdot 10^{-3}}{8,32 \times 300} \approx 3 \text{ moles}$$

$$n_2 = \frac{P_2 V_2}{RT_2} = \frac{0,8 \cdot 10^5 \times 41,6 \cdot 10^{-3}}{8,32 \times 400} \approx 1 \text{ mole}$$

$$n_3 = \frac{P_3 V_3}{RT_3} = \frac{5 \cdot 10^5 \times 16,6 \cdot 10^{-3}}{8,32 \times 250} \approx 4 \text{ moles}$$

Or, le mélange de gaz s'effectue sans échange de travail ni de chaleur avec le milieu extérieur: donc l'énergie interne n'a pas varié. La conservation de l'énergie interne du système gazeux s'écrit (les capacités calorifiques molaires étant indépendantes de T)

$$(n_1 + n_2 + n_3) c_v T = n_1 c_{v1} T_1 + n_2 c_{v2} T_2 + n_3 c_{v3} T_3$$

Comme tous les gaz sont diatomiques, ils ont même capacité calorifique molaire :

$$c_{v1} = c_{v2} = c_{v3} = c_v = 5/2R$$

On en déduit la température d'équilibre du mélange :

$$T = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2 + n_3 T_3}{n_1 + n_2 + n_3}$$

A.N. : $T = 287,5 \text{ K}$

Exercice: mélange de gaz parfaits, potentiel chimique

2) la pression totale du mélange ainsi que les pressions partielles de chaque constituant

Le mélange gazeux, à la température T comprendra $n = n_1 + n_2 + n_3 = 8$ moles, contenues dans le volume $V = V_1 + V_2 + V_3 = 95,6 \text{ l}$. La pression totale du mélange est donc

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{8.8,32.287,5}{95,6.10^{-3}} = 2.10^5 \text{ Pa} = 2 \text{ atm}$$

D'après la loi de Dalton, la pression partielle du i ème constituant (pression du constituant s'il occupait seul tout le volume du mélange) est $p_i = x_i p$, où p est la pression totale du mélange et x_i est la concentration molaire du i ème constituant (ou fraction molaire) :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Les pressions partielles sont donc, pour chaque constituant :

- azote : $P_{N_2} = (3 / 8) \times 2 = 0,75 \text{ atm}$

- oxygène: $P_{O_2} = (1 / 8) \times 2 = 0,25 \text{ atm}$

- hydrogène: $P_{H_2} = (4 / 8) \times 2 = 1 \text{ atm}$

Exercice: mélange de gaz parfaits, potentiel chimique

3) le potentiel chimique μ_i de chaque constituant du mélange. On admettra que $\mu_i = 0$ si $T = 0$ K et que le mélange gazeux est un mélange idéal. $1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ Pa}$ et $R = 8,32 \text{ J/mole.K}$.

Le potentiel chimique μ_i du $i^{\text{ème}}$ constituant, formé de n_i moles, est par définition: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)$

Or, pour une mole de gaz parfait, l'enthalpie libre est: $G = H - TS$

avec $H = \int c_p dT + H_0$ et $S = \int \frac{c_p}{T} dT - R \ln P + S_0$

donc $G = \int c_p dT - T \int \frac{c_p}{T} dT + RT \ln P - TS_0 + H_0$ $G = RT \ln P + f(T)$

où $f(T)$ est une fonction de la température seule.

L'enthalpie libre du système gazeux est donc $G = \sum n_i [RT \ln P_i + f(T)]$

et le potentiel chimique du $i^{\text{ème}}$ constituant sera donc $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = RT \ln P_i + \mu_i^0 = RT \ln P_i$

car d'après les hypothèses, la constante est nulle, donc les potentiels chimiques seront, dans ces conditions :

- pour l'azote : $\mu_{N_2} = 8,32 \times 287,5 \times \ln(0,75 \cdot 10^5) = 2,69 \cdot 10^4 \text{ J}$

