

# Leçon 1 – Rappels et pré-requis : LA PHASE

## Définitions

**Phase** : Région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues de l'espace. Dans une **phase uniforme**, les grandeurs intensives ont des valeurs indépendantes du point considéré. Un système homogène est constitué d'une phase uniforme. Un système hétérogène comporte plusieurs phases.

**Solution** : phase avec solvant + soluté

**Mélange** : phase avec plus d'une substance

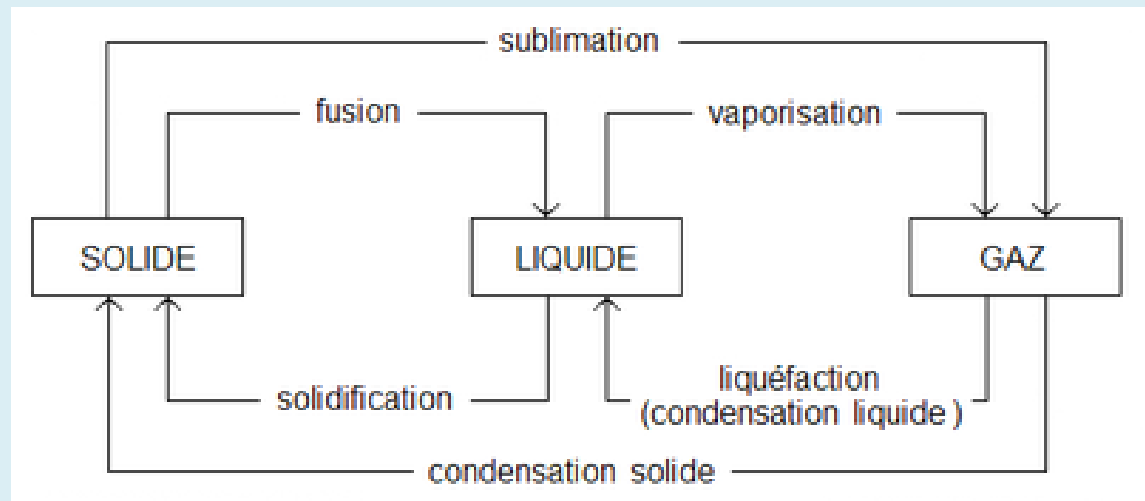
## Quelques principes

Un mélange de gaz donne une seule phase gazeuse.

Deux liquides miscibles constituent une seule phase, deux liquides non miscibles 2 phases.

Pour un solide, on aura généralement autant de phases que d'espèces solides, sauf dans le cas d'une solution solide - qui ne constitue qu'une seule phase.

## Transitions de phase



# Leçon 1 – Rappels et pré-requis : LES PRINCIPES (système thermomécanique)

## Le premier principe

introduit le principe de conservation de l'énergie  $U$  (isolé/fermée) = cste

Le système pouvant être décrit au travers de son état, par des grandeurs ou variables d'état ( $T$ , concentration,  $P$ ,  $V$ ...), on s'intéresse aux lois mathématiques qui régissent ces variables:

1) Toute fonction d'état respecte l'écriture de sa différentielle

$$dX = \sum_i (\partial X / \partial z_i) \cdot dz_i \quad z_i \text{ paramètres d'état du système}$$

2) Grandeur extensive = croît proportionnellement à la quantité de matière donc  $E(T, P, \lambda \cdot ni) = \lambda E(T, P, ni)$  vérifiant toujours

$$E(T, P, ni) = \sum_i [ni \cdot (\partial E / \partial ni)_{T, P, nj}] \quad \text{Identité d'Euler (voir l'explication dans le paragraphe grandeur molaire partielle)}$$

Il en découle également la définition d'une fonction d'état enthalpie définie comme la chaleur échangée par un système à pression constante. Utile en chimie!  $H = U + PV$  Une valeur positive indique que le système absorbe de l'énergie (endothermique) et inversement pour une transformation exothermique.

## Les concepts du second principe

appréciation de la spontanéité des changements physiques et chimiques

1) L'enthalpie libre d'un système (fonction d'état) permet d'étudier des changements se passant à pression constante, et donc très utilisée en chimie. Elle est définie comme une combinaison de variables d'état

$$G = H - TS$$

Le critère  $dG \leq 0$  caractérise des transformations chimiques spontanées à  $P$  et  $T$  constantes.

La dépendance en température de  $G$  est décrite par la relation de Gibbs-Helmoltz

$$(\partial(G/T) / \partial T)_p = -H/T^2 \quad \text{soit} \quad (\partial(\Delta G/T) / \partial T)_p = -\Delta H/T^2$$

La dépendance en pression de  $G$  est décrite par

$$dG = V dP$$

2) L'entropie (fonction d'état) : les transformations spontanées sont toujours accompagnées d'un transfert d'énergie lié à l'ordre du milieu  $\Delta S_{\text{trs}}$ .

L'inégalité de Clausius indique que pour une transformation réversible

$$\Delta S_{\text{trs}} = \Delta H_{\text{trs}} / T$$

Si le changement de phase est endothermique (ex fusion, vaporisation), le changement d'entropie est positif, et inversement.

# Leçon 1 – Rappels et pré-requis : L'IDEALITE

## Grandeur molaire et grandeur molaire partielle

La **grandeur molaire**  $Em_i$  d'un composé  $i$  pur est la quantité de grandeur extensive  $E$  détenue dans une mole de  $i$ . Mathématiquement, c'est le rapport de la grandeur extensive  $E$  du système sur la quantité de matière de  $i$  dans le système.

$$Em_i = E/n$$

La **grandeur molaire partielle**  $E_i$  s'exprime aussi pour le constituant  $i$ , mais pas forcément à l'état pur. Cette grandeur molaire partielle est relative à la grandeur extensive  $E$  du système. C'est la quantité de  $E$  amenée au système par chacune des moles de  $i$ . Mathématiquement on l'exprime comme la variation de  $E$  que l'on peut mesurer dans le système à chaque mole de  $i$  que l'on ajoute, lorsque  $T, P$  et les autres quantités de matière restent constantes et que la composition moyenne du système varie peu.

$$E_i = (\partial E / \partial n_i)_{T, P, n_j}$$

Lorsque le système est pur, la quantité de  $E$  amenée au système par mole de  $i$  est  $Em_i$  : la grandeur molaire est donc un cas particulier de la grandeur molaire partielle, correspondant à  $i$  pur.

$$E_i = (\partial E / \partial n_i)_{T, P} = Em_i \text{ lorsque } i \text{ seul}$$

## Grandeur molaire partielle et idéalité

Un système idéal est un système où les différents constituants s'ignorent. Ils se comportent comme s'ils étaient seuls. La grandeur molaire partielle de  $i$  dans le mélange est alors égale à la grandeur molaire de  $i$  pur.

## Loi d'Euler

Dans tout système (idéal ou non idéal) chaque mole de  $i$  apporte une contribution à  $E$  qui dépend du système considéré (mélange de composés qui s'y trouve etc). Chacun des composés  $i$  apporte  $n_i$  fois sa grandeur molaire partielle. La valeur de  $E$  est la somme de ces contributions.

$$E(\text{mélange}) = \sum n_i \cdot (\partial E / \partial n_i)_{T, P, n_j}$$

Dans un système idéal chaque mole de  $i$  apporte une contribution à  $X$  identique à celle qu'elle apporterait si elle était seule : chaque composé  $i$  apporte  $n_i$  fois sa grandeur molaire, on est dans un cas particulier de la loi d'Euler

$$E(\text{mélange}) = \sum n_i \cdot Em_i$$

## Système idéal gazeux

Un **gaz parfait** est un milieu idéal vérifiant la loi  $PV=nRT$ .

**Par définition**, la pression de chaque gaz est égale à la pression qu'il aurait s'il était seul

$$P_i = n_i RT / V$$

Dans un **mélange** (forcément **idéal**) de gaz parfaits, la pression totale vaut car les différents constituants d'ignorent

$$P_{\text{tot}} = \sum P_i$$

# Leçon 1 – Rappels et pré-requis : LE POTENTIEL CHIMIQUE

## Le potentiel chimique

1) Le potentiel chimique d'un constituant dans une phase est l'enthalpie libre molaire partielle portée par ce constituant  $\mu_i = (dG/dn_i)_{T,P,n}$

$\mu$  vérifie la loi d'Euler appliquée à G

$$G(T,P,n_i) = \sum_i n_i \mu_i$$

$\mu$  vérifie la loi d'écriture des différentielles exactes qui devient à T,P constants ce qui implique que

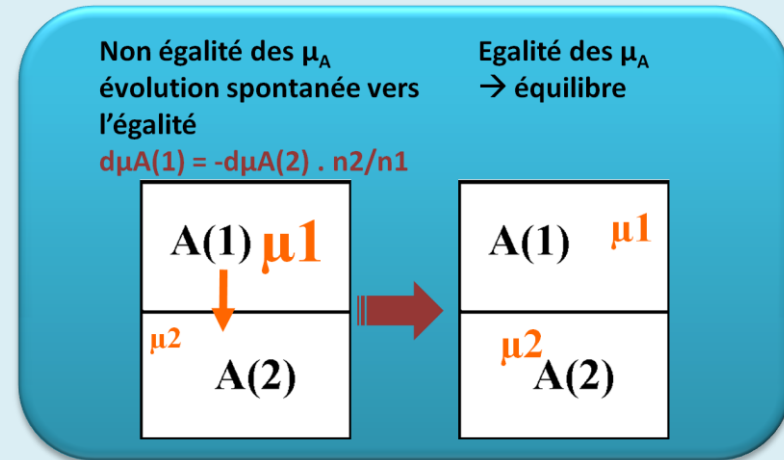
$$dG = \sum (\partial G / \partial z_i)_j \cdot dz_i \quad (\text{avec } z_i = T,P,n_i)$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

Loi de Gibbs-Duheim

Cette loi dit que le potentiel chimique d'un composé dans un mélange ne peut pas changer indépendamment des autres potentiels chimiques. Lorsque plusieurs phases peuvent coexister, chaque constituant va se transférer de la phase dans laquelle son potentiel chimique est le plus élevé vers la phase dans laquelle son potentiel chimique est le plus faible, jusqu'à ce que **ces potentiels chimiques s'égalisent (équilibre)**. **C'est très important pour ce module de changements de phase!**



2) La dépendance en pression du potentiel chimique est donnée par

$$(d\mu_i/dP)_{T,n} = V_{mi}$$

Variation forte pour un gaz, faible pour une phase condensée.

