

# Thermochimie

## Vocabulaire, état standard de référence

L'équation bilan est la représentation symbolique d'une transformation chimique. Il faut indiquer les phases. Les coefficients stoechiométriques sont positifs. Les nombres stoechiométriques sont algébriques. Forme compacte :  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ .

Molalité : nombre de mole par masse du solvant. Peut être utile lorsque le volume du solvant est plus dur à calculer.  
Ex : mélange eau/éthanol.

Etat standard de référence d'un corps pur : état d'agrégation (phase allotropique) le plus stable la pression standard  $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$  et à la température donnée.

- Pour un gaz, l'état standard est pris à  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  avec un comportement idéal de gaz parfait.
- Pour une phase condensée (solide, liquide), l'état standard est la phase pure, l'état standard est pris à la pression  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ ,
- Pour un mélange, l'état standard du solvant est le liquide pur à  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .
- Pour un mélange, l'état standard du soluté est pris avec un comportement idéal de solution infiniment diluée, à  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  et à la concentration  $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$ .

Exemple : l'état standard du carbone est le graphite, pas le diamant. Lors de mesures, les mélanges ne sont pas idéaux → les données thermodynamiques tabulées des états standards sont souvent le résultat d'extrapolations de données expérimentales.

## Grandeurs thermodynamiques

### Jeux de variables, grandeur molaire partielle, grandeur de réaction

#### Jeux de variables en thermochimie

Le jeu de variables  $(p, T, n_1, \dots, n_j)$  constitue les variables de Gibbs, avec  $\{n_i\}$  les quantités de matière. A l'aide de la relation  $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$ , on peut aussi considérer le jeu de variables  $(p, T, n_{1,0}, \dots, n_{j,0}, \xi)$  qui constitue les variables de De Donder. Ainsi, l'évolution du système dépend des concentrations initiales. Par abus de notation, comme la composition initiale du système ne change pas dans les transformations, on peut abréger le jeu de variables en  $(p, T, \xi)$ .

#### Grandeurs molaires partielles

Grandeur molaire partielle d'une grandeur extensive  $X$  :  $X_{m,i} = (\partial X / \partial n_i)_{T,p,n_j \neq n_i}$ . La grandeur extensive  $X$  s'exprime :  $X = \sum_i n_i X_{m,i}$  (démonstration : fonctions homogènes d'Euler). En général,  $X = V, S, G, H, U$ . A cause des interactions entre constituants,  $X_{m,i} \neq X_{m,i}^*$  la grandeur molaire partielle du corps pur. Approximation de mélange idéal →  $X_{m,i} = X_{m,i}^*$ .

#### Grandeurs de réaction, opérateur de Lewis

Grandeurs de réaction : on passe des variables de Gibbs aux variables de De Donder pour décrire le système avec l'avancement  $\xi$ . Le tableau d'avancement donne  $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$  qui donne  $\partial n_i / \partial \xi = \nu_i$ . On définit l'opérateur de Lewis  $\Delta_r \equiv \partial / \partial \xi$ . La règle de la chaîne donne  $\Delta_r \equiv \partial / \partial \xi = \sum_i \nu_i \partial / \partial n_i$  et la grandeur de réaction de  $X$  par :  $\Delta_r X$  qui vérifie  $\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_{m,i}$ . La dérivée par rapport à l'avancement est une simple somme de grandeurs molaires partielles. Pour des composés dans leur état standard, on note  $\Delta_r X^\circ$ . Pour  $G$ ,  $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ .

## Enthalpie de réaction, exemples

### Enthalpie de réaction et échange thermique

L'enthalpie de réaction est  $\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i}$ . Le signe donne le sens des échanges thermiques : si  $\Delta_r H > 0$ , réaction endothermique, si  $\Delta_r H < 0$ , réaction exothermique.

## Enthalpie standard de formation

Enthalpie standard de formation : enthalpie standard de réaction pour former une mole (*i.e.* coefficient stoechiométrique du produit est 1) de ce composé à partir des corps purs, simples, dans leur état standard de référence. Par définition, l'enthalpie standard des corps purs simples dans leur état standard (CPSESR) est nulle.

Element	H	O	N	He	F	Cl	Na	C	Fe	Cu	I	Br
CPSES	H <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	He(g)	F <sub>2</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> (g)	Na(s)	C(graph)	Fe(α)	Cu(α)	I <sub>2</sub> (s)	Br <sub>2</sub> (liq)

Exemples :  $\Delta_f H^\circ(H_2(g)) = 0$ ,  $\Delta_f H^\circ(H_2(l)) \neq 0$  car l'état gazeux n'est pas à l'état standard de H<sub>2</sub>,  $\Delta_f H^\circ(O_3(g)) \neq 0$  car l'ozone n'est pas simple.

## Calcul d'enthalpie de réaction, cycle de Hess

Calcul d'enthalpie de réaction avec un cycle de Hess. Dissocier les réactifs en leur corps purs simples à l'état standard et former les produits. On obtient  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$ . Typiquement, il faut faire des changements d'état, des ionisations, des dissociations. Attention, quand on utilise les énergies de liaison, énergies réticulaires, AE, EI, les constituants doivent être en phase gaz (il faut au préalable faire des vaporisation/liquéfactions).

Autre méthode : avec les enthalpies de dissociation d'une liaison. Cependant, les enthalpies de liaison sont moyennées sur des molécules représentatives, c'est moins précis qu'avec les enthalpies de liaison. De plus, les énergies de liaison, énergies réticulaires, affinité électroniques, énergie d'ionisation sont des énergies internes  $\Delta_r U^\circ$  à 0 K. Elles sont souvent confondues avec les enthalpies correspondantes à 298 K.

## Enthalpie standard de combustion

Enthalpie standard de combustion : enthalpie standard de la combustion dans le dioxygène pur. Tous les composés sont à l'état standard → l'eau produite doit être liquide.

## Energie réticulaire

L'énergie réticulaire  $E_r$ , est l'énergie nécessaire pour décomposer une mole d'un solide cristallisé en ses constituants en phase gazeuse. Ex :  $\text{NaCl}(s) = \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$ .

## Enthalpie et enthalpie standard

En utilisant  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ , en divisant par  $T$  et en dérivant par rapport à  $T$ , avec Gibbs-Helmholtz (*vide infra*),  $-H_m/T^2 = -H_m^\circ/T^2 + R(\partial \ln a_i / \partial T)_{p,\xi}$ . Ainsi, pour le gaz parfait, les mélanges idéaux, les phases incompressibles,  $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$  *i.e.* l'enthalpie standard de réaction est confondue avec l'enthalpie de réaction. C'est aussi une bonne approximation lorsque les coefficients d'activité ne dépendent pas de la température.

## Effet de $T$ sur les grandeurs thermodynamiques

### Effet de la température, loi de Kirchoff

Pour l'enthalpie  $H$ ,  $p$  est une des variables naturelles. On définit la capacité calorifique à pression constante  $\partial H^\circ / \partial T)_{p,\xi} = C_p^\circ$ . On a donc :  $\partial \Delta_r H^\circ / \partial T)_{p,\xi} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ$ . En intégrant en  $T$ ,  $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p,m}^\circ(T') dT'$ . C'est la loi de Kirchoff.

Pour l'énergie interne  $U$ ,  $V$  est une des variables naturelles. On définit la capacité calorifique à volume constant  $\partial U^\circ / \partial T)_{V,\xi} = C_V^\circ$ . De même,  $\partial \Delta_r U^\circ / \partial T)_{V,\xi} = \Delta_r C_V^\circ = \sum_i \nu_i C_{V,i}^\circ$ . En intégrant en  $T$ ,  $\Delta_r U^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_V^\circ(T') dT'$ .

Pour l'entropie  $S$ , si la transformation est isobare, on utilise  $dH = C_p dT + \partial H / \partial p)_{T,p} dp = T dS + V dp$ . D'où  $\partial S / \partial T)_{p,\xi} = C_p / T$ . En raisonnant, sur  $dH_m = T dS_m + V_m dp$ , on aurait obtenu  $\partial S_m / \partial T)_{p,\xi} = C_{p,m} / T$ . Ceci se traduit pour la grandeur de réaction  $\partial \Delta_r S^\circ / \partial T)_{p,\xi} = \Delta_r C_p^\circ / T = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ / T$ . Pour une transformation isochore, on utilise  $dU_m = C_{V,m} dT + \partial U / \partial V)_{T,p} dV = T dS_m + V_m dp$ . D'où,  $\partial S_m / \partial T)_{V,\xi} = C_{V,m} / T$  et  $\partial \Delta_r S^\circ / \partial T)_{V,\xi} = \Delta_r C_V^\circ / T$ . Lors d'un changement d'état,  $S$  est discontinue de saut  $L/T$  où  $L$  est la chaleur latente.

Pour l'enthalpie libre  $G$ , on utilise la relation  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$  obtenue en sommant les grandeurs molaires. Alternativement, en écrivant  $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$  et en utilisant  $\partial \mu / \partial T)_{p,\xi} = -S_m$ , on obtient  $\partial \Delta_r G^\circ / \partial T)_{p,\xi} = -\Delta_r S^\circ$ .