- pour l'oxygène : $\mu_{O_2} = 8,32 \times 287,5 \times \ln(0,25 \cdot 10^5) = 2,42 \cdot 10^4 \text{ J}$

- pour l'hydrogène : $\mu_{H_2} = 8,32 \times 287,5 \times \ln(1 \cdot 10^5) = 2,75 \cdot 10^4 \text{ J}$

Exercice: Variation des fonctions H , G et S au cours d'un mélange de gaz parfaits

Un récipient est séparé en trois compartiments (grâce à deux cloisons diathermes) qui contiennent respectivement, à la même pression P et à la même température T , n_1 moles du gaz A_1 , n_2 moles du gaz A_2 et n_3 moles du gaz A_3 .

Déterminer, lorsque l'on retire les deux cloisons :

- 1) les variations d'énergie interne ΔU et d'enthalpie ΔH du système,
- 2) la variation d'enthalpie libre ΔG du système,
- 3) et la variation d'entropie ΔS du système, produites lors du mélange des trois gaz supposés parfaits.

A.N. : $R = 8,32 \text{ J/K}$; $T = 273 \text{ K}$; $n_1 = 1$; $n_2 = 2$; $n_3 = 1$.

Exercice: Variation des fonctions H , G et S au cours d'un mélange de gaz parfaits

1) les variations d'énergie interne ΔU et d'enthalpie ΔH du système

Le mélange de gaz s'effectue de façon irréversible à P et à T constantes. Lorsqu'on retire les cloisons, l'énergie interne U du système gazeux parfait ne varie pas ($T = \text{cste}$): le travail et la chaleur échangée sont nuls ($w = -Q = 0$):

$$\Delta U = 0$$

De plus, le produit PV ne varie pas au cours du mélange des gaz, donc

$$H = U + PV = \text{cste} \quad , \quad \text{soit} \quad \Delta H = 0$$

Exercice: Variation des fonctions H, G et S au cours d'un mélange de gaz parfaits

2) la variation d'enthalpie libre ΔG du système,

Le potentiel chimique du $i^{\text{ème}}$ constituant du mélange gazeux est $\mu_i = RT \ln P_i + \mu_i^0(T)$

Où $\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique standard (sous 1 atm) du $i^{\text{ème}}$ constituant et $P_i = x_i P$ est sa pression partielle proportionnelle à sa fraction molaire x_i .

L'enthalpie libre du mélange idéal est donc: $G_m = \sum n_i \mu_i = \sum n_i [\mu_i^0(T) + RT \ln P] + RT \sum n_i \ln x_i$
alors qu'avant le mélange, l'enthalpie libre du système était: $G = \sum n_i \mu_i = \sum n_i [\mu_i^0(T) + RT \ln P]$

Le mélange s'accompagne donc de la variation d'enthalpie libre: $\Delta G = G_m - G = RT \sum n_i \ln x_i$

Dans le cas présent, on a : $\Delta G = RT \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{\sum n} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{\sum n} \right) + n_3 \ln \left(\frac{n_3}{\sum n} \right) \right]$

$$\Delta G = -RT \ln \frac{(n_1 + n_2 + n_3)^{n_1 + n_2 + n_3}}{(n_1)^{n_1} (n_2)^{n_2} (n_3)^{n_3}}$$

$$\Delta G = -3RT \ln 4 = -9,45 \text{ kJ}$$

Exercice: Variation des fonctions H, G et S au cours d'un mélange de gaz parfaits

3) et la variation d'entropie ΔS du système, produites lors du mélange des trois gaz supposés parfaits.

A température constante, la différentielle de l'enthalpie libre est

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS$$

Le mélange s'effectue de façon isenthalpique ($dH = 0$) donc s'accompagne d'une variation d'entropie

$$dS = \frac{dG}{T} \qquad \Delta S = -\frac{\Delta G}{T} = R \ln \frac{(n_1 + n_2 + n_3)^{n_1 + n_2 + n_3}}{(n_1)^{n_1} (n_2)^{n_2} (n_3)^{n_3}}$$

$$\text{A.N. : } \Delta S = + 34,6 \text{ JK}^{-1}$$

Cette augmentation d'entropie correspond à une augmentation du désordre moléculaire.

