

Fiche Thermodynamique Chimique I

- Le potentiel chimique:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\hookrightarrow \partial G / \partial T = -S$$

$$\partial G / \partial p = V$$

$$\partial G / \partial n_i = \mu_i$$

$$\Rightarrow G = \sum_i \mu_i \cdot n_i$$

• Relations avec μ :

$$- \partial \mu / \partial p = V_m$$

$$- \partial \mu / \partial T = -S_m$$

$$\left. \begin{array}{l} - \partial \mu / \partial p = V_m \\ - \partial \mu / \partial T = -S_m \end{array} \right\} \mu = G_m$$

$$- \text{Gibbs Helmholtz: } \frac{\partial \mu / T}{\partial T} = - \frac{H_m}{T^2}$$

$$- \text{Gibbs-Duhem: } \sum_i n_i d\mu_i = Vdp - SdT$$

• A l'équilibre $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$

$$\hookrightarrow \mu_i \text{ est un potentiel chimique } \sum_i (\mu_{i\alpha} - \mu_{i\beta}) dn_{i\alpha} < 0$$

• Dans un potentiel ext

$$- G_\alpha = G_{\text{int}} + n_\alpha E_{p\alpha}$$

$$\rightarrow \text{eq: } \mu_{i\alpha} + E_{p\alpha} = \mu_{i\beta} + E_{p\beta}$$

$$- \text{De Donder: } \Delta_r G = \partial G / \partial S = \sum_i \nu_i \mu_i$$

• Expression de μ : $\partial\mu/\partial p = V_m = \frac{RT}{p}$ par gp

- gaz parfait: $\mu_i(T; p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(p/p^\circ)$

- gaz réel: $\mu_i(T; p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(\delta_i p/p^\circ)$

↳ δ_i coeff fugacité = écart idéalité $\delta_i \xrightarrow{p \rightarrow 0} 1$.

- Phase condensée pure: $\mu^*(p, T) = \mu^\circ(T) + \underbrace{(p - p^\circ) V_m}_{\text{Souvent négligé}}$

- Mélange: $\mu_i(T, p) = \mu_i^*(p, T) + RT \ln(x_i)$

- Mélange réel: $\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(\delta_i x_i)$

↳ δ_i coefficient d'activité $\delta_i \xrightarrow{x_i \rightarrow 1} 1$

- Solution idéale: $\mu_i(T; p) = \mu_i^\circ(T; p) + \begin{cases} RT \ln(x_i) \\ RT \ln(c_i/c^\circ) \end{cases}$ ($c_i = x_i \frac{p_{\text{sat}}}{p_{\text{sol}}}$)

- Solution réelle: $\mu_i(T; p) = \mu_i^\circ(T; p) + \begin{cases} RT \ln(\delta_i x_i) \\ RT \ln(\delta_i c_i/c^\circ) \end{cases}$

• Etat standards

- gaz parfait sous p° à T

- Mélange φ cond: corps pur seul à p° et T

- Solution: } solvant: corps pur à p° et T

} soluté: solution infiniment diluée idéale à T° et p°

Fiche Thermodynamique Chimique II.

* Diagramme binaire

• Variance: pour n constituants: $v = n + 2 - \Phi$

* Equilibre liquide vapeur:

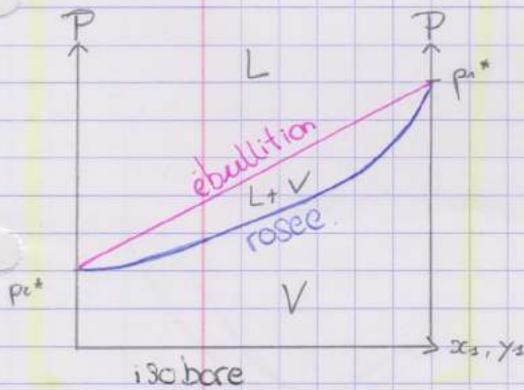
• Mélange idéal et vapeur parfaite

- Loi Raoult

$$p_1 = y_1 p = x_1 p_1^*$$

pression partielle

pression vapeur sat



• ebullition: $p = p_1^* x_1 + (1-x_1) p_2^*$

• rosee: $p = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* + y_1 (p_2^* - p_1^*)}$