## Approximation d'Ellingham

Approximation d'Ellingham : les grandeurs de réaction ne dépendent pas de  $T$ , *i.e* considérer  $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$  dans la loi de Kirchoff. Elle est souvent utilisée pour  $S$  et  $H$  afin de calculer  $\Delta_r G$ . En pratique, les  $C_{p,i}^\circ$  sont proches et  $\sum_i \nu_i \sim 0$ , ce qui justifie l'approximation d'Ellingham. L'approximation d'Ellingham est moins respectée en métallurgie et en hauts fourneaux. Si les écarts sont élevés, il faut utiliser les lois de Kirchoff.

## Coefficients thermoélastiques

On définit le coefficient thermoélastique  $\alpha$  (pour le volume) ou coefficient de dilatation isobare  $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_p$ . On définit le coefficient thermoélastique  $\beta$  (pour la pression) :  $\beta = (1/p)(\partial p/\partial T)_V$ .

## Effet de $p$ sur les grandeurs thermodynamiques

Pour l'entropie  $S$ , les dérivées croisées de  $G$  donnent :  $\partial S/\partial p)_T = -\partial V/\partial T)_p$ . Idem  $S \rightarrow S_m$  et  $V \rightarrow V_m$ . Ainsi,

$$\partial S_m/\partial p)_T = -V_m \alpha.$$

Coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T = (-1/V)(\partial V/\partial p)_T = (-1/V_m)(\partial V_m/\partial p)_T = (1/\rho)(\partial \rho/\partial p)_T$ . Idem isentropique :  $\chi_S = (-1/V)(\partial V/\partial p)_S$

## Potentiel chimique

### Définition et signification du potentiel chimique

Le potentiel chimique  $\mu$  intervient lorsqu'il peut y avoir des échanges de matière avec l'extérieur ou entre 2 phases : c'est la variable conjuguée du nombre de particules. On définit le potentiel chimique par :  $\mu_i = \partial U/\partial n_i)_{T,p,n_j \neq n_i} = \partial G/\partial n_i)_{T,p,n_j \neq n_i} = \dots$  idem avec  $H$  et  $F$ . Pour deux systèmes pouvant s'échanger des particules, l'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques  $\mu_1 = \mu_2$ . C'est l'analogie de l'équilibre de  $T$  et  $p$  pour deux systèmes à l'équilibre thermique et mécanique.

### Lien avec $G$

Pour un corps pur, comme la  $G$  est extensive et dépend d'une seule variable extensive  $N$ , on a la propriété  $G(T,p,N) = N\mu(T,P)$  donc  $\mu = G/N = g$ , c'est la version intensive de  $G$  (on note  $g$  pour le corps pur). Pour des constituants  $i$  dans une seule phase, ce n'est plus valable,  $G = \sum_i n_i \mu_i$ . A la différence du corps pur  $\mu_i(T,p,x_j)$  dépend de la composition du système, on a  $g(T,P) = \mu_i(T,p,x_i = 1, x_{j \neq i} = 0)$ . Dans le cas général,  $G = \sum_i \sum_\alpha n_i^\alpha \mu_i^\alpha$  où  $\alpha$  désigne la phase.

### Différentielle du potentiel chimique

En différenciant la relation  $G = \sum_i n_i \mu_i$ , on obtient la relation de Gibbs-Duhem :  $d\mu_i = -S_{m,i}dT + V_{m,i}dp$ . On pourrait les retrouver en calculant les dérivées croisées de  $G$ .

### Effet de la pression

La différentielle de  $\mu$  donne  $\partial \mu/\partial p)_T = V_m$ . Pour un gaz parfait,  $\partial \mu/\partial p = RT/p$  et donc  $\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln(p/p^\circ)$ . Pour un gaz réel, on pose par analogie :  $\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln(f/p^\circ)$  où  $f$  est la fugacité du gaz. Pour une phase condensée, l'effet de la pression sur  $\mu$  est souvent négligeable car  $V_m = M/\rho$  est négligeable par rapport à la phase gaz. Sinon en première approximation,  $V_m$  est indépendant de  $P$  et  $\mu(T,P) = \mu(T) + V_m(p - p^\circ)$ . **ODG:** Pour un gaz parfait,  $V_m = 22.4$  L/mol dans les cntp. Dans les phases condensées,  $V_m \sim 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/mol. Exemples où il faut prendre en compte l'effet de la pression pour les phases condensées : calculs de pression osmotique, pression de formation du diamant.

Application : pression nécessaire pour former du diamant à partir du graphite. **ODG:**  $p > 10^4$  bar  $\rightarrow$  les enclumes doivent être dures, typ. en diamant. Problème de la répartition de la pression. Nécessité d'une haute température pour favoriser la cinétique. Quand on repasse à pression ambiante, la reconversion en graphite est lente : le diamant est métastable.

### Effet de la température

La différentielle de  $\mu$  donne  $\partial \mu/\partial T)_p = -S_m$ . Comme l'entropie augmente avec le nombre de particules, à température et pression fixées,  $S_m = \partial S/\partial n)_{T,P} > 0$  donc  $\mu$  décroît avec la température.

## Effet du mélange

Dans le cas général,  $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  où  $a_i = 1$  pour un solide seul dans sa phase,  $a_i = p_i/p^\circ$  pour un gaz parfait,  $a_i = f_i/p^\circ$  pour un gaz réel,  $a_i = x_i$  pour un mélange idéal en phase condensée avec  $x_i$  la fraction molaire,  $a_i = c_i/c^\circ$  pour une solution idéale,  $a_i = \gamma_i x_i$  pour des mélanges non idéaux, avec  $\gamma_i$  le coefficient d'activité. Pour un gaz parfait, la pression et le mélange ont un effet analogue : comme  $p_i = x_i p$ , augmenter  $p$  ou  $x_i$  revient au même pour l'activité donc pour le potentiel chimique.

## Entropie de mélange (idéal)

L'entropie du mélange est  $S(T, P, \{x_i\}) = \sum n_i S_{m,i}(T, P, x_i)$  d'après la relation d'Euler. Or pour un gaz parfait seul  $S_{m,i}^*(T, P) = C_{p,m} \ln T/T^\circ - R \ln p/p^\circ$  et pour un même gaz dans un mélange on remplace la pression  $p$  par la pression partielle  $p_i$  :  $S_{m,i}(T, P, x_i) = C_{p,m} \ln T/T^\circ - R \ln p_i/p^\circ = S_{m,i}^*(T, P) - R \ln x_i$  d'où  $S_m(T, P, \{x_i\}) = \sum x_i S_{m,i}^*(T, P) - R \sum x_i \ln x_i$ . Le premier terme est celui des gaz purs seuls dans leur phase, le deuxième est lié au mélange. On définit l'entropie de mélange idéal :  $S_m^{mix}(\{x_i\}) = -R \sum x_i \ln x_i$ .

## Relations entre variables

### Relation d'Euler

$G$  est extensive *i.e.*  $G(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda G(T, p, n_1, \dots, n_k)$ , c'est une fonction homogène d'Euler, donc  $G = \sum_i n_i \mu_i = U + PV - TS$ . Comme aussi  $G = H - TS$ ,  $\mu = H_m - TS_m$ .

### Relation de Gibbs-Duhem

Relation de Gibbs-Duhem pour  $X$  grandeur extensive. Obtenue en écrivant la définition de  $dX$  et en différenciant la relation  $X = \sum_i n_i X_{m,i}$ . On obtient :  $\sum_i n_i dX_{m,i} = \partial X/\partial T)_{p,n_i} dT + \partial X/\partial p)_{T,n_i} dp$ .

Pour  $X = G$ , on a la relation sur  $\mu$  :  $\sum_i n_i d\mu_i = V dp - S dT$ . A  $T$  et  $p$  fixés ( $dT = 0, dp = 0$ ),  $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ . Pour  $X = V$ , à  $T$  et  $p$  fixés,  $\sum_i n_i dV_{m,i} = 0$ .

### Relation de Mayer

Relation de Mayer. Ecrire  $dS$  de deux manières : avec les variables  $(T, p)$ , ce qui fait apparaître  $C_p$  et avec les variables  $(T, V)$ , ce qui fait apparaître  $C_v$ . Exprimer  $dp$  avec le jeu de variable  $(T, V)$  et identifier le terme devant  $dT$  → relation de Mayer  $C_p - C_v = T(\partial p/\partial T)_V (\partial V/\partial T)_p = \alpha \beta p V T$ . Pour un gaz parfait  $C_p - C_v = nR$ .

### Relation de Gibbs-Helmholtz

En utilisant  $\mu = H_m - TS_m$  et  $\partial \mu/\partial T)_p = -S_m$ , on obtient  $\partial(\mu/T)/\partial T)_p = -H_m/T^2$  la relation de Gibbs-Helmholtz. Applications : calcul de l'effet de  $T$  sur la variation de la constante d'équilibre *i.e.* la loi de Van't Hoff.