Les gaz réels

Dans le modèle du gaz parfait, les molécules n'exercent aucune force les unes sur les autres.

Le comportement d'un gaz réel s'éloigne du gaz parfait lorsqu'on augmente la pression. A $V = \text{cte}$ la densité de molécules augmente pour un volume donné, donc leur interaction croît (moment dipolaire, force de Van der Waals-London).

C'est l'interaction entre ces molécules qui cause la liquéfaction d'un corps pur à basse température et fortes pressions.

Dans la limite des P petites et T hautes : gaz parfait

Equation de Van der Waals pour n moles:
$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

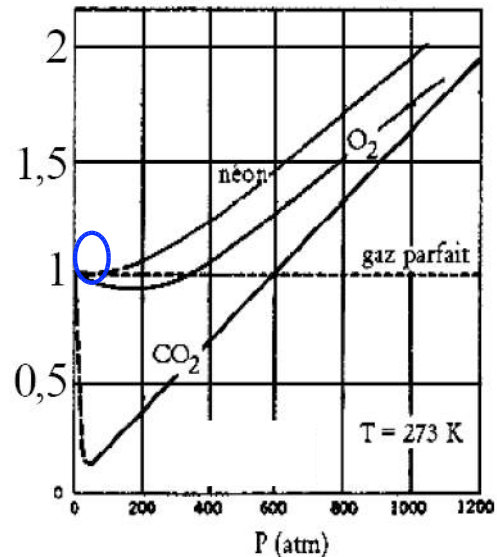
$n^2 a/V$: variation de pression interne dû au fait que les molécules proches des parois ne subissent pas les mêmes forces.

b = covolume : dû au fait que les molécules ne sont pas ponctuelles (ne dispose pas de V pour se déplacer). Proportionnel au volume propre des molécules (souvent $b \ll V$).

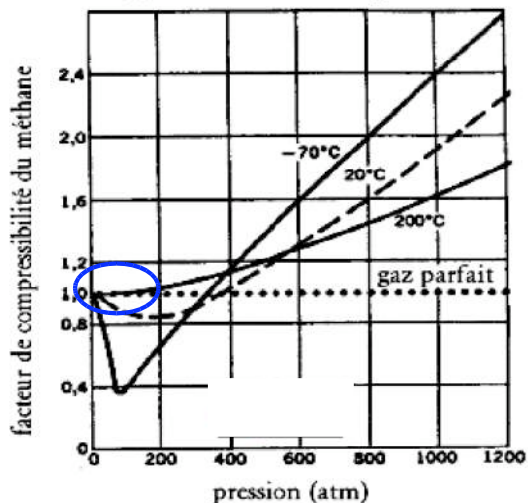
Les gaz réels : coefficient de compressibilité

$$PV = Z n R T$$

$Z(P)$ pour différents gaz



$Z(P)$ à différentes températures



Z « coefficient de compressibilité du gaz »

$Z = 1$ gaz parfait

• Domaines d'application de l'équation des gaz parfaits :

- À pression faible
- Lorsque T est élevée, à des pressions plus élevées

• Variation de la compressibilité

gaz parfaits , à $P_0 : V_0$, compression à $10P_0 : V_0/10$

gaz réel , à $P_0 : V_0 (Z=1)$, compression à $10P_0 : V_0/2 (Z=5)$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{pente de } Z > 0 \Rightarrow \text{moins compressible qu'un gaz parfait} \\ \text{pente de } Z < 0 \Rightarrow \text{plus compressible qu'un gaz parfait} \\ \text{pente de } Z = 0 \Rightarrow \text{aussi compressible qu'un gaz parfait} \end{array} \right.$

• à P élevée ou à T faible, pente de Z de +en+ élevée,
le gaz devient de moins en moins compressible, il va se liquéfier