La dépendance en température du potentiel chimique est donnée par

$$(d\mu_i/dT)_{P,n} = -S_{mi}$$

Variation forte pour toutes les phases.

3)  $\mu_i$  dans un mélange dépend de la composition, de la pression et de la température. Son écriture découle des équations précédentes.

pour un gaz parfait  $\mu_{i(T,P,x_i)} = \mu_i^\circ(T)_{GPPur} + RT \ln P_i/P^\circ$

pour un gaz réel  $\mu_{i(T,P,x_i)} = \mu_i^\circ(T)_{GPPur} + RT \ln a_i$

en phase condensée  $\mu_{i(T,P,x_i)} \# \mu_i^\circ(T)_{CDpur} + RT \ln a_i$

en solution  $\mu_{i(T,P,x_i)} \# \mu_i^{\infty}(T)_{SOL} + RT \ln a_i$

$a_i$  vaut  $\phi_i P_i/P^\circ$

$a_i$  vaut  $\gamma_i x_i/P^\circ$

$a_i$  vaut  $\gamma_i x_i/C^\circ$

# Leçon 1 – Rappels et pré-requis : LA VARIANCE

## Concept de variance

Les potentiels chimiques imposent, à l'équilibre, des **relations** entre les paramètres intensifs qui sont  $T$ ,  $P$ , et les  $N\varphi$  ( $N$  nombre de constituants chimiques,  $\varphi$  nombre de phases) paramètres de composition représentés par les fractions molaires  $c\psi_i$ . Ces  $N\varphi + 2$  paramètres intensifs ne sont pas indépendants et ne peuvent pas tous varier sans modifier d'autres paramètres. Le nombre de paramètres intensifs effectivement indépendants porte le nom de variance, nous le noterons  $v$ .

## Mise en équation de la variance

On procède à un **décompte**, en retirant aux  $N\varphi + 2$  <sup>(1)</sup> paramètres intensifs le nombre de relations entre eux. Donc:

pour chaque phase, la relation  $\sum_{i=1, N} \chi_i^\psi = 1$ ; on dispose ainsi de  $\varphi$  relations indépendantes <sup>(2)</sup>

pour chaque couple de phases, la relation  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$  exprimant l'équilibre de  $i$  entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ , soit  $N^*(\varphi - 1)$  relations indépendantes <sup>(3)</sup>

pour chaque réaction chimique  $r$ , la relation  $A_r = 0$  (Affinité); on dispose ainsi de  $r$  relations indépendantes <sup>(4)</sup>

enfin, toutes les  $k$  relations supplémentaires imposées par exemple par la stoechiométrie spécifique des conditions initiales <sup>(5)</sup>.

Finalement

$$v = (1) - (2) - (3) - (4) - (5) = N - r + 2 - \varphi - k$$

Avec  $c = N - r = \mathbf{nb\ composants}$  = nb constituants chimiquement indépendants

$$v = c + 2 - \varphi - k$$

Cette relation est connue sous le nom de **règle des phases de Gibbs**.

En conséquence, dans un système physico-chimique bien décrit, de variance  $v$ , l'opérateur peut fixer tout au plus  $v$  paramètres intensifs de composition sans empêcher la réalisation des conditions d'équilibre. Sinon on rendra forcément impossible au moins une des conditions d'équilibre (physique ou chimique), et un de ces équilibres sera rompu.

# Leçon 2 – Diagrammes des corps purs – Les gaz

## Comportement des gaz parfaits

Robert Boyle (1661) a montré

Le scientifique français Jacques Charles a montré

(° indique une loi limite, valable à faible P)

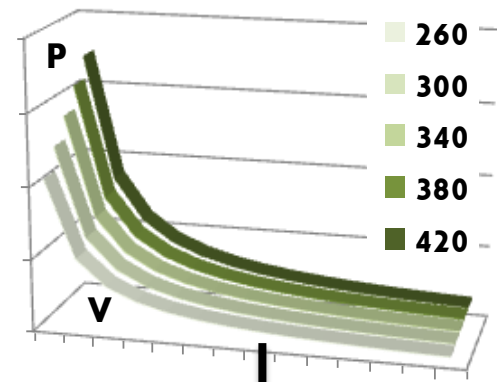
Que peut-on en déduire pour les gaz parfaits ?

$$PV = \text{cste} \quad ^\circ$$

$$V = \text{cste} * (T + 273) \quad ^\circ$$

$$P = \text{cste} * (T + 273) \quad ^\circ$$

$$\rightarrow PV = nRT \quad ^\circ$$

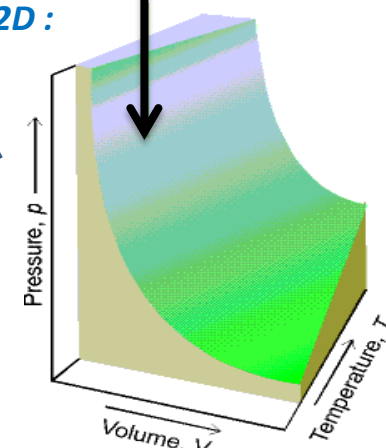


Les courbes  $P=f(V)$  sont des hyperboles. On en a une pour chaque température.

Si on les trace toutes  $\rightarrow$  surface. Les états possibles d'un gaz parfait à différentes températures

sont données par cette surface colorée. On peut faire des coupes « isoX » dans ces diagrammes 2D :

isotherme, isobare, isochore.



## Comportement des gaz réels

Les gaz réels montrent des écarts à la loi des gaz parfaits car les molécules interagissent. Les interactions moléculaires sont des forces d'attraction ou de répulsion qui favorisent la compression ou l'expansion. Ceci est surtout observé à fortes pressions ou basses températures, spécialement quand un gaz est sur le point de condenser en un liquide.

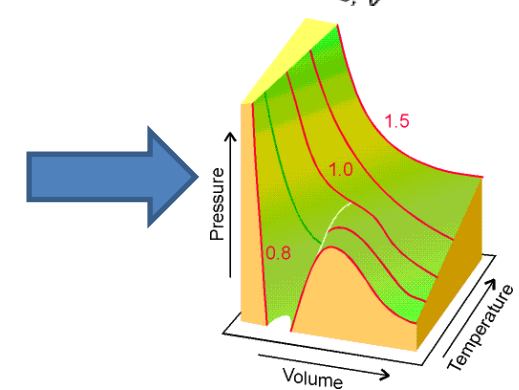
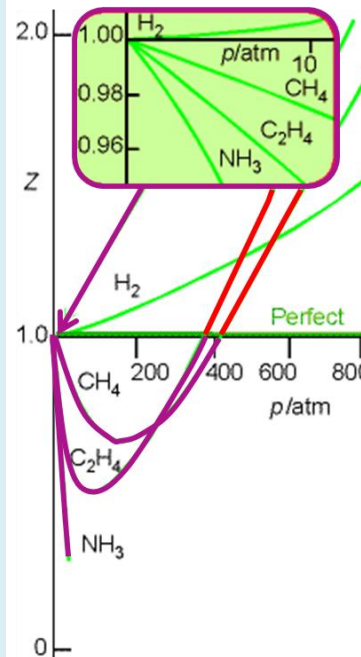
Ceci a un effet sur le facteur de compressibilité  $Z = PV/RT$ . Un gaz qui possède un  $Z > 1$  prend plus de volume qu'un gaz parfait dans les mêmes quantités, P, T et inversement

Les forces de **répulsion** sont importantes uniquement quand les molécules **sont presque en contact**. A forte pression, un gaz réel est moins compressible qu'un gaz parfait.

Les forces d'**attraction** sont efficaces à **plus longue distance** (qqes diamètres molec). Pour des pressions modérées, un gaz réel est plus compressible qu'un gaz parfait.

Pour des pressions qui tendent vers 0, on revient vers  $z=1$ .

Z varie avec P, donc, mais aussi selon le composé, et selon la température à laquelle on regarde sa compressibilité.



On va donc modifier la loi des gaz parfaits pour représenter les gaz réels et la déformation de la surface qui en découle.

# Leçon 2 – Diagrammes des corps purs – Les gaz réels

## Construction

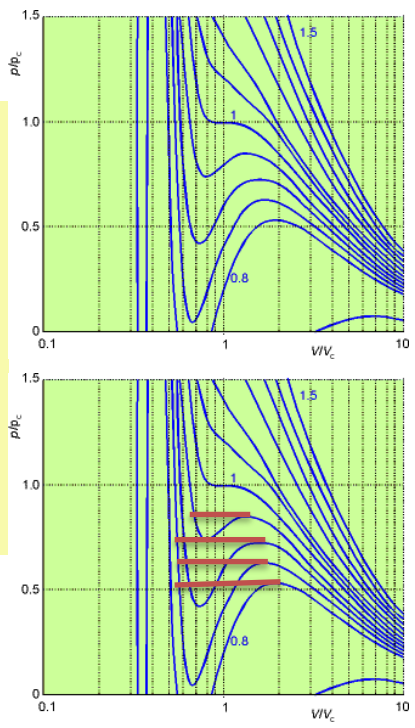
Pour remédier mathématiquement à ce problème physique, van der Waals propose l'équation suivante

$$P = nRT/(V-nb) - a(n/V)^2$$

$V$  devient  $V-nb$  en considérant le volume non occupé par les molécules pour prendre en compte les **répulsions**. La pression est réduite par les **forces attractives**, proportionnelles à la concentration  $n/V$ , via un coefficient  $a$  pour chaque gaz. Les coefficients  $a$  et  $b$  sont empiriques et fonctions du composé.