### Relations de Maxwell

Dès qu'on dispose de fonctions d'état, on dispose des relations de Maxwell associées. Utiliser les dérivées croisées  $\partial^2 G/\partial x \partial y$ . Utile pour retrouver les dérivées partielles de  $\mu$ .

### Liens entre les grandeurs standard

En utilisant  $\mu = H_m - TS_m$  et en sommant, on obtient le lien :  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ . Pour un changement d'état, la transformation se fait à  $T$  et  $p$  constants donc  $G$  constant. Ainsi,  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$  et donc  $L_{vap}/T = \Delta S_{vap}$ .

## Propriétés colligatives

Propriétés colligatives : ne dépendant pas du type de composé, mais des fractions molaires. Exemples d'application de l'égalité des potentiels chimiques.

## Pression osmotique

Pression osmotique. A l'équilibre, la différence en activité est compensée par une différence en pression. Compartiment avec A pur séparé par une membrane perméable seulement à A d'un compartiment avec des solutés de fraction molaire  $x_i$ . Egalité des potentiels chimiques  $\rightarrow \mu_A^\circ = \mu_A^\circ + RT \ln(1 - \sum x_i) + V_{m,A} \Delta p$ . Cas où A est majoritaire  $\sum x_i \ll 1$  :  $\Delta p V_{m,A} = (\sum x_i) RT$ . Formule analogue à la loi des gaz parfaits. Pour le dessalement de l'eau de mer, on fait l'osmose inverse : on applique une pression supérieure à la pression osmotique pour faire passer de l'eau salée vers l'eau pure. Les avantages sont : l'absence d'ajout de produits et un respect de l'environnement. Les inconvénients sont : la durée de vie et le coût des membrane, l'énergie consommée par la pompe.

## Augmentation du point d'ébullition en présence de soluté

Solution en A peu volatil (typ. sel ionique) avec soluté dilué B en équilibre avec vapeur en A  $\rightarrow \mu_{A,l}^\circ(T'_{eb}) + RT'_{eb} \ln x_A = \mu_{A,g}^\circ(T'_{eb}) + RT'_{eb} \ln p_A/p^\circ \approx \mu_{A,g}^\circ(T)$ . A l'ébullition sans soluté,  $\mu_{A,l}^\circ(T_{eb}, x_A) = \mu_{A,g}^\circ(T_{eb})$ . En posant  $\Delta T \equiv T'_{eb} - T_{eb}$ , en soustrayant et à pression fixée,  $RT \ln(x_A) = \Delta \mu_{A,g}^\circ - \Delta \mu_{A,l}^\circ \approx (s_l^* - s_g^*) \Delta T = -\Delta S_{vap}^* \Delta T = -L_{vap}^* \Delta T / T_{eb}$  où on a utilisé Gibbs-Duhem avec  $dp \approx 0$ . En considérant  $x_B = 1 - x_A \ll 1$ , on obtient la loi de l'ébullioscopie.  $T'_{eb} - T_{eb} \approx x_B RT_{eb}^2 / L_{vap}$  ou plus généralement  $T - T_{eb} \approx (\sum x_i) RT_{eb}^2 / L_{vap}$  où les  $x_i$  rendent compte des ions et contre-ions. En présence de soluté, la température d'ébullition augmente. Application : ajouter du sel à l'eau des pâtes ne fait pas bouillir plus vite.

## Abaissement du point de solidification en présence de soluté, loi de la cryoscopie

Analogie de la démarche précédente avec (s)  $\rightarrow$  (l),  $L_{fus} \rightarrow L_{vap}$ . Loi de la cryoscopie.  $T - T_{fus} \approx -x_B RT_{fus}^2 / L_{fus}$ . Applications : salage des routes en hiver pour baisser la température de solidification de l'eau, méthode de mesure de  $x_B$  par mesure de température de changement d'état.

## Premier principe

### Énoncé, application courante

Premier principe et applications. Énoncé :  $dU = \delta W + \delta Q$  avec des mots. Ici,  $dU = \Delta_r U^\circ d\xi + C_V dT$ , terme physique et terme chimique. Passage à  $U \rightarrow H$  pour des transformations isobares :  $\delta W_p = -pdV$  s'annule avec  $d(pV) = Vdp + pdV$  et  $dp = 0$  en isobare. Pour une réaction isobare, totale, adiabatique :

$$\xi_{max} \Delta_r H^\circ + \sum_i n_i C_p^\circ(i) \Delta T = 0 \quad (1)$$

où les  $n_i$  sont les quantités de matière des espèces en fin/début de réaction. En effet, comme  $H$  est une fonction d'état, on peut décomposer la transformation en : (1) la réaction chimique (2) chauffage des espèces présentes dans le milieu. On peut échanger (1) et (2) car  $H$  est une fonction d'état, suivant la température à laquelle les données sont fournies. Il peut y avoir une différence des résultats lorsqu'on utilise l'approximation d'Ellingham. Cette relation lie la variation de température à l'énergie produite/consommée par les réactifs.

Cas courant : si la réaction est totale et les réactifs sont introduits en quantités stoechiométriques,  $n_i = \nu_i \xi_{max}$  et  $\Delta T$  ne dépend plus de  $\xi_{max}$ .

### Quand peut-on assimiler $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^\circ$ ?

✦ Dunod PSI.

**Pour un gaz parfait** Le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)$$

En divisant par la température, nous obtenons :

$$\frac{\mu_i(T, p)}{T} = \frac{\mu_i^\circ(T)}{T} + R \ln \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)$$

avec le résultat essentiel que le deuxième terme du second membre est indépendant de la température. Ainsi, lors d'une dérivation partielle par rapport à la température à pression et composition fixées, l'application de la relation de Gibbs-Helmholtz donne :

$$-\frac{H_i}{T^2} = -\frac{H_i^\circ}{T^2} \quad \text{soit : } H_i = H_i^\circ$$

**Pour un composé quelconque** Le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

La division par la température et la dérivation par rapport à celle-ci à pression et composition fixées conduit à :

$$-\frac{H_i}{T^2} = -\frac{H_i^\circ}{T^2} + R \left( \frac{\partial \ln(a_i)}{\partial T} \right)_{p, \text{comp.}}$$

L'activité  $a_i$  contient un terme de composition de phase et un coefficient d'activité. De façon générale, l'influence de la température sur le coefficient d'activité est faible et peut être souvent négligée. Le deuxième terme du second membre de l'égalité issue de l'application de Gibbs-Helmholtz est souvent négligé et donc, avec cette approximation :

$$H_i = H_i^\circ$$

**Conclusion** Voilà pourquoi, soit de façon rigoureuse (gaz parfaits, phases condensées incompressibles), soit de façon approchée (on néglige la dépendance des coefficients d'activité avec la température

$$\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$$

### Applications

Calcul de température de flamme, calorimétrie, réaction auto-entretenue.

## Second principe, constante d'équilibre, critère d'évolution

### Enoncé du second principe

Enoncé : pour tout système isolé, il existe une fonction d'état  $S$ , appelée entropie, qui ne peut que croître au cours de l'évolution.  $dS = \delta_e S + \delta_i S$  où  $\delta_i S \geq 0$  et  $\delta_e S = \delta Q_e/T$ .

### Critère d'évolution

Critère d'évolution :  $\delta_i S \geq 0$ . Pour une évolution monobare  $p_0$  et monotherme  $T_0$ ,  $\boxed{\Delta_r G d\xi < 0}$  pour une seule réaction.  $\sum \Delta_r G_k d\xi_k < 0$  pour plusieurs réactions. Démonstration : on applique le premier principe et le deuxième principe :  $\dot{U} = \delta W + \delta Q = -p_0 dV + T_0 \delta_e S$  et  $dS = \delta_e S + \delta_i S \rightarrow$  donc avec  $G_0 = U - T_0 S + p_0 V$ , on obtient  $\boxed{dG_0 = -T_0 \delta_i S \leq 0}$ . De plus, si le système est à l'équilibre thermique et mécanique en chaque instant,  $T = T_0$  et  $p = p_0$ , donc  $G = G_0$ . De plus la définition de  $V, T, \mu$  donne  $dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$ . A  $T = T_0$  et  $p = p_0$  constant,  $dG = \sum_i \mu_i dn_i$  avec  $\sum \mu_i dn_i = \sum_k \Delta_r G_k d\xi_k$  où  $k$  indice les réactions. D'où le résultat.

Affinité chimique (HP).  $\mathcal{A} = -\partial G/\partial \xi)_{T,p} = -\partial H/\partial \xi)_{S,p} = -\partial F/\partial \xi)_{T,V} = -\partial U/\partial \xi)_{S,V}$ . Condition d'évolution :  $\mathcal{A} d\xi \geq 0$ . A plusieurs réactions,  $\sum \mathcal{A}_k d\xi_k \geq 0$ . Formule de De Donder.