Changement de phase

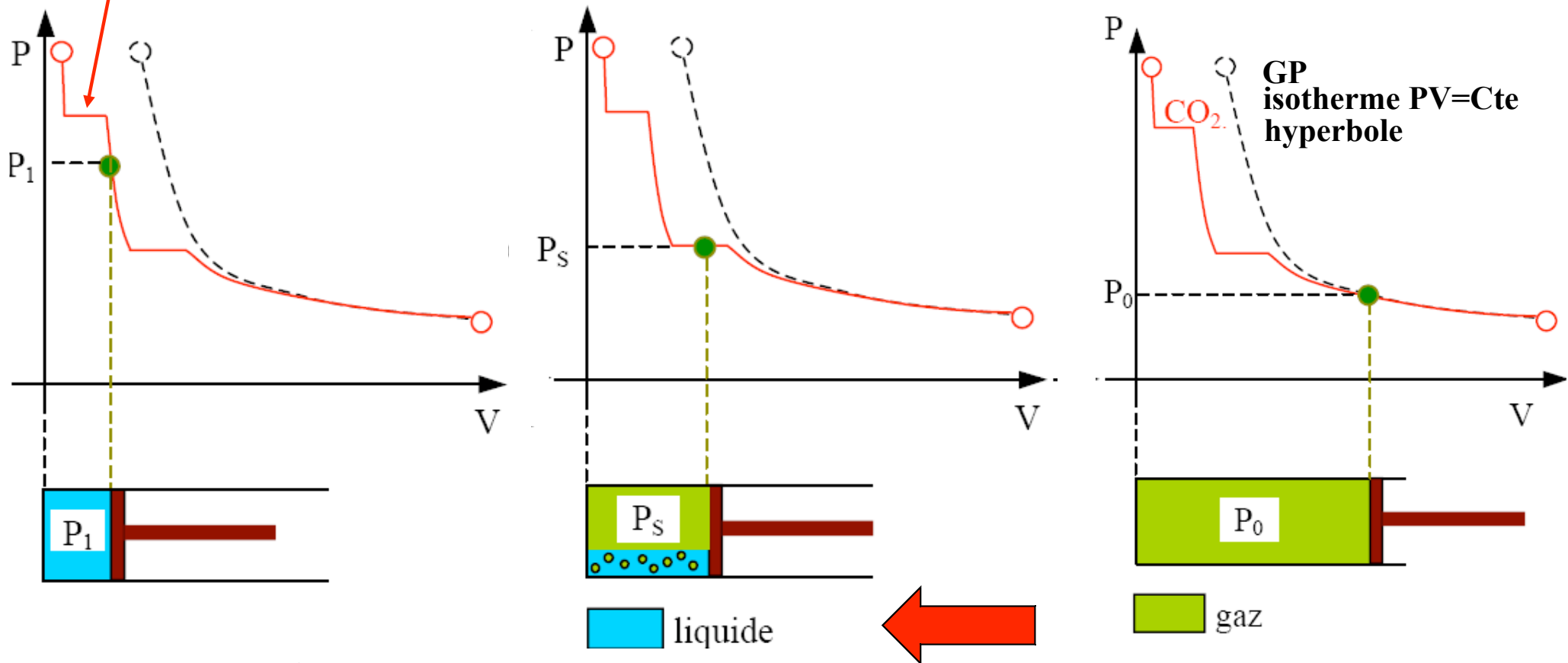
- Liquéfaction en comprimant un gaz (utilisé dans les frigo)
- Liquéfaction en refroidissant un gaz (phénomène de brouillard)

Changement de phase: liquéfaction + solidification

Compression isotherme à 20°C du CO₂

2^{ème} palier ?