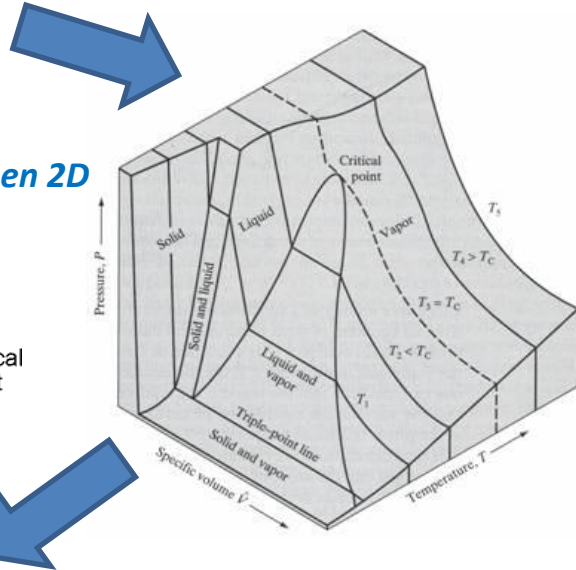
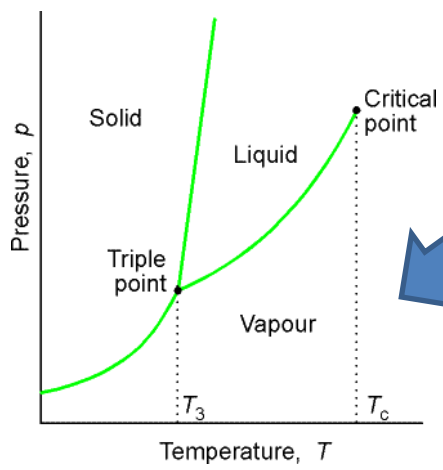
A part les oscillations sous  $T_c$ , les courbes ressemblent bien aux observations. En effet les oscillations provoquées par l'équation ne sont pas physiquement pertinentes ( $dV/dP$  doit être négatif - critère d'équilibre, et un même couple  $P,T$  ne peut pas correspondre à plusieurs volumes sauf si plusieurs phases en équilibre).

On remplace les oscillations par des horizontales pour accord avec l'expérience.



On obtient une surface déformée. C'est un nouveau graphique  $P, V, T$  qui résume les observations expérimentales

On en extrait des projections en 2D



La projection  $P=f(T)$  est celle que nous étudierons

## Calcul de la variance dans les différents domaines

$$v = C - \phi + 2 = 3 - \phi$$

Lorsqu'une seule phase est présente  $v=2$ .  $T$  et  $P$  peuvent être fixées indépendamment sans changer l'état du système  $\rightarrow$  surface sur le diagramme  $P, T$ . Le système est bivariant.

Lorsque deux phases sont en équilibre,  $v = 1 \rightarrow$  la pression ne peut pas varier librement si le température est fixée et inversement. En effet, à une température donnée, un constituant a une pression de vapeur saturante particulière. L'équilibre entre deux phases est représenté par une ligne sur le diagramme. Le système est monovariant.

Lorsque 3 phases sont à l'équilibre,  $v = 0$  et le système est invariant.

On ne peut pas avoir 4 phases en équilibre car la variance serait négative, ce qui n'est pas possible.

# Leçon 2 – Diagrammes des corps purs – Equations thermodynamiques

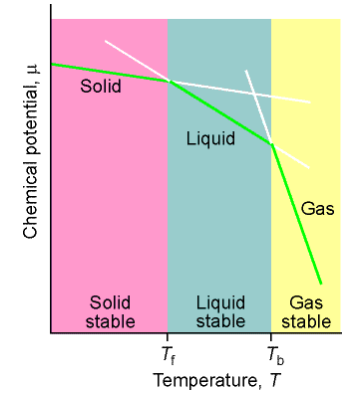
## Lien avec le potentiel chimique

Le critère d'équilibre thermodynamique découle de la seconde loi de la thermodynamique : « A l'équilibre, le potentiel chimique d'une substance est le même en tout point du système, quel que soit le nombre de phases ».

### Dépendance en température

$$(d\mu/dT)_p = -S$$

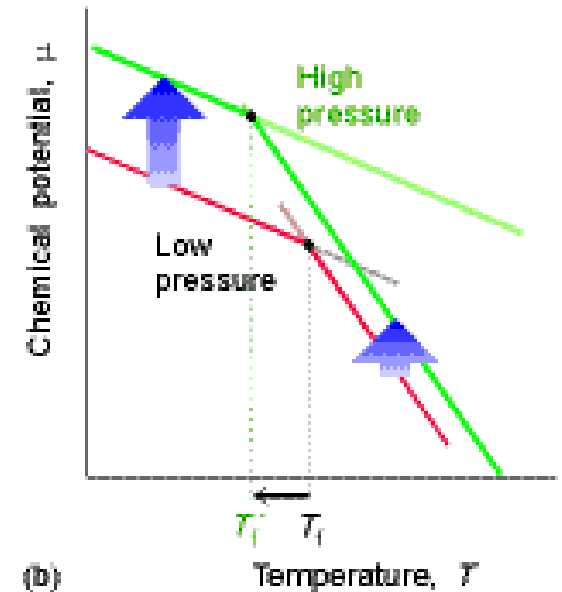
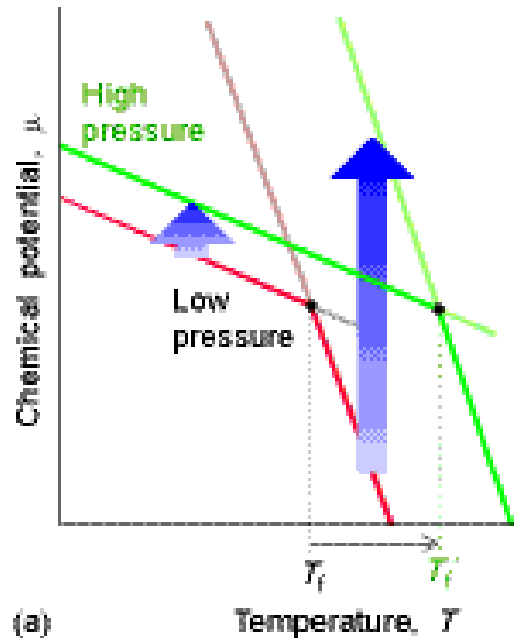
Puisque par convention  $S_m > 0$ , le potentiel chimique d'une substance décroît donc toujours avec la température. Puisque  $S_m(g) > S_m(l)$  et  $S_m(l)$  presque toujours  $> S_m(s)$ , la pente de  $(d\mu/dT)_p$  est aussi plus forte pour un gaz que pour un liquide, et presque toujours plus forte pour un liquide que pour un solide. Le potentiel d'un liquide devient donc inférieur à celui d'un solide quand  $T$  augmente, le liquide devient la phase stable, le solide fond etc.



### Dépendance en pression :

$$(d\mu/dP)_T = V_m$$

Puisque  $V_m(g) > V_m(l)$  et  $V_m(l)$  presque tjs  $> V_m(s)$ , l'équation prédit qu'une augmentation de pression augmente le potentiel chimique, et plus pour le liquide que pour le solide. On voit donc sur la figure qu'une augmentation de pression augmente (la plupart du temps) légèrement la température de fusion.





# Leçon 2 – Diagrammes des corps purs – Equations thermodynamiques

## Equation des courbes

Equation des courbes de changement de phase

Pour calculer les pentes des courbes de changement de phase, il faut **mettre en équation  $dP/dT$**

On est à l'équilibre en un point a, on va vers l'équilibre en un point b. Cela est associé à un changement infinitésimal de P et T, de façon à ce que les phases restent en équilibre. Les potentiels chimiques restent donc égaux entre eux (eq), leurs changements sont donc égaux.

$$d\mu_a = d\mu_b$$

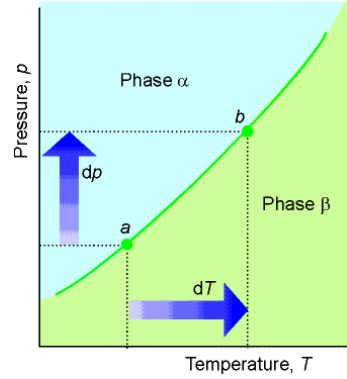
soit, puisque  $d\mu = -Sm dT + Vm dP$  :

$$-Sm_a dT + Vm_a dP = -Sm_b dT + Vm_b dP$$

$$dP/dT = (\Delta S_{trs})/(\Delta V_{trs})$$

**Equation générale de Clapeyron**

(entropies et volumes de transition)



### Fusion

A la frontière S/L la fusion est accompagnée par  $\Delta H_{fus}$  à la température T.

On a

$$(\Delta S_{trs}) = (\Delta H_{fus})/T$$

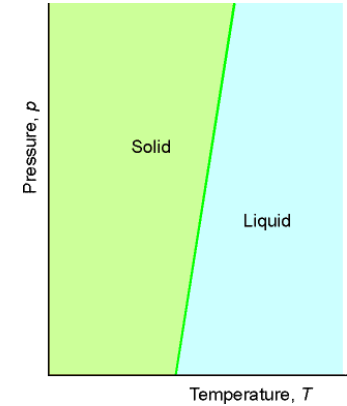
et l'équation de Clapeyron devient

$$dP/dT = (\Delta H_{fus})/(T\Delta V_{fus})$$

terme habituellement  $\gg 0$  car  $\Delta H_{fus} > 0$ , et car  $\Delta V_{fus} > 0$  et petit

$$P \approx P^* + (T-T^*) \Delta H_{fus} / T^* \Delta V_{fus}$$

La courbe est une droite.



### Vaporisation

$$dP/dT = (\Delta H_{vap})/(T\Delta V_{vap})$$

habituellement  $> 0$  et petit car  $\Delta H_{vap} > 0$ ,  $\Delta V_{vap} \gg 0$

La température d'ébullition est plus sensible à la pression que la température de solidification. On peut réarranger cette équation en

$$dP/dT \approx (\Delta H_{vap})/(T Vm_g) = (\Delta H_{vap})/(T RT/P)$$

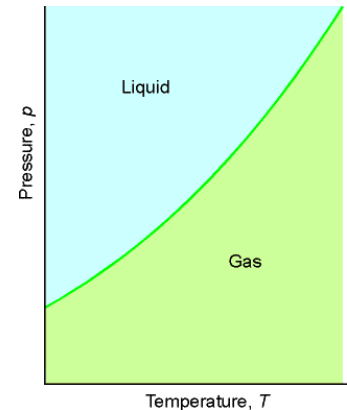
Pour un gaz parfait, soit

$$d \ln P / dT = (\Delta H_{vap}) / RT^2$$

Equation de Clausius-Clapeyron

$$P = P^* e^{-[(\Delta H_{vap})/R * (1/T - 1/T^*)]}$$

Cette courbe s'arrête au point critique



### Sublimation

Pour S/V même équation que L/V mais pente plus grande pour une T similaire car  $\Delta H_{sub} > \Delta H_{vap}$

# Leçon 3 – Thermodynamique des mélanges (1/6)

## Concept

Les diagrammes de phase des mélanges binaires sont une représentation des **états d'un mélange** en fonction des paramètres d'état. Pour obtenir ces diagrammes, il faut donc ajouter une dimension « **composition** » au diagramme (P,T) des corps purs. On regarde alors ce diagramme 3D: soit selon les axes (T, composition), soit selon les axes (P, composition).