Effet miroir entre isobore et isotherme

eq potentiel $\chi \oplus$ Gibbs Helmholtz

$$\Rightarrow \ln(x_i/y_i) = \frac{p_{vap}^*}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right)$$

↳ Solubilité gaz diminue quand T augmente ($y=1$)

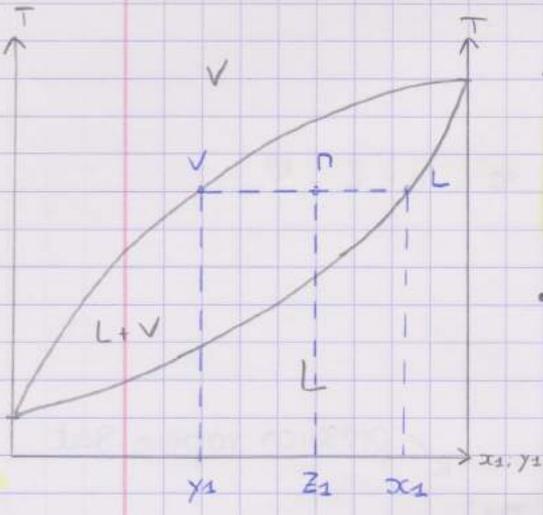
Capacité ebulliométrique

↳ ebullimétrie: $T - T_1^* = \frac{RT_1^*}{p_{vap}^*} \cdot \Pi_1 m_2$ ← molalité

⇒ impureté augmente température ebullition

⚠ Au bord diagrammes pentes sont finies et $\neq 0$ (si non composé de fini)

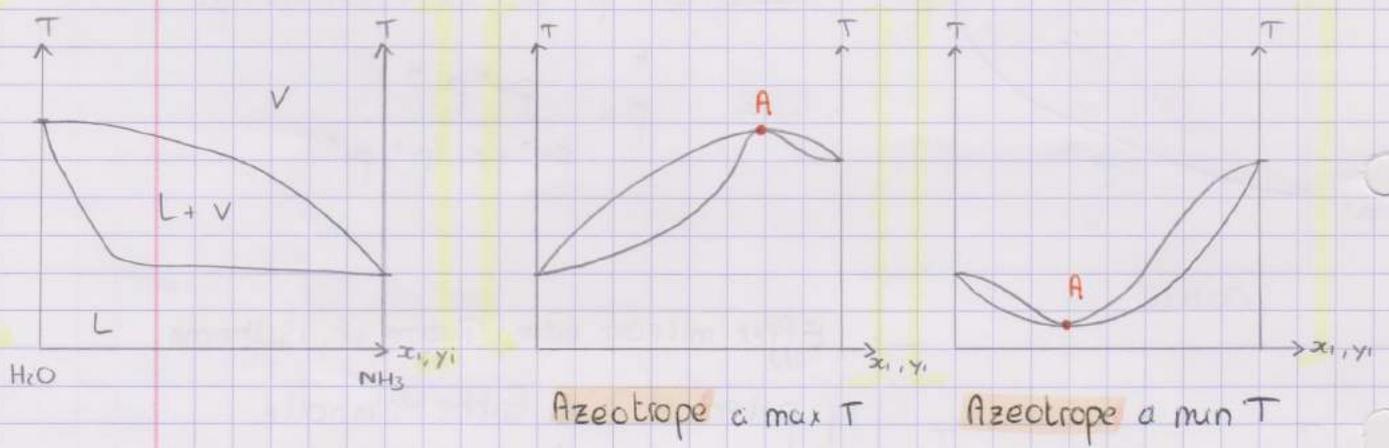
• Théorème de l'horizontal ⊕ moments chimiques