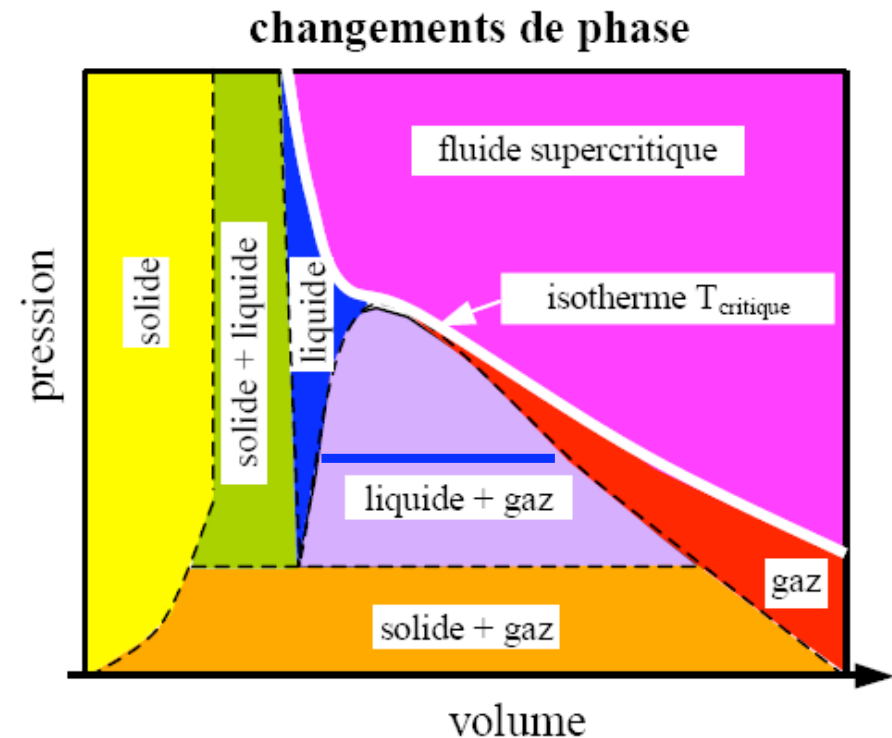
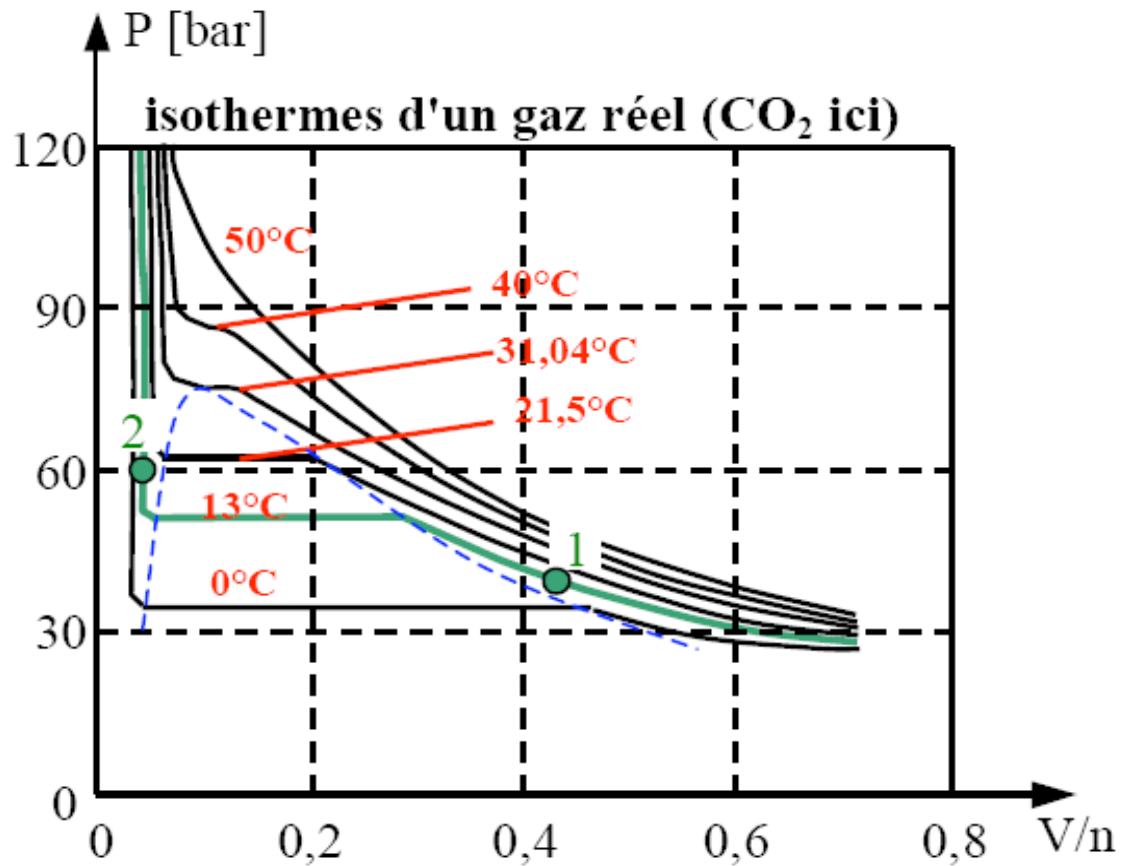
Nouvel état du CO₂ : solide