Un état réalisable (état physique, composition) est un état **stable**, c'est-à-dire un état qui induit une **diminution de G**. Il faut donc savoir calculer/prédire la variation de G en fonction de la composition du système à T et P données. C'est l'objet de la thermodynamique des mélanges.

## Notion d'enthalpie libre de mélange EN SYSTÈME GAZEUX IDEAL

Le seul fait de mélanger deux gaz parfaits (ajout des volumes) modifie leur pression partielle et donc leur potentiel chimique

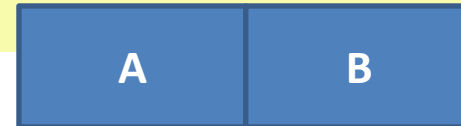
$$G_{initial} = \sum \mu_i n_i = \mu_A n_A + \mu_B n_B = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln(P/P^\circ)) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln(P/P^\circ))$$

$$G_{final} = \sum \mu_i n_i = \mu_A n_A + \mu_B n_B = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln(P_A/P^\circ)) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln(P_B/P^\circ))$$

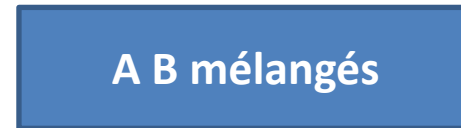
$$\Delta G_{mel} = G_{final} - G_{initial}$$

$$\Delta G_{mel} = n RT (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

$\Delta G_{mel} \leq 0 \rightarrow$  spontanéité quels que soient les  $\chi_i$       **Forme de cette courbe**



A et B à la pression P



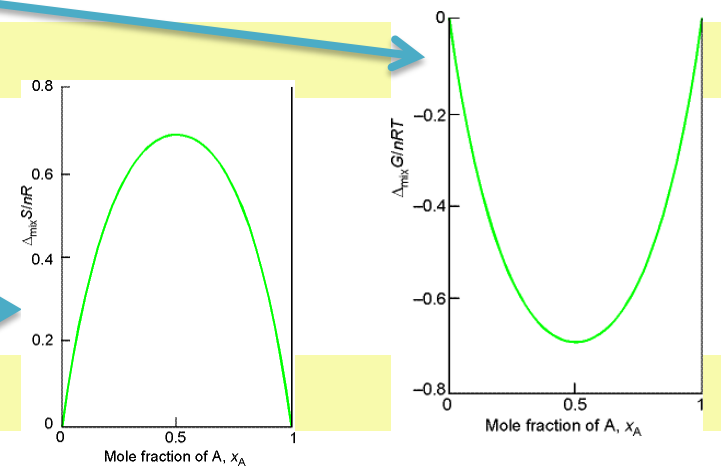
A et B à la pression  $P_A$  et  $P_B$

## Notion d'entropie de mélange EN SYSTÈME GAZEUX IDEAL

A partir de la relation  $(dG/dT)_{P,n} = -S$ , on écrit  $\Delta S_{mel} = -(d\Delta G_{mel}/dT)_{P,n_A,n_B}$

$$\Delta S_{mel} = -nR (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

$\Delta S_{mel} \geq 0 \rightarrow$  l'augmentation d'entropie est ce que l'on attend du mélange spontané de 2 gaz, le désordre augmentant de par le nombre total de permutations entre les molécules A et B. **Forme de cette courbe**



## Notion d'enthalpie de mélange EN SYSTÈME GAZEUX IDEAL

A partir de la relation  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , on écrit  $\Delta H_{mel} = 0$

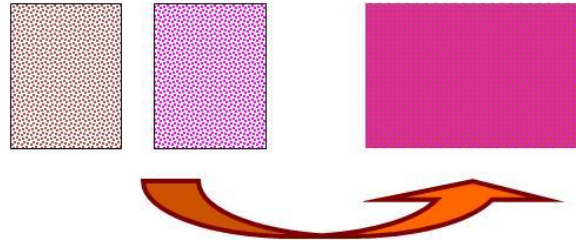
Cohérent de la part d'un système qui ne présente aucune interaction entre ses molécules. Si le mélange de gaz ou de solutions est idéal, le processus de mélange ne libère ni n'absorbe d'énergie du milieu extérieur.

# Leçon 3 – Thermodynamique des mélanges (2/6)

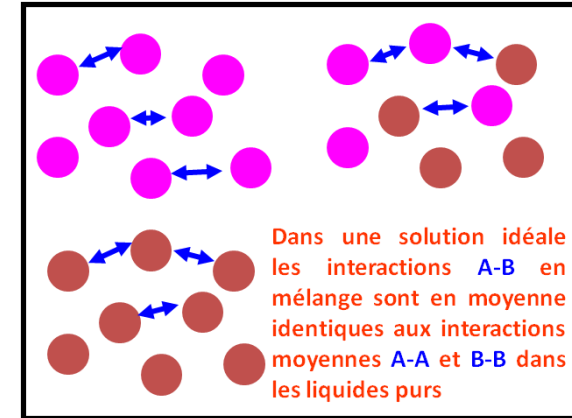
## Grandeurs de mélange EN MILIEU LIQUIDE IDEAL

Les équations sont les mêmes : le mélange de constituants d'une solution idéale se fait sans variation d'enthalpie et donc sans dégagement ou absorption de chaleur :  $\Delta G_{mel} = -T \Delta S_{mel}$ . Toutes les conclusions données pour les gaz sont donc valables ici. Néanmoins dans un gaz parfait il n'y a pas d'interaction entre les molécules alors qu'il y en a toujours en solution même idéale. Simplement, dans une solution idéale les interactions A-B en mélange sont en moyenne identiques aux interactions moyennes A-A et B-B dans les liquides purs.

Le mélange idéal de deux composés (gaz, liquide) est spontané, il correspond à une diminution de G.



Pour une solution idéale, la variation d'entropie au cours de la formation de la solution à partir de ses constituants purs ne dépend que de la quantité et des concentrations des constituants.



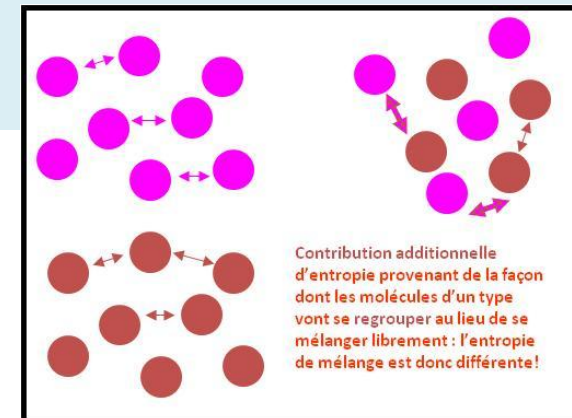
## Grandeurs de mélange MELANGE REEL

En solution réelle les interactions A-A, A-B et B-B sont toutes différentes. Il va donc non seulement y avoir un **changement d'enthalpie** lors du mélange par échange de chaleur, mais aussi une **contribution additionnelle d'entropie** (en plus de l'entropie de mélange idéale) provenant de la façon dont les molécules d'un type vont **se regrouper au lieu de se mélanger aléatoirement**.

$$\Delta G_{mel} = \Delta G_{mel}^{ideal} + \Delta G_{mel}^{reel} \quad \Delta S_{mel} = \Delta S_{mel}^{ideal} + \Delta S_{mel}^{reel} \quad \Delta H_{mel} = \Delta H_{mel}^{reel}$$

Les propriétés thermodynamiques des solutions réelles impliquent des données détaillées spectroscopiques, structurales et de potentiel d'interaction, ainsi que l'utilisation de mécanismes statistiques. Elles peuvent s'exprimer plus simplement en termes de **fonctions d'excès X<sup>E</sup>** représentant la différence entre les changements thermodynamiques d'un mélange idéal et ceux d'un mélange réel. On peut mettre en équation  $\Delta G^E \rightarrow$  c'est ce qu'a fait le thermodynamicien

Margules  $\Delta G_{mel}^{EXCES}/RT = \chi_A \chi_B * (A_{AB} * \chi_A + A_{BA} * \chi_B)$



# Leçon 3 – Thermodynamique des mélanges (3/6)

## Grandeurs de mélange MELANGE REEL

Le processus de mélange de deux constituants purs augmente en général le désordre. Par conséquent, **sauf exception**, la variation d'entropie au cours du mélange de deux constituants liquides purs est positive  $T\Delta S_{mel} > 0$  **ALORS**

(a) Si le mélange est exothermique  $\Delta H_{mel} < 0 \rightarrow \Delta G_{mel} < 0$  spontané

(b) Si le mélange est endothermique  $\Delta H_{mel} > 0$

b1) Si  $|\Delta H_{mel}| < |T\Delta S_{mel}|$  l'enthalpie libre de mélange est négative  $\rightarrow \Delta G_{mel} < 0$  spontané

b2) Si  $|\Delta H_{mel}| > |T\Delta S_{mel}|$  l'enthalpie libre de mélange est positive  $\rightarrow \Delta G_{mel} > 0$  non spontané\*