• Théorème horizontal
Composition $x_1 = y_1$
 } vapeur y_1
 } liquide x_1

• Théorème moment chimique:
 $n_L \pi_L = n_V \pi_V$

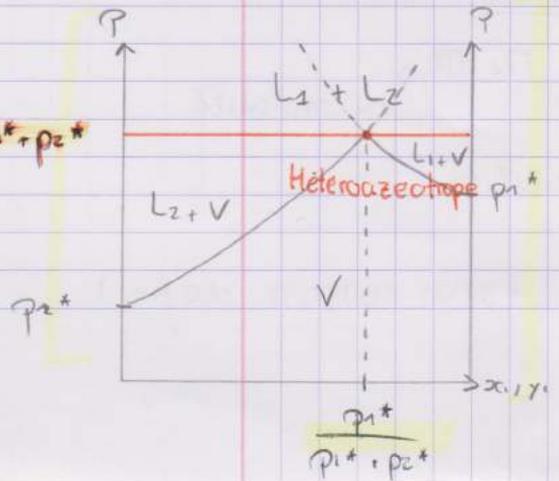
• Ecart à l'idéalité



• Gibbs-Konovalov: à l'azeotrope (extremum de température) on a égalité des compositions de la vap et du liq

• Phénomène de démixtion : séparation des phases d'un mélange

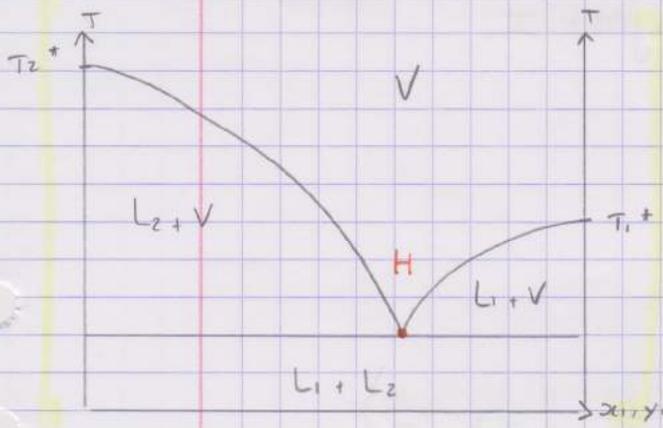
* Diagramme isotherme



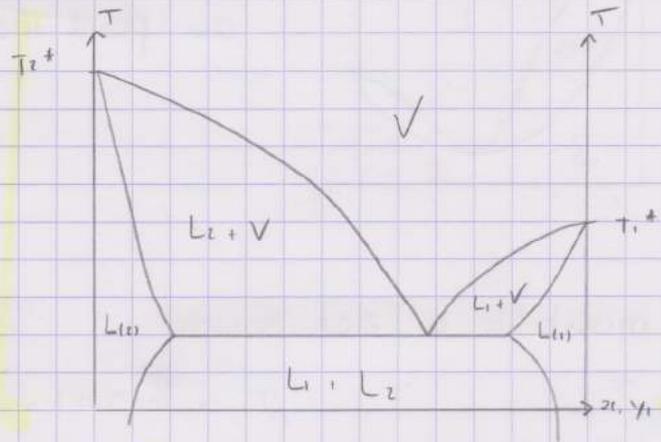
• $p = \frac{p_1^*}{y_1}$
 • $p = \frac{p_2^*}{(1-y_1)}$
 • Dans zone $n=1$: on ne peut avoir un pb

Fiche Thermodynamique Chimique III

* Diagramme isobare



liquides non miscibles

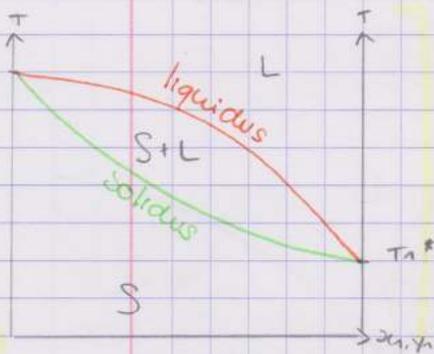


miscibilite partielle

$$\hookrightarrow \ln(y_i) = \frac{\ell_{vap,i}^*}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right)$$