### Quotient de réaction, constante d'équilibre, évolution

Constante d'équilibre. Avec  $-\mathcal{A} = \Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$  où  $Q = \prod a_i^{\nu_i}$  est le quotient de réaction. On définit  $K^\circ(T)$  par  $\boxed{\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ(T) = 0}$  i.e. la valeur de  $Q$  qui réalise l'équilibre  $\Delta_r G = 0$ . L'affinité devient  $\mathcal{A} = RT(K/Q)$ . Loi d'action masse. Sens d'évolution :  $Q < K^\circ \rightarrow d\xi > 0$  sens direct,  $Q > K^\circ \rightarrow d\xi < 0$  sens indirect,  $Q = K^\circ$  équilibre.

Si la pression n'est pas égale à la pression standard,  $\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i + \int_{p^\circ}^p V_{m,i} dp') = \sum \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) + \int_{p^\circ}^p \Delta_r V dp' \rightarrow$  la condition d'équilibre devient  $Q = K^\circ \exp\left(-\int_{p^\circ}^p \Delta_r V/RT dp'\right)$ .

La seule valeur de  $K^\circ$  n'a pas d'implication sur le sens d'évolution de la réaction. Il faut regarder  $Q$  pour savoir de quel côté de l'équilibre on est. De plus, on peut rendre  $K^\circ$  arbitrairement grand en multipliant l'équation bilan par un entier  $n$  arbitrairement grand :  $K^\circ \rightarrow (K^\circ)^n$ .

Interprétation graphique :  $G$  évolue vers un minimum.  $\Delta_r G$  évolue vers 0.  $\Delta_r G$  diverge en  $\xi \rightarrow 0$  vers  $-\infty$  et en  $\xi \rightarrow 1$  vers  $+\infty$  i.e. quand l'activité des réactifs ou produits tend vers 0 dans le logarithme. En effet, il est toujours thermodynamiquement avantageux d'avoir des concentrations non nulles d'espèces en solution, sauf pour les espèces seules dans leur phase.

### Evolution de la constante d'équilibre avec la température

Gibbs-Helmholtz :  $\partial(\mu^\circ/T)/\partial T = -H^\circ_m/RT^2$ . En faisant  $\sum \nu_i$ ,  $\partial(\Delta_r G^\circ/T)/\partial T = -\Delta_r H^\circ/T^2$ . On obtient la relation de Van't Hoff :  $\boxed{\partial(\ln K^\circ)/\partial T = \Delta_r H^\circ/RT^2}$ . L'approximation d'Ellingham permet d'intégrer cette relation pour avoir  $K^\circ(T)$ .

## Rupture d'équilibre

Rupture d'équilibre. L'évolution de l'affinité peut ne pas satisfaire la condition d'équilibre. Ceci se produit typ. quand (i) un composé est seul dans sa phase ou quand (ii) il n'y a pas assez de réactif pour atteindre  $\xi_{eq}$  donné par  $K^\circ$  car  $\xi_{eq}$  doit vérifier  $\xi_{eq} < \min(n_{i,0}/\nu_i)$ . Exemple :  $Q < K_s$  pour les équilibres de solubilisation, ou dans les réactions  $A + B \rightarrow C$  où uniquement A a été introduit initialement, donc A ne peut réagir avec B pour atteindre l'équilibre, ou encore  $A \rightarrow B + C$  où il n'y a pas assez de A pour réaliser l'équilibre et A est consommé totalement. Lorsqu'il y a rupture d'équilibre, le système est dit au repos chimique.

Si l'opérateur impose une condition de plus que la variance ne permet, le système va évoluer vers la consommation totale d'un des réactifs et atterrir sur une situation où la variance est positive.

## Déplacement d'équilibre

### Relation générale

On se demande l'effet du changement de T,P,  $\{n_i\}$  sur l'équilibre, *i.e.* l'effet sur  $Q$ .

Point de vue général. Il faut utiliser la condition de stabilité de l'équilibre  $\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T,p} > 0$ . Pour cela, exprimer  $d\Delta_r G = -\Delta_r H / T dT + \Delta_r V dp + \partial^2 G / \partial \xi^2)_{T,p} d\xi$  car à l'équilibre,  $\Delta_r G = 0$  donc  $\Delta_r S = -\Delta_r H / T$ .

### Changement de température

La loi de Van't Hoff donne le sens de déplacement de l'équilibre selon le caractère exo/endothermique. On le retrouve avec les calculs du dessus où la condition d'équilibre donne pour une évolution isobare  $dp = 0$ ,  $\partial \xi / \partial T)_p = (\Delta_r H / T) / (\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T,p}$ . Le dénominateur est positif  $\rightarrow$  une élévation de température favorise le sens endothermique. Cela suit un principe de modération : on chauffe le système et il réagit dans le sens de son refroidissement.

### Changement de pression

La condition d'équilibre donne pour une évolution isotherme  $dT = 0$ ,  $\partial \xi / \partial p)_T = -(\Delta_r V / T) / (\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T,p}$ . Une augmentation de pression favorise la diminution du volume total *i.e.* le nombre total de moles en phase gaz. Principe de modération aussi.

### Changement de composition du système

Cas des mélanges idéaux.

$$Q = Q_{i \notin \text{gaz}} \prod_{i \in \text{gaz}} (p_i / p^\circ)^{\nu_i} = Q_{i \notin \text{gaz}} (\prod_{i \in \text{gaz}} n_i^{\nu_i}) (p / p^\circ / n_{\text{tot,gaz}})^{\sum \nu_{i,\text{gaz}}} = Q_{i \notin \text{gaz}} (\prod_{i \in \text{gaz}} n_i^{\nu_i}) (RT / V p^\circ)^{\sum \nu_{i,\text{gaz}}}$$

L'ajout d'un composé seul dans sa phase, d'activité 1, ne change pas la composition du système.

L'ajout d'un composé inerte en phase gaz. Isotherme et isochore  $\rightarrow$  pas de déplacement d'équilibre. Isotherme et isobare  $\rightarrow n_{\text{tot,gaz}}$  augmente, le système évolue pour faire augmenter le nombre total de moles en phase gaz (regarder le signe de  $\sum \nu_{i,\text{gaz}}$ ).

L'ajout d'un composé actif. Isotherme et isochore : l'équilibre est déplacé dans le sens de la consommation du composé. Isotherme et isobare : il faut comparer le terme en  $n_i^{\nu_i}$  et celui en  $(1/n_{\text{tot,gaz}})^{\sum \nu_{i,\text{gaz}}}$ . Le résultat dépend des quantités de matières des composés. Prendre la différentielle logarithmique de  $Q$ , en remarquant  $dn_i = dn_{\text{tot}}$  :

$$d \ln Q = dn_i / n_i (\nu_i - x_i \sum_j \nu_j)$$

Pour un ajout de mélange de gaz, le raisonnement est le même.

### Optimisation de la fraction molaire finale ou du rendement final

Pour une réaction du type  $A + B \rightarrow C$ , pour optimiser la fraction molaire finale de C, il faut introduire A et B en proportions stoechiométriques. Démo : différentier  $\ln K^\circ$  et faire  $dC = 0$ . On trouve  $dA = -dB$ . Cependant, pour optimiser le rendement  $n_C / n_{\text{réactif limitant}}$  (*i.e.* l'avancement final), ce n'est pas nécessairement les proportions stoechiométriques les meilleures.

### Compétition cinétique-thermodynamique pour une réaction exothermique. Optimisation industrielle

Pour améliorer la cinétique d'une réaction, il faut souvent chauffer le milieu. Mais pour des réactions exothermiques (ex : synthèse de l'ammoniac, du trioxyde de soufre), chauffer déplace l'équilibre vers la baisse de rendement. Cependant, on peut maximiser le rendement en décomposant la transformation en plusieurs étapes.

Le premier principe pour une transformation adiabatique donne  $\xi \Delta_r H + \sum n_i c_{p,i} \Delta T = 0$ . La température évolue linéairement avec l'avancement (et donc le rendement), en supposant que les grandeurs thermodynamiques ne dépendent pas de la température. Réacteur adiabatique + échangeur thermique qui refroidit. Graphiquement, sur l'espace (Q,T), on trace  $\eta(T)$  le rendement, décroissant avec T. L'évolution du système suit une droite croissante jusqu'à

atteindre la courbe  $\eta(T)$ . Le rendement est faible pour l'instant. On refroidit le système avec un échangeur thermique  $\rightarrow$  évolution horizontale sur le graphe. En faisant passer le système dans un réacteur adiabatique, le système évolue de nouveau vers la courbe  $\eta(T)$  et le rendement a augmenté (dessin). En répétant le processus, avec des réacteurs adiabatiques et des échangeurs thermiques en série, on peut atteindre un rendement de 98%. Il faut encore optimiser par rapport aux températures des réacteur et la composition du système.

Pour augmenter la pente des droites, ajouter des gaz inertes comme  $N_2$  pour absorber la chaleur et limiter l'élévation de température (on augmente  $\sum n_i c_{p,i}$ ).