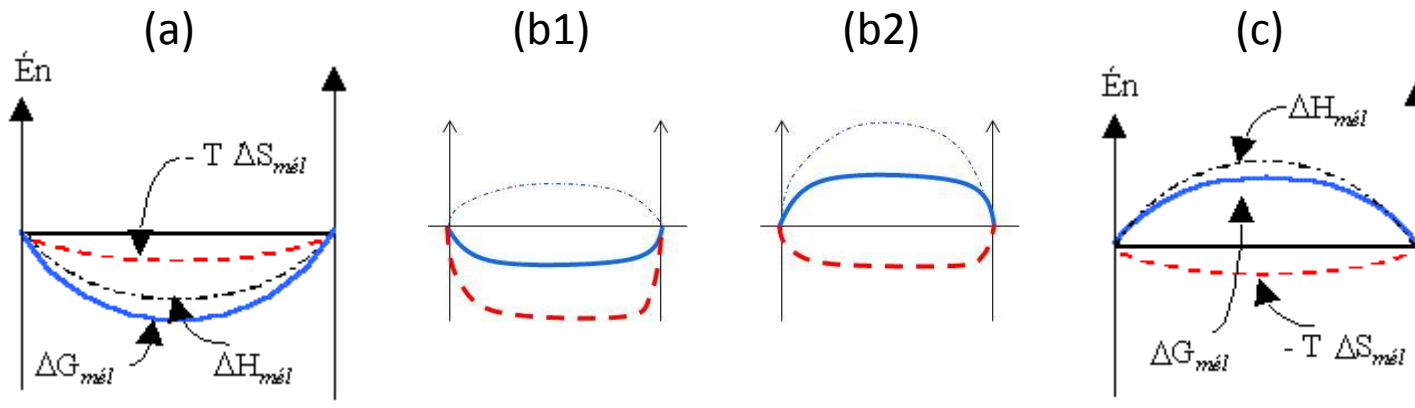
Exception. S'il y a une réorganisation des molécules vers un mélange ordonné

$T\Delta S_{mel} < 0$  **ALORS**

(c) Si le mélange est endothermique

$\Delta H_{mel} > 0 \rightarrow \Delta G_{mel} > 0$  non spontané\*

\* La séparation des liquides est alors spontanée et les liquides sont non miscibles. Les liquides peuvent aussi être partiellement miscibles, ce qui signifie qu'ils sont miscibles seulement sur une certaine gamme de compositions



# Leçon 3 – Thermodynamique des mélanges réels – Equations (4/6)

On utilise fréquemment le modèle de la solution régulière: un système non idéal mais un système simple

L'enthalpie d'excès (terme réel) n'est pas nulle  
(absorption ou dégagement de chaleur due à la non idéalité)  
L'entropie d'excès (terme réel) est nulle  
(pas de réarrangement des composés lorsqu'ils se mélangent)

$$\Delta H_{mel} = \Delta H_{mel}^{id} \text{ (vaut tjs 0)} + \Delta H_{mel}^{réel} \text{ (ici } \neq 0)$$

$$\Delta S_{mel} = \Delta S_{mel}^{id} + \Delta S_{mel}^{réel} \text{ (ici = 0)}$$

Ecriture de l'enthalpie d'excès  $\Delta H^E = \Delta H_{mel}^{réel}$  en solution régulière

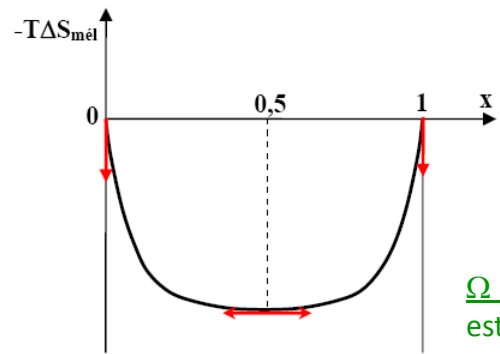
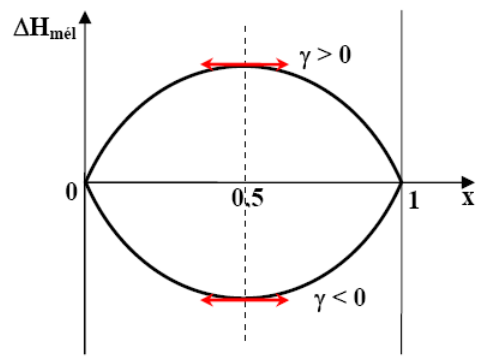
On considère  $\gamma > 0$

Lorsque la solution tend vers la pureté en A ou en B,  $\Delta H^E$  tend vers 0 (normal, on revient vers un système pur, donc idéal). Pour satisfaire ces conditions aux limites, il faut que  $\Delta H^E = 0$  si  $\chi_A = 0$  et si  $\chi_B = 0$ . La fonction la plus simple qui a cette propriété est  $\Delta H^E = \Omega \chi_A \chi_B$  où  $\Omega$  représente l'énergie d'interaction entre les molécules, et qui est indépendante de T.

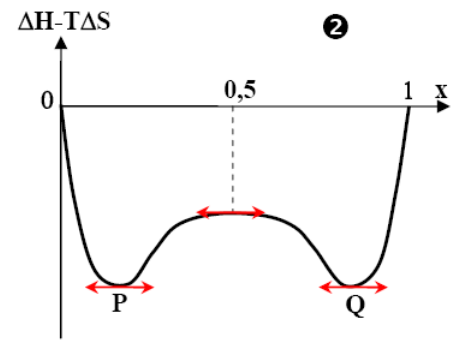
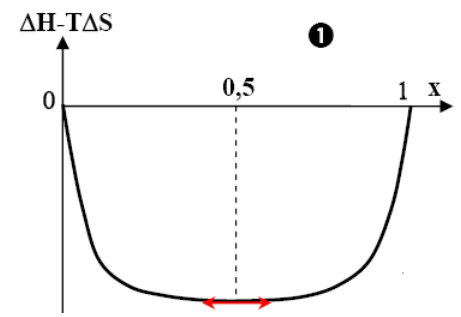
Si  $\Omega < 0$ , la stabilité de la solution A-B est plus grande que celle de la solution idéale.  
Si  $\Omega > 0$ , la solution est énergétiquement moins stable que la solution idéale. On a vu que quand l'effet déstabilisant de l'excès d'enthalpie compense l'effet stabilisant de l'entropie de mélange, la séparation de phase se produit.

Le terme  $\Delta H_{mél} = H^E = \Omega \chi_A \chi_B$  parabolique en solution régulière, symétrique par rapport à  $\chi=0,5$  et qui peut être positif ou négatif suivant le signe de  $\Omega$ .

Le terme  $-T\Delta S_{mél}$ , négatif, symétrique par rapport à  $\chi = 0,5$ , plus « raide » près des bords et plus « plat » au centre. Présente une tangente verticale aux bords.



Si  $\Omega \ll RT$ : La fonction  $\Delta H_{mél}-T\Delta S_{mél}$  est convexe pour tout  $\chi$ . A mesure que le poids de  $\Delta H$  augmente, le fond de la courbe autour de  $\chi \approx 0,5$  s'aplatit.

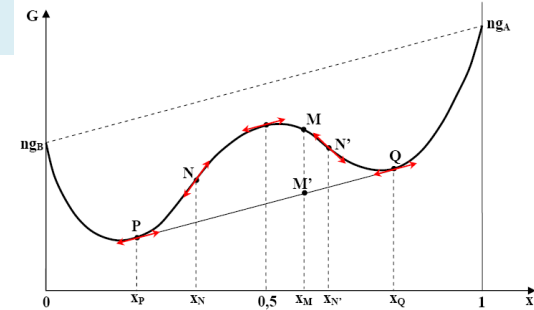
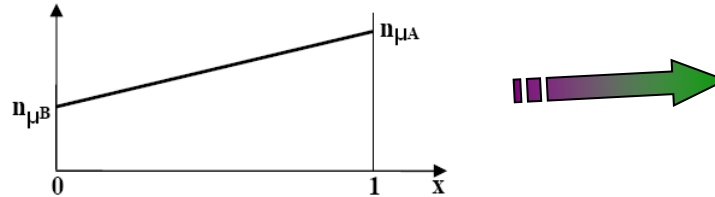


$\Omega$  suffisamment grand devant  $RT$ : La fonction  $\Delta H_{mél}-T\Delta S_{mél}$  est convexe sur les bords mais concave dans sa partie centrale. Pour toute une plage de la variable x, cette situation va conduire à une séparation du système en deux phases.

# Leçon 3 – Thermodynamique des mélanges réels – Equations (5/6)

## LE G DU SYSTEME EST LA SOMME DE 3 TERMES

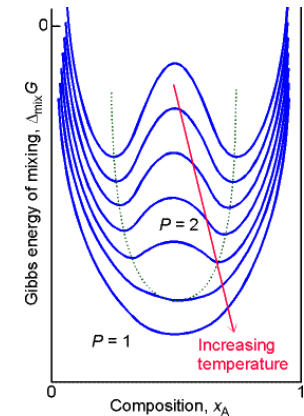
Aux 2 premiers termes s'ajoute un terme linéaire en  $x$ :  $\sum n \chi_i \cdot \mu_i$  qui serait le seul terme que l'on aurait si le système était composé de A et B non mélangés.



## LE CALCUL DE G EN FONCTION DE $\chi$ DEPEND DE T

Lorsque la température augmente, les minima tendent vers un minimum unique, à partir d'une  $T$  appelée température critique. La composition des minima est également fonction de  $T$ : la proportion dans laquelle les liquides sont miscibles, les propriétés de cette miscibilité, changent avec la température.

On peut à l'inverse observer la disparition des deux phases lorsque  $T$  diminue.



## Propriétés colligatives (ne dépendent pas de la nature du soluté)

### Loi de Raoult – tonométrie

La composition d'un liquide est différente de la composition de la vapeur qui le surmonte en permanence (nous sommes à  $T < T_{eb}$ ).

Si le liquide A est pur, la pression qui le surmonte est  $P_A^*$  (vap.sat). Si A et B liquides sont en mélange, la pression qui les surmonte est  $P = P_A + P_B$ . L'équation d'équilibre entre liquide et vapeur est

$$\mu_A(g) + RT \ln P_A^* = \mu_A^{\circ}(liq, T) \quad \text{Etat pur}$$

$$\mu_A(g) + RT \ln P_A = \mu_A^{\circ}(liq, T) + RT \ln \chi_A \quad \text{En mélange}$$

$$P_A = \chi_A \cdot P_A^*$$

On en déduit

La loi de la tonométrie dit que pour une solution idéale, l'abaissement relatif de pression de vapeur est égal à la fraction molaire du soluté.