• Equilibre Liquide Solide

• Melanges ideaux liquides Solides



$$\bullet \ln\left(\frac{x_{1S}}{x_{1L}}\right) = - \frac{\ell_{fus,1}^*}{R} \left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T} \right)$$

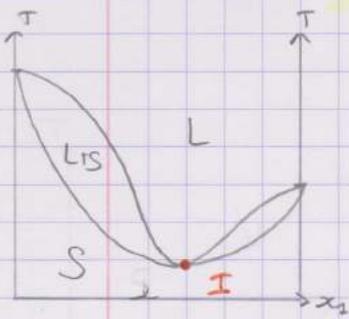
\hookrightarrow Schröder-Van Laar : solubilité d'un solide pur

$$\ln(x_{2L}) = \frac{\ell_{fus,2}^*}{R} \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T} \right) \quad : \text{augmente avec } T$$

• Cryoscopie: $T - T_1^* = - \frac{R T_1^{*2}}{\ell_{fus,1}^*} x_{2L}$

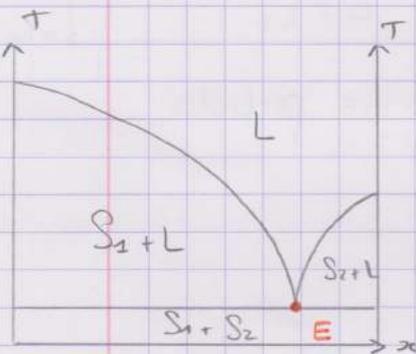
\hookrightarrow impureté abaisse la température de fusion

• Ecart à l'idéalité



Composition en liquide est la même qu'en solide au point indifférent I

• Non miscibilité à l'état solide

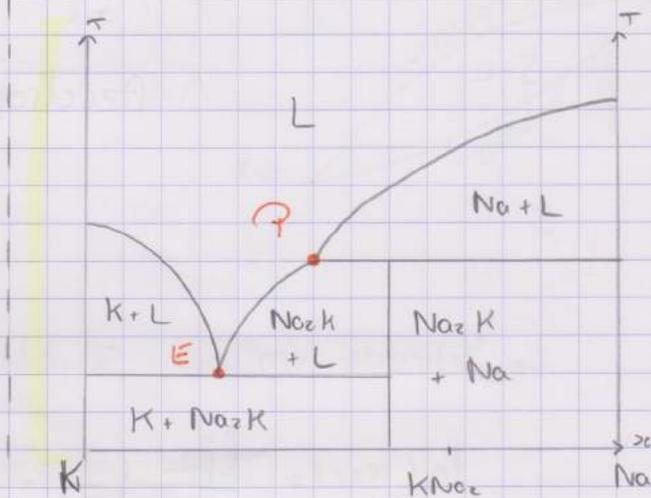
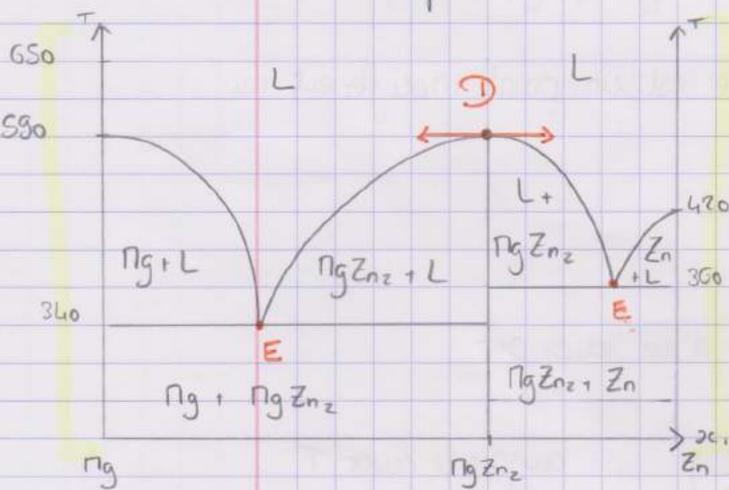


$$\ln(x_{iL}) = + \frac{\Delta H_{fus}^*}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right)$$

• Présence d'un eutectic

• Composés définis.