## Composés diphasés, mélanges

Variance d'un système. Règle des phases de Gibbs :  $v = C + 2 - \phi - R$ . Exemples :  $C = 1, \phi = 1 \rightarrow v = 2$  c'est le corps pur,  $C = 1, \phi = 2 \rightarrow v = 1$  c'est le corps pur diphasé,  $C = 1, \phi = 3 \rightarrow v = 0$ , c'est le point triple.  $C = 2, \phi = 1 \rightarrow v = 3$  mélange binaire monophasé, il faut connaître T,P et la composition du système pour le caractériser. A la frontière d'un diagramme binaire  $C = 2, \phi = 2 \rightarrow v = 2$ . A la fusion d'un composé défini,  $R = 2$  car il y a un équilibre chimique entre le composé défini  $A_m B_n$  et les liquides ET une relation sur  $X_A^L$  et  $X_B^L$  donnée par la stoechiométrie du composé défini  $mX_A^L = nX_B^L$  et donc  $C = 3, \phi = 2, R = 2 \rightarrow v = 1$ .

### Equilibre d'un corps pur diphasé

Pour un composé pur diphasé,  $dG = dG_\alpha + dG_\beta = -(S_\alpha + S_\beta)dT + (V_\alpha + V_\beta)dp + \mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta$ . A T,P fixés, la conservation de la matière  $n_\alpha + n_\beta = n_{tot}$  donne  $dG = (\mu_\alpha - \mu_\beta)dn_\alpha$ . La condition  $dG \leq 0$  donne le sens d'évolution vers la formation de la phase de potentiel chimique le plus bas. Coexistence de deux phases uniquement à  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ . Démonstration analogue à l'équilibre thermique ou mécanique entre deux sous-systèmes.

### Volume de mélange

$\Delta V_m^E = V_{m,mélange} - x_1 V_{m,1}^* - x_2 V_{m,2}^* = x_1(V_{m,1} - V_{m,1}^*) + (1 - x_1)(V_{m,2} - V_{m,2}^*)$  En différenciant,  $d\Delta V_m^E = (V_{m,1} - V_{m,1}^*)dx_1 - (V_{m,2} - V_{m,2}^*)dx_1 + x_1 dV_{m,1} + (1 - x_1)dV_{m,2} = (V_{m,1} - V_{m,1}^*)dx_1 - (V_{m,2} - V_{m,2}^*)dx_1$  en utilisant Gibbs-Duhem pour  $V_m$  où  $V_m$  est le volume molaire dans le mélange,  $V_m^*$  est le volume molaire pour le corps pur seul.

Ainsi, sur un graphe  $\Delta V_m^E(x_1)$  qui montre le volume molaire du mélange eau/éthanol selon la fraction d'eau, l'intersection de la tangente en  $x_1$  avec les axes verticaux  $x_1 = 0$ ,  $x_1 = 1$  donne les variations du volume molaire  $(V_{m,1} - V_{m,1}^*)$  et  $(V_{m,2} - V_{m,2}^*)$

La variation du volume est due aux interaction eau/eau, eau/éthanol, éthanol/éthanol de nature différente.

### Mélange idéal

Un mélange est idéal si les interactions microscopiques entre constituants (ex : A-A, B-B, C-C, A-B, A-C, B-C) sont identiques. De manière équivalente, si le potentiel chimique vérifie  $\mu_A = \mu_A^{id}(T, P, x_A) = \mu_A(T, P) + RT \ln(x_A)$ .

### Gaz parfait

Un gaz est parfait est un gaz de particules sans interaction. L'énergie des particules est leur énergie cinétique. Ce modèle est valable lorsque  $p \rightarrow 0$  : les molécules de gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que l'on puisse négliger les interactions électrostatiques. Un gaz parfait suit la loi de Dalton  $p = \sum_i p_i$ . L'entropie d'un mélange de gaz parfaits est la somme des entropies des différents constituants, chacun d'eux occupant un volume égal au volume final du mélange.

### Loi de Raoult

Un mélange idéal de liquides surmontés de leur vapeur suit la loi de Raoult : la pression totale à l'équilibre au-dessus d'une solution idéale liquide est égale à la somme des pressions de vapeur saturante de ses constituants pondérées par les fractions molaires liquides de ceux-ci. Autrement dit, dans une solution idéale, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide,  $p_i = x_i^{liq} p_i^{sat}$ .

Pour un gaz parfait, on a aussi  $p_i = x_i^{gaz} p^{sys}$ . Si la pression totale est inférieure à la pression de Raoult  $p = \sum x_i^{liq} p_i^{sat}$ , l'interaction A-B est plus attractive que A-A ou B-B. Sinon, c'est l'inverse. La loi de Raoult est généralement vérifiée pour le composé largement majoritaire  $x_i \rightarrow 1$ . Démonstration : on écrit l'égalité des potentiels chimiques à  $p_{sat}$  :  $\mu_l(T, p_{sat}(T)) = \mu_l(T, p_{sat}(T))$  et on fait varier la composition du liquide et la pression totale (effet négligé dans la phase liquide) :  $\mu_l(T, p_{sat}(T)) + RT \ln x_i^{liq} = \mu_l(T, p_{sat}(T)) + RT \ln p_i/p_{sat}$  d'où  $x_i^{liq} = x_i^{gaz} = p_i/p_{sat}$ .

Application : le linge sèche mieux au contact d'un air sec i.e.  $p_i < p_{sat}$  pour abaisser le potentiel chimique de la phase gaz et ainsi transférer des molécules d'eau du liquide à la vapeur.

## Loi de Henry

Relation de Henry (1803). À température constante et à l'équilibre, la quantité de gaz dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. Moins forte que Raoult :  $p_i = k_i x_i^{liq}$  où  $k_i$  est une constante de proportionnalité. Utilisé pour les solutés fortement dilués  $x_i \rightarrow 0$ . Application en plongée : lors de la descente, la pression augmente, les quantités de  $N_2$  et  $O_2$  dissoutes dans le sang augmentent.  $O_2$  est consommé mais  $N_2$  reste. Lors d'une remontée rapide, l'azote dissout se dilate et forme des bulles qui peuvent obstruer les vaisseaux sanguins  $\rightarrow$  accident de décompression.

## Formule de Clausius-Clapeyron

Un corps pur est en équilibre entre deux phases A et B.  $d\mu_A = -S_{m,A}dT + V_{m,A}dp = d\mu_B = -S_{m,B}dT + V_{m,B}dp$ . Donc  $dp/dT = (S_{m,B} - S_{m,A}) / (V_{m,B} - V_{m,A}) = L_{A \rightarrow B} / T(V_{m,B} - V_{m,A})$ . Le fait que la masse volumique de l'eau solide soit inférieure à celle de l'eau liquide explique la pente négative de  $p(T)$  de la courbe de fusion dans le diagramme  $p, T$ .

## Exos

Si on mélange deux gaz parfaits différents à  $(P, T, V_1)$  et  $(P, T, V_2)$ , de manière adiabatique. Déterminer  $(P_f, T_f, V_1 + V_2)$ . Le premier principe donne  $\Delta U = 0$  donc avec la loi de Joule  $T = T_f$  et l'équation d'état des gaz parfaits donne  $P = P_f$ .

## Diagrammes binaires

### Variance, règles des phases de Gibbs, cas des mélanges binaires

Règle des phases de Gibbs  $v = C + 2 - \phi - R$ . Variables :  $P, T, C\phi$  fractions molaires dans chaque phase. Relations : la somme des fractions molaires dans chaque phase vaut 1  $\rightarrow \phi$ , unicité du potentiel chimique entre les phases de chaque constituant  $\rightarrow C(\phi - 1)$ . Constantes d'équilibre chimique  $\rightarrow R$ . Même si la variance est nulle (car l'expérimentateur impose des contraintes), il peut y avoir plusieurs solutions du système d'équations, typiquement dans un mélange avec azéotrope. Pour deux solides ou liquides non miscibles, il faut compter 2 phases. Pour deux constituants  $A, B$  indépendants ( $R = 0$ ) dans deux phases  $\alpha, \beta$ ,  $v = 2$ . La pression et la température fixent l'état du système (sauf pour les mélanges avec azéotrope où il y a deux compositions du système). On connaît l'état du système si on connaît  $x_B^\alpha(T, P)$  et  $x_B^\beta(T, P)$ .

### Diagramme binaire, axes

Souvent coupes iso-P ou iso-T pour ramener en 2D. En  $x_B^\alpha(T, P) = 0$  et  $x_B^\beta(T, P) = 0$ , on retrouve les propriétés de A et B purs (pression de vapeur saturante, température d'ébullition). Repérage du constituant le plus volatil.