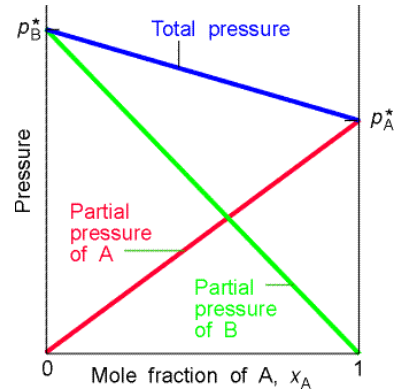
# Leçon 3 – Propriétés colligatives (ne dépendent pas de la nature du soluté) (6/6)

## Loi de Raoult – tonométrie (suite)

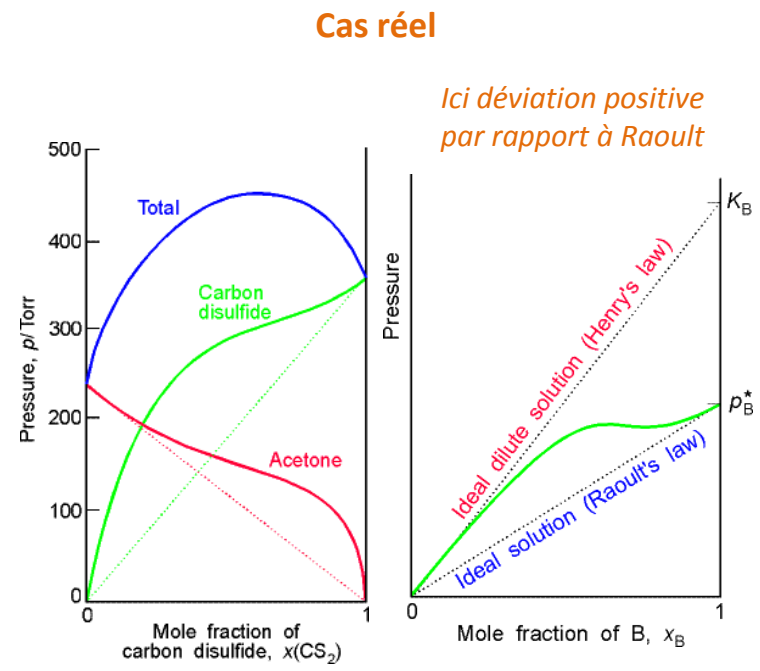
### En milieu réel

Certaines solutions s'écartent significativement de la loi de Raoult. Néanmoins on note deux choses qui reviennent de façon permanente :

- La loi de Raoult est plus en plus respectée lorsque le composé se rapproche de la pureté → solvant
- Pour le soluté en solution non-idéale très diluée, la courbe s'écarte très fortement de la loi de Raoult. La pression de vapeur saturante du soluté reste pourtant proportionnelle à sa fraction molaire (la « courbe » réelle est bien une droite), avec une constante de proportionnalité  $K_H$ .  $K_H$  est une constante empirique avec les dimensions d'une pression. On écrit alors que pour le soluté,  $P_B = K_H \chi_B$  **Loi de Henry**



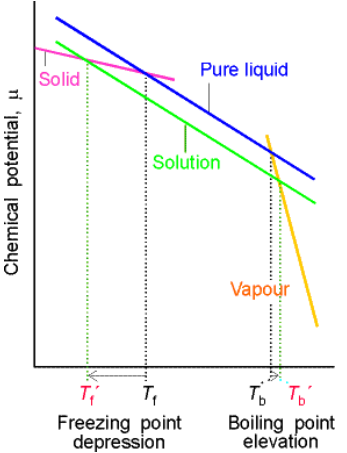
Cas idéal



Cas réel

Ici déviation positive par rapport à Raoult

## Lois de l'ébulliométrie et de la cryométrie : effet sur $T_{eb}/T_{fus}$ de l'ajout d'un soluté dans un liquide



Nous supposons que le soluté n'est pas volatil et qu'il ne contribue pas à la vapeur, et qu'il ne se dissout pas non plus dans le solvant solide (le solvant se sépare quand la solution gèle). Vrai dans de nombreux mélanges.

On voit que la présence d'un soluté (réduction de  $\mu_L$ ) fait que l'équilibre liquide-vapeur a lieu à une température plus élevée (on élève le point d'ébullition) et l'équilibre solide-liquide a lieu à une température plus basse (on abaisse le point de solidification). A partir de l'égalité du potentiel liquide avec le  $\mu_S$  ou avec le  $\mu_G$  à la température de changement de phase, on démontre que :

$$\Delta T = T - T_{EB}^* = (RT_{eb}^* / \Delta H_{VAP}) \chi_B = K_B \chi_B$$

$$\Delta T = (M_{solvant} RT_{eb}^* / \Delta H_{VAP}) b_B = K_b b_B$$

$$\Delta T = T^*_{FUS} - T = (RT_{FUS}^* / \Delta H_{FUS}) \chi_B = K'_B \chi_B$$

$$\Delta T = (M_{solvant} RT_{fus}^* / \Delta H_{fus}) b_B = K_c b_B$$

ou, exprimé en molalité  $b$  (mol/kg de solvant) :  $K_b$  constante ébullioscopique,  $M$  masse molaire

ou, exprimé en molalité  $b$  :  $K_c$  constante cryoscopique,  $M$  masse molaire

# Leçon 4a – Diagramme de phase : Liquide-vapeur

L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange peut être représenté par 4 variables intensives : la température  $T$ , la pression  $P$ , la fraction molaire du constituant 1 en phase liquide, et la fraction molaire du constituant 1 en phase vapeur. Ces variables sont reliées par les deux équations d'équilibre qui décrivent l'égalité des potentiels chimiques des deux constituants entre les deux phases. La variance du système vaut  $v = c + 2 - \Phi$

Fraction **molaire/massique** d'un corps  $i$  dans une phase  $j$

$$\chi_i = n_i(j) / n_{\text{tot}}(j)$$

$$\omega_i = m_i(j) / m_{\text{tot}}(j)$$

Fraction **molaire/massique** d'un corps  $i$  dans le mélange total (toutes phases confondues)

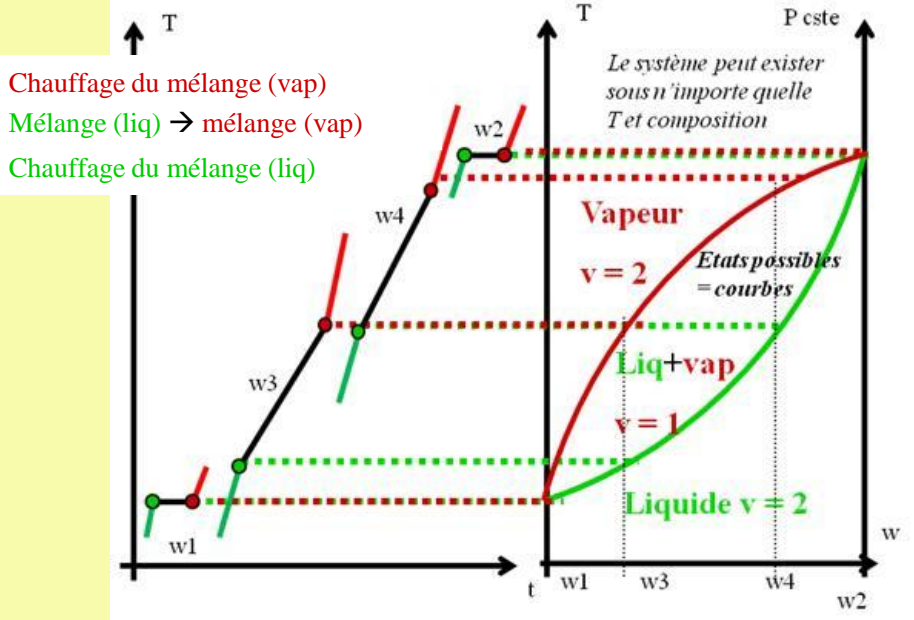
$$\chi_i = \sum(j) n_i(j) / \sum(j) n_{\text{tot}}(j)$$

$$\omega_i = \sum(j) m_i(j) / \sum(j) m_{\text{tot}}(j)$$

## Approche expérimentale

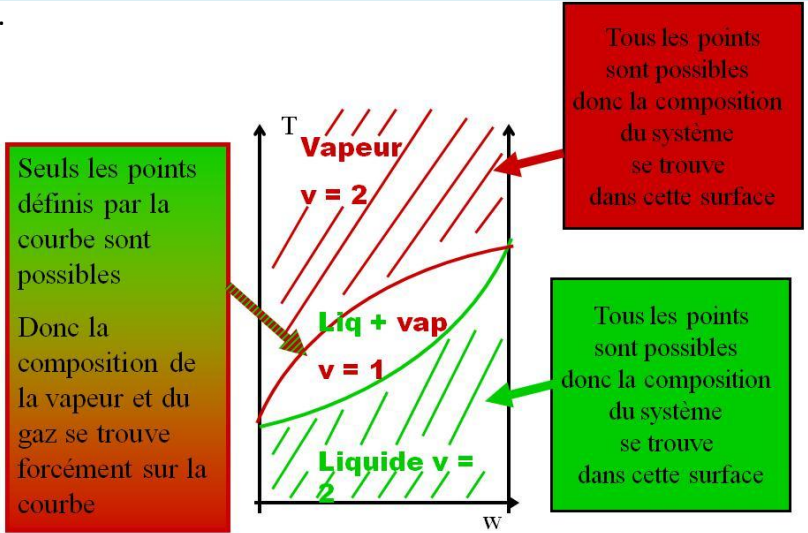
On mesure la température de début d'ébullition (première bulle de gaz), la température de fin d'ébullition (dernière goutte de liquide) d'un mélange de composition  $\chi$  ou  $\omega$  donnée, que l'on chauffe. Si le mélange est pur, l'ébullition se fait à température constante (ex:  $\omega_1, \omega_2$ ). Sinon, la vapeur étant plus riche en composé volatile, la composition du mélange évolue au cours de l'ébullition, et la température d'ébullition aussi (ex:  $\omega_3, \omega_4$ ). On reporte ces informations sur un graphique  $T = f(\omega)$ . On peut faire la même chose pour un graphique  $P = f(\omega)$

**Graphique de droite:** à  $T$ , si la composition du mélange globale nous amène dans la zone à deux phases, la composition de la phase vapeur se lit sur la courbe rouge (rosée) et la composition du liquide se lit sur la courbe verte (ébullition)



## Calculs de composition des phases

Les compositions dans le domaine diphasé sont déterminées à l'aide de la règle de l'horizontale : à  $T$  et pour un mélange de composition  $\chi_M$  dont le croisement nous mène à l'intérieur du domaine diphasé (voir figure suivante), la composition de la phase liquide et celle de la phase gazeuse se trouvent respectivement au croisement de l'horizontale à  $T$  et des courbes d'ébullition et de rosée.