C'est une combinaison de 1 et 2 de structure solide distincte de celle de 1 et 2 purs



↳ Stable à T_{fus} : coexiste avec liq

↳ point Dystectique

↳ fusion congruente

↳ Instable à T_{fus}

↳ fusion incongruente

↳ Point Peritectique

Fiche Thermodynamique Chimique IV

Théorie des Solutions

* Mélange idéal:

• Grandeur de mélange: $\Delta z_i^m = z_i - z_i^*$

↳ extensive $\Delta Z^m = \sum_i z_i n_i - \sum_i n_i z_i^* = \sum n_i \Delta z_i^m$

↳ moyenne: $\Delta \bar{z}^m = \sum_i x_i \Delta z_i^m$

⇒ Enthalpie libre mélange:

$$\Delta G_{id}^m = RT (n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2))$$

$$\Delta H_{id}^m = -T^2 \frac{\partial \Delta G^m / T}{\partial T} = 0$$

$$\Delta S_{id}^m = - \frac{\partial \Delta G^m}{\partial T} = R (n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2))$$

$$\Delta V_{id}^m = + \frac{\partial \Delta G^m}{\partial p} = 0$$

Ne donne
pas ΔH
et ΔV
⇒ incomplet

→ On le retrouve avec un modèle statistique (sans interaction)

↳ $\Delta S = k_B \ln \left(\frac{\Omega}{\Omega_i} \right)$

* Modèle solution strictement régulières

$$\begin{cases} RT \ln(\gamma_1) = W x_2^2 \\ RT \ln(\gamma_2) = W x_1^2 \end{cases}$$

• Grandeurs excès: $\Delta Z^E = \Delta Z^m - \Delta Z_{id}^m$

↳ $\Delta \mu_i^E = (\mu_i - \mu_i^*) - (\mu_i^{id} - \mu_i^*) = RT \ln(\gamma_i)$

$$\Rightarrow \Delta G^m = RT (n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2)) + W \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\Delta H^m = W \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

$\hookrightarrow W > 0 \Rightarrow$ endothermique

$\hookrightarrow W < 0 \Rightarrow$ exothermique

$$\Delta S^m = \Delta S_{id}^m$$

$\Delta V^m = 0 \Rightarrow$ n'explique toujours pas ΔV^m

\rightarrow Modèle Stat : interactions entre 1^{er} voisins : $\epsilon_{ij}/2cl_a = H_{ij}$

$$\hookrightarrow H_{12} = \frac{(n_1 + n_2) cl_a}{z} \cdot \left[x_1 (x_1 \epsilon_{11}/2cl_a + x_2 \epsilon_{12}/2cl_a) + x_2 (x_2 \epsilon_{22}/2cl_a + x_1 \epsilon_{12}/2cl_a) \right]$$

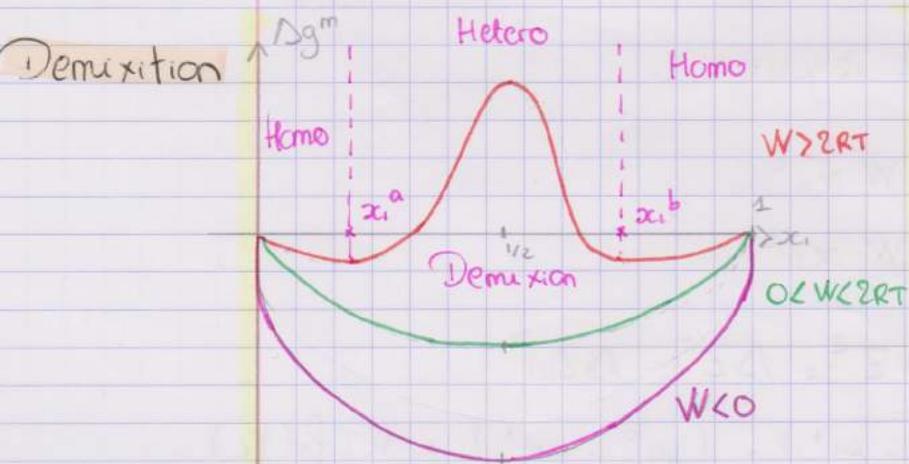
\uparrow nb sites voisins \uparrow P(z) \uparrow voisin S₂ \uparrow énergie S₁-S₂