### Théorème des moments chimiques, condition du système diphasique, interprétation graphique

Théorème des moments chimiques. Relie les fractions molaires totales en B aux quantités de matières totales dans les phases  $\alpha, \beta$ . Ecrire la quantité de matière d'un constituant de deux manières (fraction molaire totale et somme des fractions molaires dans chaque phase) :  $x_B(n^\alpha + n^\beta) = x_B^\alpha n^\alpha + x_B^\beta n^\beta \rightarrow n^\alpha / n^\beta = (x_B^\beta - x_B) / (x_B - x_B^\alpha)$ . Montre que graphiquement,  $x_B^\alpha < x_B < x_B^\beta$  (condition du système diphasique) *i.e.* le point représentant un système diphasé est entre les deux courbes  $x_B^\alpha(T, P), x_B^\beta(T, P)$ . Hors des courbes, le système est monophasé. A la traversée d'une courbe, il y a apparition ou disparition d'une phase. Interprétation graphique avec les leviers. Application : si on connaît le nombre de moles introduites de chaque constituant, on peut remonter à toutes les compositions ( $n^\alpha / n^\beta$  donné par le théorème des moments,  $n^\alpha + n^\beta = n_{tot}$  connu).

### Fraction molaire et fraction massique

Fraction molaire et fraction massique  $w_B^\alpha$ . On peut exprimer les  $x$  en fonction des  $w$  en écrivant  $x$  en fonction des  $n$  de chaque constituant, transformer  $n$  en  $m$  avec  $M$  et enfin passer de  $m$  à  $w$  (les masses des phases se simplifient). Idem on peut exprimer les  $w$  en fonction des  $x$  en passant par  $n$ .

## Résumé sur les diagrammes solide/liquide Allure.

Miscibilité totale → fuseaux. Miscibilité totale et mélange non idéal → point indifférent. Miscibilité partielle → eutectique et oreilles sur les côtés. Miscibilité nulle → eutectique sans oreilles.

**Lecture.** Pour un système biphasique, on lit la composition du système (espèces en présence et composition quantitative) en regardant l'intersection de l'horizontale avec les courbes de phase ("théorème de l'horizontale"). En particulier, quand on croise l'eutectique, les compositions des 3 phases sont données par : les 2 extrémités du plateau eutectique (phases 1 et 2) et le point eutectique (phase 3).

## Diagramme binaire liquide/vapeur

### Définitions : courbe de rosée, ébullition. Lecture

On se place à pression fixée.

**Courbe d'ébullition**  $T = f(x_B^{liq})$  : sépare  $L$  de  $L + V$ . **Courbe de rosée**  $T = g(x_B^{gaz})$  : sépare  $V$  de  $L + V$ .

Lecture d'un diagramme binaire. La courbe d'ébullition  $T = f(x_B^{liq})$  donne la composition du liquide à la première bulle lors d'une vaporisation ou encore de la première goutte lors d'une liquéfaction, lorsque le système traverse la courbe de rosée. La courbe de rosée,  $T = g(x_B^{gaz})$  donne la composition de la vapeur à la formation de la première goutte lors d'une liquéfaction ou encore de la première bulle lors d'une vaporisation lorsque le système traverse la courbe d'ébullition. Pour cela, utiliser les intersections avec l'horizontale passant par le point de changement d'état (sans traverser le domaine biphasé). La convention du nom est celle de la transformation, pas celle de la composition. Dans le domaine biphasique, on lit la composition des phases avec l'intersection de l'horizontale avec les courbes de rosée/ébullition. Pour déterminer les quantités de matière en chaque phase, il faut utiliser le théorème des moments. Lors d'une traversée du domaine biphasique, la composition de la phase gaz (liquide) décrit la portion de courbe de rosée (ébullition) balayée par les intersection avec les horizontales (dessin). Placer les phases en considérant que les hautes pressions et basses températures favorisent les liquides.

### Diagramme binaire L/V des mélanges idéaux

Cas des mélanges idéaux. Dans un diagramme iso-T, la courbe d'ébullition est une droite. La courbe de rosée est une hyperbole. En effet, pour la courbe d'ébullition  $p^{sys}(x_B^{liq})$  appliquer la loi de Raoult  $p^{sys} = p_A + p_B = x_A^{liq} p_A^{sat} + x_B^{liq} p_B^{sat} = (1 - x_B^{liq}) p_A^{sat} + x_B^{liq} p_B^{sat} = p_A^{sat} + x_B^{liq} (p_B^{sat} - p_A^{sat}) = p^{sys}(x_B^{liq})$ . Pour la courbe de rosée  $p^{sys}(x_B^{gaz})$ , relier  $x_B^{gaz}$  et  $x_B^{liq}$  avec la loi de Dalton et la loi de Raoult qui donnent la pression partielle en B dans la phase gaz  $p_B$  :  $p_B = x_B^{liq} p_B^{sat} = x_B^{gaz} p$ . On peut montrer que la courbe d'ébullition est au-dessus de la courbe de rosée. Pour le diagramme iso-T, utiliser les expressions précédentes et substituer  $p^{sat}(T)$ . Expression de  $p^{sat}(T)$  par rapport à une référence en intégrant la formule de Clausius-Clapeyron avec les hypothèses : (i) enthalpie de vaporisation  $\Delta_{vap}H$  indépendant de T (ii) volume molaire de la phase liquide négligeable devant celui de la phase gazeuse (iii) gaz parfait.

### Diagramme binaire L/V de mélanges non idéaux

Le diagramme binaire liquide vapeur d'un mélange réel peut être (i) sans extremum : domaine biphasique généralement plus élargi que dans le cas idéal. Exemple : eau ammoniac. (ii) avec extremum : point correspondant au mélange homoazéotrope (azéotrope vient du grec : "qui bout sans changement"), de composition homoazéotropique, qui change d'état à température constante. La composition azéotropique : dépend de la température.

Mélange binaire à déviation positive (en iso-T, les courbes de rosée et d'ébullition sont au-dessus du cas idéal), à avec azéotrope à minimum (en iso-P). Exemples : eau/éthanol, hexane/acétone, propan-2-ol/benzène. Mélanges binaire à déviation négative, avec azéotrope à maximum. Exemples : eau/acide sulfurique  $H_2SO_4$ , eau/acide nitrique  $HNO_3$ , chloroforme/acétone. Un mélange azéotrope change d'état à température constante, comme un corps pur → un azéotrope se traduit par un palier sur la courbe de refroidissement (variance réduite nulle).

**Théorème de Gibbs-Konovalov** : si la courbe d'ébullition a un extremum, la courbe de rosée aussi au même point → à la composition azéotrope, les tangentes sont horizontales. Preuve (wikipedia) : écrire Gibbs-Duhem pour les deux phases, soustraire,  $dT = 0$  en iso-T,  $dP = 0$  en l'extremum →  $(x_A^\alpha - x_A^\beta)(d\mu_B - d\mu_A) = 0$  et  $d\mu_B \neq d\mu_A$  en général. La composition azéotropique dépend de la pression. Dans un diagramme binaire liquide/vapeur avec azéotrope, deux mélanges sont possibles à température et pression fixées, donc variance nulle (dessin). Pour le calcul des courbes, reprendre les calculs dans le cas idéal avec les coefficients d'activité. Mais en pratique, on utilise les courbes de rosée/ébullition pour déterminer les coefficients d'activité.

### Application à la distillation fractionnée

Application à la distillation fractionnée. Plateaux en industrie (schéma), colonne à distiller en laboratoire (schéma). La phase liquide du plateau  $n + 1$  a la composition de la phase gazeuse du plateau  $n$ . La température décroît en augmentant les plateaux. Le nombre de plateaux est un paramètre important de l'efficacité de la purification. Dessin

sur un diagramme binaire sans azéotrope, construction en marche d'escalier : le liquide porté à ébullition donne des bulles de gaz (déplacement horizontal) qui refroidissent et se condensent en gouttes de même composition que la bulle (déplacement vertical vers le bas, traversée du domaine biphasique). Les gouttes se vaporisent en gaz etc. Evolution de la vapeur et de la solution dans le ballon (sens opposés). Les vapeurs de la tête de colonne s'enrichissent en composé le plus volatil. Cas d'un diagramme avec azéotrope à maximum : l'homozéotrope empêche la purification, la composition du milieu à purifier tend vers la composition homozéotropique. Cas d'un diagramme avec azéotrope à minimum : le milieu tend vers un composé pur A ou B selon la position initiale par rapport à l'azéotrope, l'émission de vapeurs tend vers la composition azéotropique. En pratique, la présence d'autres composés moins volatils que le produit pur limite la purification. L'utilisation de pression réduite permet d'abaisser la température ou faire disparaître les azéotropes. Distillation de l'éthanol à partir d'un mélange eau/éthanol/benzène ou par utilisation de solides insolubles dans l'éthanol formant des hydrates qui fixe en phase solide l'eau résiduelle.

## Diagramme binaire liquide/liquide/(vapeur)

### Diagramme binaire liquide/liquide

On se place à pression fixée. Il y a deux domaines : biphasé et monophasé. On peut observer trois allures :

- La miscibilité réciproque augmente avec la température. Le domaine biphasique est en bas (températures froides) et le domaine monophasique est en haut (températures chaudes). La dissolution est endothermique d'après la loi de Van't Hoff. C'est le cas le plus courant. La frontière concave et présente un maximum à la **température de consolution**  $T_{CS}$ , où la tangente est horizontale.
- La miscibilité réciproque diminue avec T, la courbe de phase est convexe et présente un minimum à  $T_{CS}$ , la dissolution est exothermique.
- Le domaine biphasique est fermé.