# Leçon 4a – Diagramme de phase : Liquide-vapeur

## Calculs de composition des phases (suite)

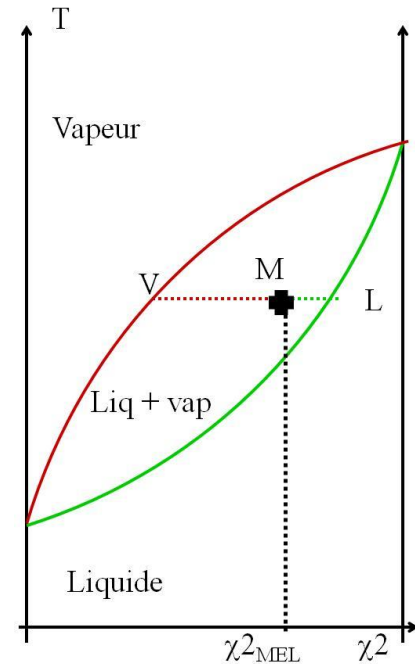
A l'intérieur de la zone diphasée, et à T donnée, les compositions des 2 phases,  $\chi^V$  et  $\chi^L$ , sont donc les mêmes pour tout mélange M se trouvant dans le domaine diphasé à T donnée.

Dans le reste du domaine, quand on est en variance 2 (une phase), toutes les combinaisons de T et de compositions sont possibles.

## Théorème des moments, s'applique en zone diphasée

On démontre que, pour un diagramme exprimé en fraction molaire, le rapport entre le nombre de moles total de vapeur et le nombre total de moles de liquide d'un mélange  $\chi^M$  à T vaut  $n^V/n^L = [M^L] / [M^V]$

On démontre que, pour un diagramme exprimé en fraction massique, le rapport entre la masse totale de vapeur et la masse totale de liquide d'un mélange  $\omega^M$  à T vaut  $m^V/m^L = [M^L] / [M^V]$



**Approche théorique : écriture de l'équation des courbes.**  
**Pour cela il faut identifier la signification de chaque courbe.**

**Diagramme isobare.** Le diagramme représente la composition de la vapeur ou celle du liquide, pour une composition du mélange donnée, à T donnée. On veut donc résoudre  $\chi_i^L = f(T)$  et  $\chi_i^V = f(T)$

Pour chaque composé i du mélange, on écrit l'égalité des  $\mu$  entre les deux phases, puis le fait que les deux fractions molaires sont liées dans chaque phase.

$$\mu_i^L(T) + RT \ln \chi_i^L = \mu_i^V(T) + RT \ln P_i/P^\circ \qquad \chi_1^V + \chi_2^V = 1 \qquad \chi_1^L + \chi_2^L = 1$$

Quatre équations à quatre inconnues qui se résolvent pour toute T.

**Diagramme isotherme.** Le diagramme représente la composition de la vapeur ou celle du liquide, pour une composition du mélange donnée, à P donnée. On veut donc résoudre  $\chi_i^L = f(P)$  et  $\chi_i^V = f(P)$

Pour la composition de la phase vapeur on part de Raoult ( $P_2 = \chi_2^L P_2^*$ ) et on trouve  $P = \chi_2^L (P_2^* - P_1^*) + P_1^*$  **c'est une droite**

Pour la composition de la phase vapeur on part de Raoult + Dalton ( $P_2 = \chi_2^V P$ ) et on trouve  $P = P_1^* P_2^* / [P_2^* - \chi_2^V (P_2^* - P_1^*)]$  **arc d'hyperbole**

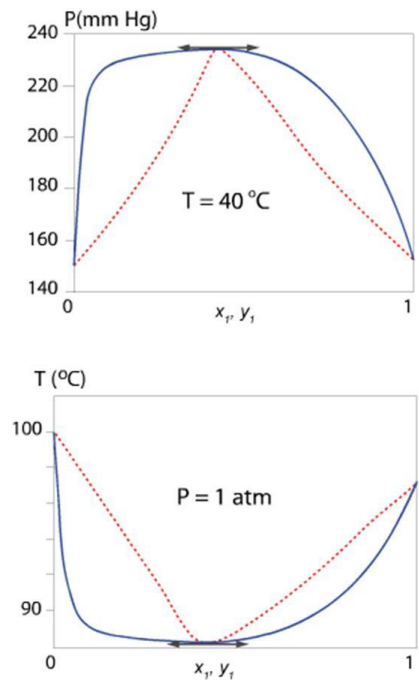
# Leçon 4a – Diagramme de phase : Liquide-vapeur

## Ecart à l'idéalité

Si l'on représente la pression partielle  $P_A$  du constituant A en fonction de sa fraction molaire  $\chi_A^L$  on n'obtient pas, en général, une droite comme le prévoit la loi de Raoult mais une courbe. L'effet de l'écart à la loi de Raoult est de déformer le fuseau liquide-vapeur par rapport au cas idéal. Si l'écart est très important il apparaît un pincement du fuseau.

Dans ce cas, pour une valeur donnée  $\chi^Z$  les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent avec une **tangente horizontale commune**. Le **mélange de composition  $\chi^Z$**  est appelé azéotrope. Il bout et se condense à la température fixe  $T_z$  (composition vapeur = composition liquide!) : il **se comporte comme un corps pur**.

Un azéotrope est forcément un extremum commun des courbes. Des mélanges présentant une enthalpie libre d'excès négative peuvent donner lieu à azéotropie, et on parle alors d'azéotrope négatif. Et inversement.

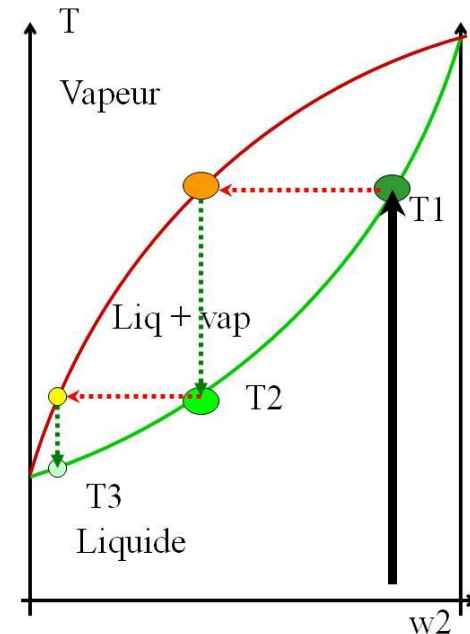
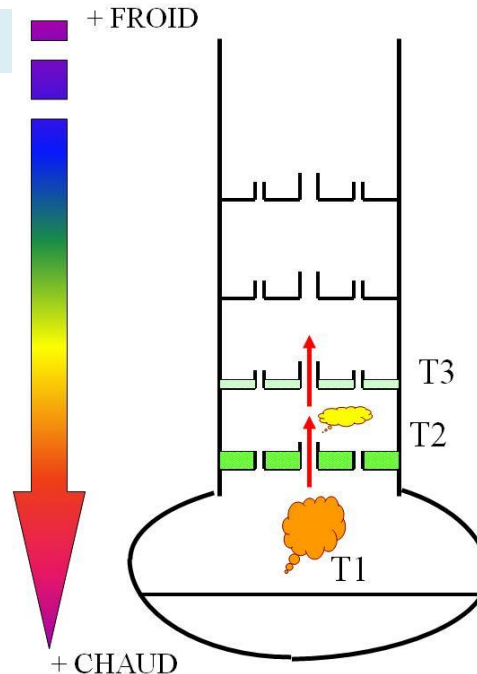


## Distillation

La distillation est une application directe des propriétés des mélanges binaires.

C'est un procédé de séparation de substances présentes dans un mélange liquide, si les températures d'ébullition des composés en mélange sont différentes.

La diagramme permet de prévoir la composition des phases lors de la distillation.



# Leçon 4b – Diagramme de phase et non-miscibilité partielle/totale

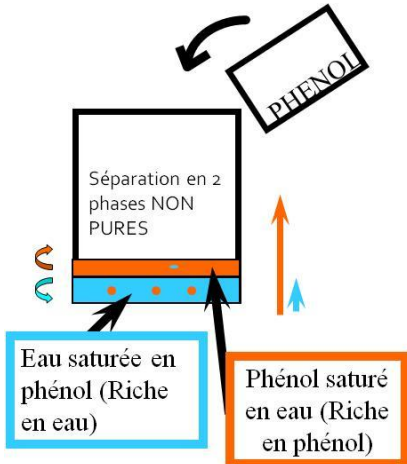
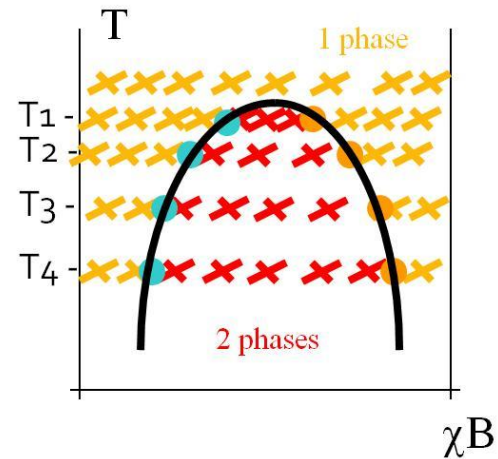
## Liquide-liquide : phénomène de démixtion

Le mélange de deux liquides peut donner lieu, dans certaines proportions, à l'apparition de deux phases distinctes. Dans ce cas, on note que **la composition de chacune des phases**

- est **constante** pour une  $T$  donnée quelle que soit  $\chi_{\text{globale}}$
- est dite **saturée** (si le composé A est à saturation dans B, la phase 1 est alors saturée en A, ou riche en B. Et inversement pour 2)
- est représentée par les **coordonnées de la courbe** à  $T$  donnée (les couples  $(T, \chi)$  de la courbe noire caractérisent les états possibles du système quand il y a 2 phases).

Lorsque la composition globale du système correspond à une croix **rouge**, il y a **2 phases**, on lit la composition du système par le théorème de l'horizontale. Variance 1 à P fixée.

Lorsque la composition globale du système correspond à une croix **jaune**, il y a **1 phase unique** dont la composition correspond à l'abscisse du point. Variance 2 à P fixée.