La compression ne modifie plus la pression du gaz mais modifie son état (de gaz à liquide)

La compression modifie la pression du liquide sans variation notable de volume (liquide presque incompressible)

Changement de phase



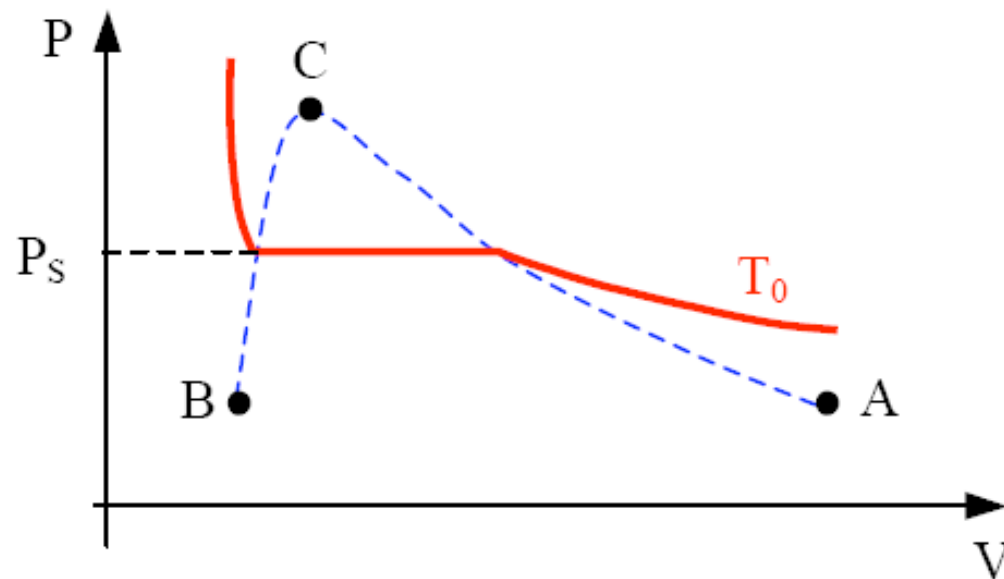
à 13 °C sous 40 bars le CO₂ est gazeux (point 1)

à 13 °C sous 60 bars le CO₂ est liquide (point 2)

« Courbe de saturation » : courbe bleue en pointillée

A « l'intérieur » de cette courbe on a présence simultanée de gaz et de liquide.

Changement de phase: définition et vocabulaire



courbe AC $\triangleq$ courbe de *rosée*

courbe CB $\triangleq$ courbe d'*ébullition*

courbe AC + CB $\triangleq$ courbe de *saturation*

Point C $\triangleq$ point *critique*, température T_{critique}

P_s $\triangleq$ *pression de vapeur saturante* à T_0

T_0 $\triangleq$ *température de liquéfaction* sous la pression P_s