L'existence de deux phases liquides de composition différente en coexistence (démixtion) est la preuve que les liquides sont des mélanges non idéaux. Calcul de coefficient d'activité  $\gamma_{A,x}^{0,p,\infty}$  et de potentiel chimique à l'état standard infiniment dilué  $\mu_{A,x}^{0,\infty}(T)$  dans le cas de deux phases de composition différente avec l'hypothèse : le constituant majoritaire est en large excès, son coefficient d'activité vaut donc 1 avec comme référence le corps pur et le coefficient d'activité du constituant minoritaire vaut 1 avec comme référence la solution diluée, utiliser les égalités de potentiel chimique avec les références : corps pur/corps pur (calcul de  $\gamma_{A,x}^{0,p,\infty}$ ) et corps pur/infiniment dilué (calcul de  $\mu_{A,x}^{0,\infty}(T)$ ).

### Diagramme binaire liquide/liquide/vapeur

Dans le cas limite de la non-miscibilité des liquides, les lignes d'ébullition sont implicitement confondues avec les axes des ordonnées. Il y a coexistence de trois phases sur la **ligne triphasique** à  $T_{HZ}$  (variance 1). Exemple : eau/benzène ou eau/toluène.

**Description de l'évolution d'un mélange :** (i) si on chauffe un mélange des deux liquides non miscibles, au franchissement de la ligne triphasique, la composition de la première bulle est celle de l'**hétéroazéotrope**. Par exemple, dans un montage Dean-Stark, la composition de la vapeur est celle de l'hétéroazéotrope. Si le mélange est plus riche en A que la composition hétéroazéotropique (on est à droite de l'hétéroazéotrope si l'abscisse est  $X_A$ ), alors le système continue d'émettre des vapeurs de composition hétéroazéotropique (plus riche en B que le liquide) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de B en phase liquide.

(ii) Lorsqu'il n'y a plus de B en phase liquide, la variance passe à 1, la température peut varier. La température du système augmente et il entre dans le domaine  $V + L_A$  : il n'y a plus de B dans la phase liquide et elle vérifie donc  $x_B^{liq} = 0$ . Si on se trouvait à gauche de l'hétéroazéotrope, c'est le contraire : les vapeurs émises de composition hétéroazéotropique sont plus riches en A que le liquide : A disparaît en premier de la phase liquide.

(iii) Si on continue de chauffer, la vapeur s'enrichit en B, jusque former une vapeur homogène.

Equation des deux branches de la courbe de rosée : appliquer Van't Hoff à l'équilibre  $A(l) = A(g)$ , où A(l) est pur seul dans sa phase donc d'activité 1. On intègre dans l'approximation de Ellingham avec comme référence l'équilibre liquide pur A/vapeur pur A à la température  $T_{eb}^A$  où donc  $x_A^{gaz} = 1$ ,  $\rightarrow x_A^{gaz} = \exp(\Delta_{vap}H_A/R(1/T_{eb}^A - 1/T))$ . Idem  $A \leftrightarrow B$ . Intersection des deux courbes ( $x_A^{gaz} + x_B^{gaz} = 1$ ) donne  $T^{HZ}$  la température de l'hétéroazéotrope.

Dans le cas de la miscibilité partielle des deux liquides, sur les côtés du diagramme, il y a des domaines avec A liquide monophasé à gauche et B liquide monophasé à droite. Quand le système franchit la ligne triphasique, la composition de la première bulle se lit au point hétéroazéotropique. La composition du liquide se lit aux extrémités de la ligne triphasique (dessin).

## Applications

**Hydrodistillation** Lorsqu'un produit organique à extraire a une température d'ébullition trop haute, on introduit de l'eau, on forme des vapeurs à la composition hétéroazéotrope qui bout à une température plus faible. Ensuite, on condense les vapeurs pour séparer les liquides non miscibles par décantation.

**Appareil de Dean-Stark.** Lorsque l'eau est un produit de réaction (ex : estérification), on peut l'éliminer du milieu réactionnel par distillation hétéroazéotrope. Pour cela, il faut qu'il y ait plus de toluène que la composition hétéroazéotrope sinon le toluène disparaît en premier. Les vapeurs condensées forment un système de deux liquides non miscibles. On peut suivre l'avancement de la réaction en mesurant la quantité d'eau formée et cela permet de recycler le solvant (qui retombe dans le ballon) ?

## Diagramme binaire solide/liquide

### Liquidus, solidus, courbe d'analyse thermique

Pour tracer un diagramme binaire, on mesure des diagrammes de refroidissement. Cas où il y a une seule phase solide. Cas de deux phases solides non miscibles (variance 1 et iso-P → plateau). Ruptures de pente à l'apparition/disparition d'une phase. Possibilité de métastabilité, surfusion → extrapolation de droites.

- La cristallisation est exothermique → la pente est plus faible pendant une cristallisation.
- $c_p^{solide} < c_p^{liq}$  en général et  $c_p T \sim P \cdot t$  ( $P$  la puissance apportée) → la pente est plus raide pour les phases solides.

Modèle conductoconvectif  $C_p dT = \delta Q = L_{fus} dn[-k(T - T_{ext})dt]$ . En séparant les variables, on obtient une évolution exponentielle, donc linéaire à l'ordre le plus bas. Liquidus : sépare L homogène de L+S. Solidus : sépare S homogène de L+S. 1ère (2ème) rupture de pente donne un point du liquidus (solidus). Convention de la composition, inverse de la transformation. La tangente des liquidus en  $x = 0$  ou 1 n'est pas horizontale, ce qui rend possible l'utilisation des bancs Kofler pour détecter les impuretés, qui changent bien au 1er ordre la température du fusion du composé.

### Autres méthodes d'analyse thermique

La diffusion lente dans les solides fait que l'équilibre thermodynamique est difficilement atteint dans les solides.

**Méthodes calorimétriques** (i) Analyse thermique différentielle (DTA). On apporte la même énergie par unité de temps à l'échantillon et à un solide de référence. En comparant les températures, on détecte les processus endo/exothermiques. (ii) Calorimétrie différentielle à balayage. (DSC) On mesure l'énergie par unité de temps à apporter pour imposer une évolution (généralement linéaire) de la température et on compare avec une référence.

**Méthodes spectroscopiques** (i) Microscopie optique. On observe les phases. (ii) Diffraction des rayons X. On met facilement en évidence la présence de plusieurs phases.

### Diagramme binaire S/L à un fuseau, deux fuseaux

Dans le cas des mélanges homogènes en phase solide, on observe un diagramme binaire à un fuseau, mais c'est un cas assez rare. Exemple : Ag/Cu, Ni/Cu, dû à leur proximité dans le tableau périodique.

Dans un diagramme binaire à deux fuseaux, les solides sont encore miscibles, il n'y a jamais plus d'une phase solide. Ils sont analogues aux diagrammes binaires avec azéotrope. On appelle l'extremum le **point indifférent**, souvent un minimum.

### Diagramme binaire S/L pour des solides non miscibles, composés définis

Le plus souvent, les solides sont non miscibles. Le diagramme est comme le précédent avec des oreilles (ça fait une robe). Dans les oreilles, on a : à gauche, une **solution solide de B dans A**  $S_\alpha$  et à droite  $S_\beta$ , une **solution solide de A dans B**. En bas, on a une **solution solide saturée de B dans A + une solution solide saturée de A dans B**. Au dessus de l'eutectique, on a  $S_\alpha$ +liquide, liquide ou  $S_\beta$ +liquide. On a coexistence des trois phases au point eutectique (équivalent à une hétéroazéotrope). Le mot eutectique vient du grec "qui fond bien" Il y a toujours un palier dans une courbe de refroidissement.

Existence de composés définis. Ils correspondent à des droites verticales dans le diagramme. Structure différente des corps purs (ex : transfert de proton dans phénol/aniline, liaison hydrogène → liaisons plus faibles que les corps purs → température d'ébullition plus basse). Composé défini à point de fusion congruent : quand il fond il donne une unique liquide de même composition. A sa fusion, la variance réduite est de 0 car : il y a  $C = 3$  constituants et  $\phi = 2$  phases et **2 relations** : l'équilibre chimique  $A_n B_m(s) = nA(l) + mB(l)$  ET une relation de stoechiométrie  $nX_A^L = mX_B^L$ .

Point de fusion non congruent (reconnu avec un "T") : si on réchauffe le composé défini à partir d'une température où il est solide, on observe une fusion pour donner un nouveau solide et une phase liquide de composition donnée par le point péritectique (en bord de ligne triphasique). Attention, lors de la fusion d'un composé défini, il n'y a pas

conservation de la quantité de matière  $\text{MgZn}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{Zn}_2$ . Donc on ne peut pas appliquer le théorème des moments en fraction molaire. Cependant, il y a conservation de la masse, on peut l'appliquer en fraction massique.