### Phase 1 à T :

$$n_1^{\text{tot}} - m_1 - m_{A_1}^A - m_{B_1}^B - \chi_{A_1}^A - \chi_{B_1}^B$$

### Phase 2 à T :

$$n_2^{\text{tot}} - m_2 - m_{A_2}^A - m_{B_2}^B - \chi_{A_2}^A - \chi_{B_2}^B$$

### Mélange :

$$n_M^{\text{tot}} - m_M^A - m_M^B - \chi_M^A - \chi_M^B$$

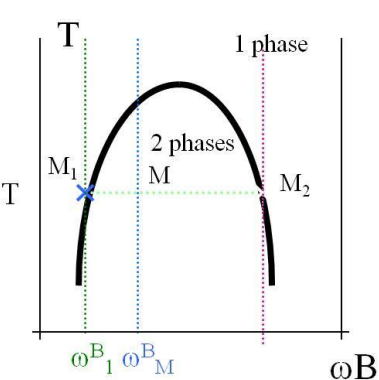
## Règle des moments

Cette règle sert à déterminer la quantité relative de chaque phase, lorsque le système est diphasé.

On montre que, les phases et le système global étant caractérisés par les paramètres présentés ci-contre à droite, le rapport entre les nombres de moles des deux phases (ou entre les masses des deux phases si le graphique est en fraction massique) est donné par

$$n_1[M_1M] = n_2[MM_2]$$

$$m_1[M_1M] = m_2[MM_2]$$



# Leçon 4b – Diagramme de phase et non-miscibilité partielle/totale

## Liquide-vapeur, non-miscibilité partielle

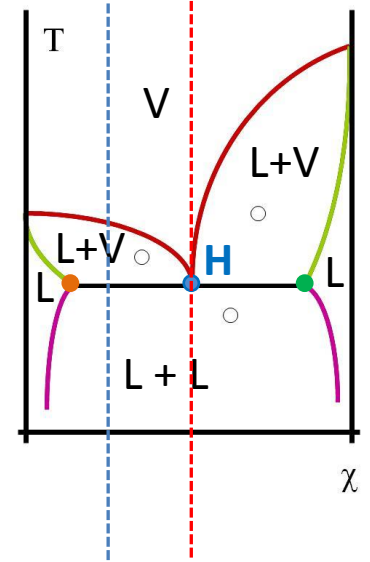
Ce diagramme est la superposition d'un diagramme de démixtion liquide-liquide et d'un L/V avec azéotrope. On peut donc facilement deviner le nombre des phases et leur composition à partir de nos connaissances précédentes. Aucun liquide n'est pur dans ce graphique.

Le point H (en bleu) est le point hétéroazéotrope.

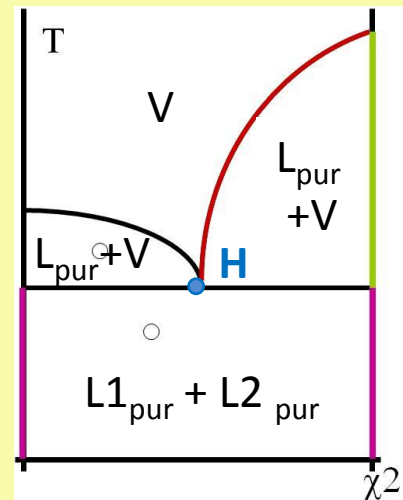
Soit un système de composition donnée par la verticale pointillée bleue: lorsqu'on refroidit le système à partir de la vapeur, le système passe d'abord par un état L (non pur) + V, puis lorsqu'il arrive à  $T_H$  il stagne à  $T_H$  le temps que toute la vapeur se transforme en L (non pur, point orange) + L (non pur, point vert). Puis le système L/L refroidit et la composition des L se lit sur les croisements de la courbe avec l'horizontale à T.

Si la composition du système est égale à  $\chi_H$  (pointillé rouge): lorsqu'on refroidit le système à partir de la vapeur, le système passe directement à deux liquides: il ne passe pas par un état L + V. Lorsqu'il arrive à  $T_H$  il stagne donc à T constante le temps que toute la vapeur se transforme en L (non pur, point orange) + L (non pur, point vert). Ensuite, le système L/L refroidit et la composition des L se lit sur les deux croisements de la courbe avec l'horizontale à T.

**A  $T_H$  on ne peut pas appliquer le théorème des moments puisque la masse des phases peut varier selon le degré de transformation de V en L1 et L2. Dans toutes les autres zones diphasées en revanche, on peut.**



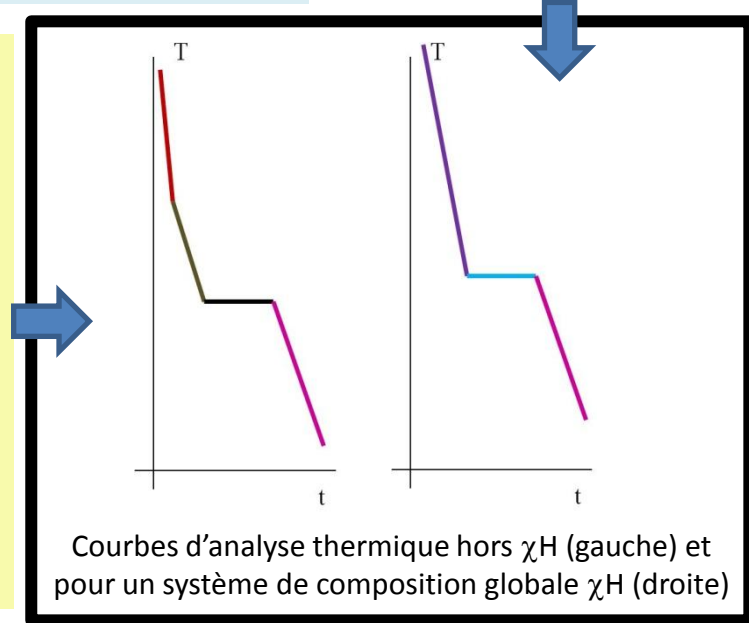
## Liquide-vapeur, non miscibilité totale



La spécificité est la non-existence des zones de liquide monophasé à l'extérieur de la courbe, car les courbes sont situées sur les axes. De ce fait, les projections vers les courbes pour connaître la composition des liquides (théorème de l'horizontale) nous mènent à des liquides purs.

Lorsque le système refroidit et passe par  $T_H$  il stagne à T constante le temps que toute la vapeur se transforme en deux liquides purs L1 et L2. Ensuite, le système L1/L2 refroidit sans changement de composition, puisque les 2 liquides restent purs.

**Tout le reste est identique**



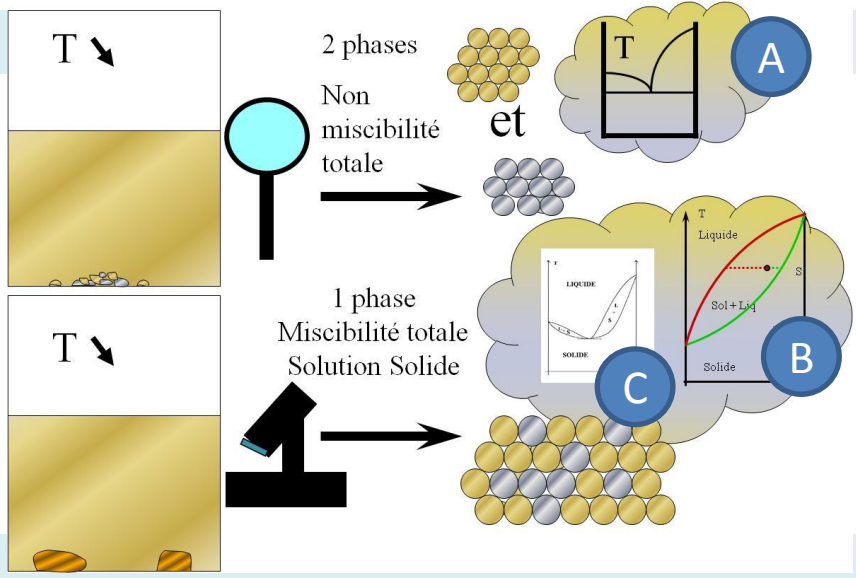
# Leçon 4b – Diagramme de phase et non-miscibilité partielle/totale

## Solution solide

La solution solide est le mélange homogène de deux solides à l'échelle atomique.

Si elle n'est pas réalisable alors quel que soit le nombre de bouts de solides que l'on forme et leur état d'agglutination, on formera toujours 2 types de solides différents : du L1 pur et du L2 pur. Le système sera **diphase**. Le système onnera lieu à des courbes de type A.

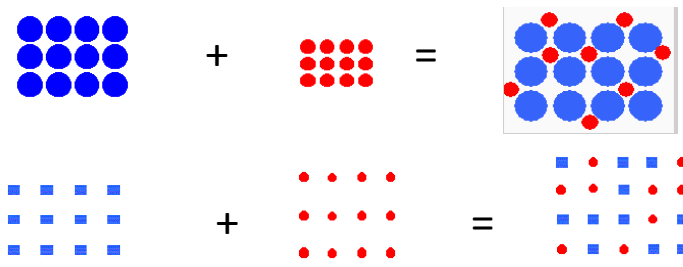
Si elle est réalisable, alors quel que soit le nombre de bouts de solides que l'on forme, ce sera toujours un même solide **monophasé**, mélange de 1 et de 2. Les diagrammes L/S donneront des courbes de type B (solution idéale) ou C (solution non idéale).



## Conditions

Une solution solide peut être

- **interstitielle** : les atomes de B viennent s'installer dans les cavités disponibles de A → possible que si le diamètre de B est très inférieur à celui des cavités du réseau de A.
- formée par **substitution** : les atomes B viennent substituer les atomes A dans le réseau cristallin → pour qu'il y ait miscibilité réciproque complète, de A dans B et de B dans A, il faut que les diamètres soient voisins (cristallisent dans le m système cristallin). et les valences ou degré d'oxydation de A et de B soient les mêmes. Tout écart à ces conditions fait apparaître, fait croître la non miscibilité réciproque.



## Graphiques

Les mélanges L/S permettent de faire les **mêmes diagrammes** que les L/V. On les analyse de la **même manière**.

Les points particuliers s'appelleront **indifférent** (graphique C) et **eutectique** (non-miscibilité totale).

La solution solide est plus **difficile à homogénéiser** et des différences de composition locale, spécifiques à la manière dont on a formé la solution, peuvent apparaître.