$$\Rightarrow \Delta H^m = z \cdot \Delta E \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\hookrightarrow \underline{W = z \cdot \Delta E} \quad \left(\frac{1}{2} S_1 - S_1 + \frac{1}{2} S_2 - S_2 \rightarrow S_1 - S_2 \right)$$

$\bullet \Delta E > 0 \Rightarrow S_1 - S_1$ et $S_2 - S_2 \oplus$ stable que $S_1 - S_2$

$\bullet \Delta E < 0 \Rightarrow \ominus \oplus \oplus \oplus$



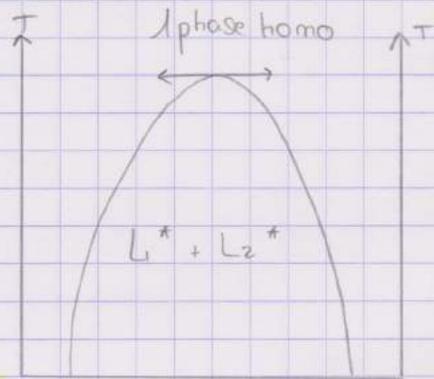
Si $\underline{W > 2RT}$ on a demixion pour minimiser ΔG^m , avec compo 2 phases x_1^a et x_1^b

Δ Pentes ∞ en $x_1 = 0$ et $1 \Rightarrow$ entropie donne toujours miscibilité non nulle

Fiche Thermodynamique Chimique II

• Démixtion si $W \geq 2RT$

↳ Température lim $T_c = W/2R$ au dessous syst homo non stable



$W > 0 \Rightarrow S_1 S_2 \ominus$ soluble \Rightarrow démixtion

Haute T° entropie favorise mixtion

- Azeotrope par mélange sym

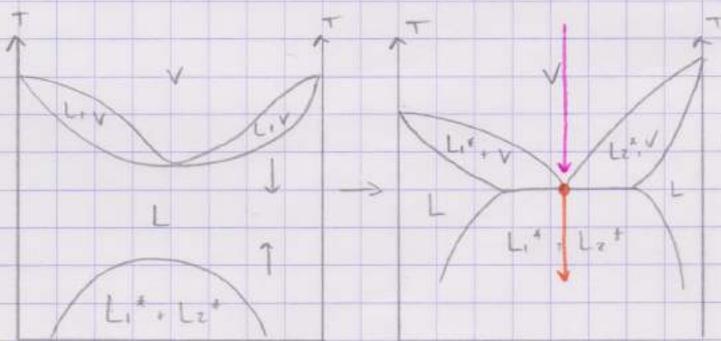
$$\left. \begin{array}{l} \bullet y_1 + y_2 = 1 \quad x_1 + x_2 = 1 \\ \bullet P_i(y_i) = \frac{W}{RT} x_j^2 = \frac{P_{i,i}^*}{R} \left(\frac{1}{T_{i,i}^*} - \frac{1}{T} \right) \end{array} \right\} (i=1,2)$$

$$\Rightarrow T_{az} = T^* \left(1 - \frac{W}{L_i P_{i,i}^*} \right)$$

↳ $W > 0$: azeotrope à min de T

↳ $W < 0$: azeotrope à max de T

$W > 0$



Intero^s de fase \oplus négligeable

en Ψ gaz $\Rightarrow \oplus$ longtemps

quand trop fort par gaz
démixtion directement

↳ H_2O/HNO_3 et $CHCl_3$ /acétone en azeotrope max T