## Applications

Le diagramme liquide-solide eau/chlorure de sodium est un diagramme S/L à miscibilité nulle.

## Exercices

### Cycle de Hess, équilibres, calorimétrie

- Pour calculer  $\Delta_r S^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$ , faire des combinaisons linéaires des  $S_{m,i}^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$  et éventuellement des changements d'états, fournis par les données. On calcule ensuite  $\Delta_r G^\circ$  avec  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ .
- Si on se place hors approximation d'Ellingham, avec  $C_{p,m}^\circ$  donc  $\Delta_r C_p^\circ$  indépendant de la température, en intégrant, on a une dépendance en  $\Delta_r G^\circ(T) = A + BT + CT \ln T$ .
- Inversement, si on connaît la dépendance en température de  $\Delta_r G^\circ(T)$ , on peut calculer  $\Delta_r S^\circ(T)$  et  $\Delta_r H^\circ(T)$  avec la méthode de Gibbs-Helmholz :  $\Delta_r S^\circ(T) = -d(\Delta_r G^\circ(T))/dT$  et  $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T) + T\Delta_r S^\circ(T)$
- On peut prévoir le signe  $\Delta_r S$  en regardant si des composés en phase gazeuse ont été créés/consommés et ensuite regarder le nombre de composés créés/consommés.
- Calcul de  $\Delta_f H^\circ$  : pour le signe de AE et IE, se souvenir que  $X^-$  est toujours plus stable *i.e.* bas en énergie que  $X$ , qui est plus stable que  $X^+$ . Les atomes sont toujours stabilisés par des électrons supplémentaires.
- Pour passer de  $\Delta_r U^\circ$  à  $\Delta_r H^\circ$ , il faut corriger par le terme  $pV_m$ , souvent négligeable dans les phases condensées  $\rightarrow \Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \sum_{i,gaz} \nu_i RT$ .
- $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$  avec  $\Delta_r G^\circ = 0$  pour des changements d'état car  $\mu$  est constant  $\rightarrow L_{vap} - T_{vap}\Delta S_{vap} = 0$ .  
 $s_g - s_l = \Delta s_{vap}$ ,  $h_g - h_l = L_{vap}$
- Pour des systèmes en phase gaz, il faut faire une colonne pour le nombre total de moles en phase gaz dans le tableau d'avancement pour voir la dépendance  $n_{tot}(\xi)$ .  $a_i = p_i/p^\circ = (n_i/n_{tot})(p/p^\circ)$  donc  $K^\circ$  peut dépendre du nombre total de moles en phase gaz  $n_{tot}$ .
- Température de flamme : il faut penser à l'élévation de température des composés chimiques ne réagissant pas : typ. les gaz inertes  $\text{N}_2$ , les réactifs introduits en excès qu'il reste. Il faut penser aux changements d'état.
- Calorimétrie : prendre en compte la capacité du calorimètre, le mélange, la dilution.
- Attention aux unités, J pour  $S$  et kJ pour  $H$  mélangés dans les données.

### Mélanges, systèmes multiphasés, potentiel chimique

- Egaliser les potentiels chimiques avant/après la transformation. Exemple, avant/après le changement d'état, avant/après l'introduction d'un soluté. Pour un équilibre liquide-vapeur, la pression de vapeur saturante est la pression de la phase liquide et la pression partielle de la vapeur.
- La variation du potentiel chimique est de la forme :  $\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln x_i + \int_{p^\circ}^p V_m dp' - \int_{T^\circ}^T S_m dT'$ . Selon le problème, sélectionner les variations dues à la composition, à la température ou à la pression.
- Dans les problèmes de volume de mélange  $\Delta V_m^E = V_{m,mélange} - x_1 V_{m,1}^* - x_2 V_{m,2}^* = x_1(V_{m,1} - V_{m,1}^*) + (1 - x_1)(V_{m,2} - V_{m,2}^*)$ , penser à appliquer Gibbs-Duhem à  $V$  :  $x_1 dV_{m,1} + (1 - x_1) dV_{m,2} = 0$ .
- Quelle est la phase la plus stable? Comparer les  $\mu$ . Celui qui a le  $\mu$  le plus bas est le plus stable. En effet, la condition  $\Delta_r G d\xi < 0$  pour deux constituants et la réaction  $1 \rightarrow 2$  :  $\mu_2 - \mu_1 d\xi < 0$ . Pour des gaz parfaits, à même température constante ( $dT = 0$ ). Cela revient à comparer des pressions de vapeur saturante :  $d\mu = -V_m dp = -RT/p dp \rightarrow p_{sat}/p^\circ \propto \exp(-(\mu - \mu^\circ)/RT)$

## Recettes pour les formules thermodynamiques

- A l'équilibre,  $\Delta_r G = 0$  donc  $\Delta_r S = -\Delta_r H/T$ , notamment pour les changements d'état,  $\Delta_r S_{vap} = L_{vap}/T$ .
- Utiliser les dérivées croisées  $\partial^2 G/\partial x \partial y$ . Utile pour retrouver les dérivées partielles de  $\mu$ .
- Calculer les différentielles  $dS$  avec plusieurs jeux de variable  $(T, V)$ ,  $(T, p)$  en exprimant  $dp$  avec  $p(T, V) \rightarrow$  relation de Mayer.
- $U + PV - TS - \mu N = 0 \rightarrow G = H - TS$ ,  $\mu = H_m - TS_m$

## Exos

Retrouver la condition d'évolution d'un système évoluant à  $T, p$  fixés en écrivant  $G = \sum n_i \mu_i = G(\xi)$  qui est une combinaison linéaire de fonction de type  $x \mapsto x \ln x$  et  $x \mapsto (1-x) \ln(1-x)$  puis en minimisant  $G(\xi)$ .

## Exos

- Pour légèrer une courbe d'analyse thermique, indiquer les phases qui apparaissent/disparaissent à chaque point anguleux. Indiquer quelles phases chauffent/refroidissent *i.e.* quelles phases sont en présence sur les pentes.
- Pour obtenir la stoechiométrie d'un composé défini à l'aide de la fraction massique, on le suppose de la forme  $A_n B_p$ . On choisit  $n = 1$  par commodité. Alors  $x_A = M_A/(M_A + pM_B)$  et on en déduit donc  $p$ . Si  $p$  est non entier on le multiplie par  $n$  entier pour le rendre entier.
- Pour obtenir  $T(x_1)$  la forme de la courbe du liquidus dans un diagramme binaire, on écrit l'équilibre  $AB(s) = A(l) + 3B(l)$  de constante d'équilibre  $K^\circ = x_1(1-x_1)^3$  et on intègre en séparant les variables  $T$  et  $x_1$  l'équation de Van't Hoff (une formule technologique de la thermochimie) entre  $(x_1^*, T^*)$  un point du liquidus connu et  $(x, T)$  quelconque, dans l'approximation d'Ellingham.
- Pour calculer un travail exercé par l'extérieur durant un réaction avec des gaz à  $p_e, T_e$  imposés, on écrit  $W = -p_e \Delta V = -\Delta n RT_e$  où on a déduit  $\Delta V$  à partir de  $\Delta n$  avec la loi des gaz parfaits.
- Pour calculer un  $\Delta_r H(500K)$  en connaissant  $\Delta_r H(298K)$  et les  $C_{p,m}$ , on décompose en un **cycle de Hess** ou mentionner qu'on utilise la **loi de Hess** : refroidissement des réactifs, réaction puis chauffage des produits. Si  $C_{p,m}$  dépend de la température, il faut utiliser une intégrale.
- La réaction de formation d'un composé est faite à partir des CPSESR, on calcule l'enthalpie standard avec des enthalpies de formation. La réaction d'atomisation est l'éclatement en ses atomes constitutifs à l'état gazeux, on calcule l'enthalpie standard avec les énergies de liaison (négatif pour les produits!).
- Quel type de transformation conduit à la température maximale? Une transformation adiabatique.
- Attention aux nombres stoechiométriques dans la température de flamme quand on veut simplifier par  $\xi_{max}$ !
- L'enthalpie libre standard de réaction ne dépend que de grandeurs thermodynamique. L'enthalpie libre (non standard) est une grandeur instantanée et dépend de la composition du système, plus précisément du quotient de réaction à travers  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ .
- On peut définir l'activité d'un solide par  $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$  avec  $RT \ln a = -Vm(p_p^\circ)$ .

## Compléments.

Compléments. (I) Equations de Van Laar pour les courbes des diagrammes à fuseau unique, mélanges idéaux, appliquer Van't Hoff à l'équilibre  $A(s)=A(l)$  et choisir les corps purs pour la référence d'intégration. (II) Technique similaire au calcul de l'hétéroazéotrope pour le calcul du point eutectique. Conséquence : loi de la cryométrie, technique de détermination de masses molaires avec la température d'apparition des cristaux de solvant pur. (III) Equation du liquidus pour la formation d'un composé défini à point de fusion congruent.

- Un eutectique correspond à l'équilibre entre 2 solides et un liquide. Un eutectoïde correspond à l'équilibre entre 3 solides.