

Thermochimie

Critère d'évolution et d'équilibre

$$G(T, P, n_i) : \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i \\ = -S dT + V dP + \sum \mu_i dn_i$$

← Equation de Gibbs-Duhem

A : T, P fixe : $dG = \sum \mu_i dn_i = (\sum \nu_i \mu_i) d\xi = \Delta_r G d\xi$. Grandeur de réaction

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T, P} = \sum \nu_i X_{m, i}$$

⚠ Ne pas confondre avec l'identité d'Euler.

Pour une valeur extensive X :

$$X = \sum_i n_i X_{m, i}$$

Le système n'évolue que dans le sens de la diminution de son potentiel thermodynamique. $dG < 0 \Rightarrow \Delta_r G d\xi < 0$
critère d'équilibre $\Delta_r G = 0$ G minimale.

Pour un système à l'équilibre :

$$\Delta_r G = 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ + RT \ln K = 0$$

Il a donc :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ = -RT \ln K + RT \ln Q \\ = RT \ln \left(\frac{Q}{K}\right)$$

$$A = RT \ln \left(\frac{Q}{K}\right)$$

Critère d'évolution : $A d\xi > 0$

- $d\xi > 0$ lorsque $Q < K$
- $d\xi < 0$ lorsque $Q > K$

loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Relation de Gibbs-Helmholtz

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

Température d'inversion d'équilibre

$$K(T_i) = 1 \Rightarrow \Delta_r G^\circ = 0$$

Principe de modération de Le Chatelier

• Toute modification d'un facteur d'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre dans le sens qui s'oppose à la perturbation et on modère l'effet.
 ex: pour les gaz: $\rightarrow P \rightarrow$ consommation des espèces gazeuses pour $\rightarrow V$.

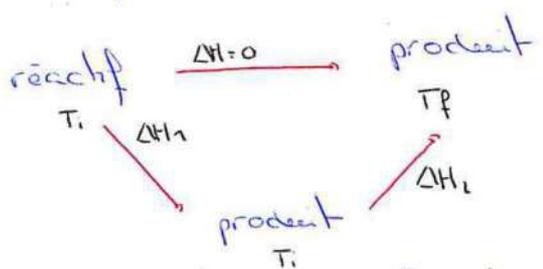
État standard et réaction standard

État standard de référence: corps simple thermodynamique le plus stable à T et P°.
Réaction standard: réaction hypothétique effectuée de façon monothème qui à partir des réactifs pris isolément dans les proportions stoechiométriques et dans leur état standard à la température T forment les produits obtenus isolément dans les proportions stoechiométriques à leur état standard et à la température T. \neq système réel.

Chaleur reçue par un système

$Q_p = \Delta H \approx \int_1^2 \Delta_r H^\circ$

lié aux cycles de Hess



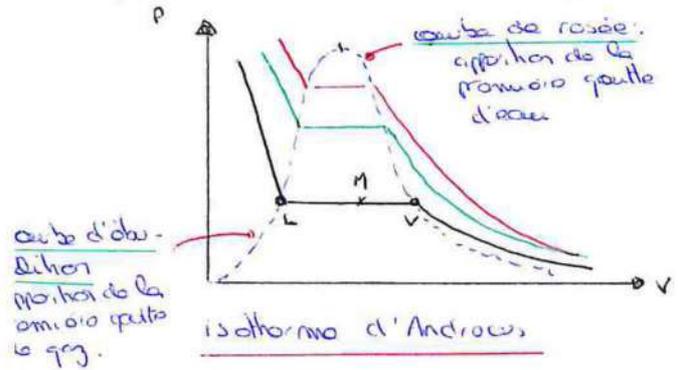
$\Delta H = 0$ = enceinte adiabatique
 $\Rightarrow \int_1^2 \Delta_r H^\circ + C_{p,m} \Delta T = 0$

Enthalpie molaire standard de formation

La réaction standard de formation d'un corps pur à T est la réaction formant 1 mol de ce corps pur dans son état standard à partir des éléments simples correspondants pris dans leurs états standards de référence.

Loi de Hess: $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ$ (peut être pour $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$)

Changement d'état d'un corps pur



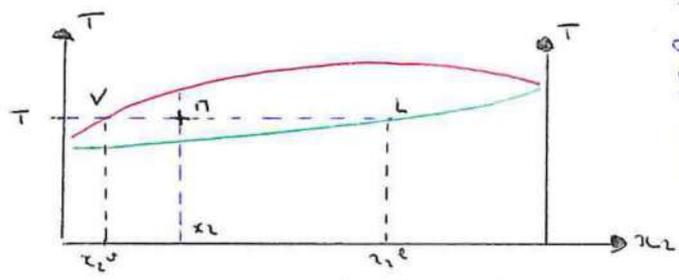
Théorème des moments: $m_P \cdot PL = m_V \cdot PV$

Variance

est le nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs à fixer pour déterminer totalement l'état d'équilibre du système. $V = \text{nb de param} - \text{nb de relations}$

Équation de Gibbs: $V = N - k - r - \phi + 2$
 N: nb de constituants; k: nb de réactions chimiques; r: nb de relations; ϕ : nombre de phases; 2: conditions d'équilibre mécanique et d'équilibre thermique dont dépend le système. Vaut 1 en phase univariante.

Théorème de l'horizontale



En tout point M du domaine de phase d'abscisse x_2 donnent la composition globale du système. Les compositions x_2^l et x_2^v des deux phases liquides et vapeurs en équilibre sont données par les abscisses des points L et V des courbes d'ébullition et de rosée à l'horizontal du point M.

théorème des moments chimiques

$$n_2 = n_2^l + n_2^v$$

$$\Rightarrow x_2 \times n = x_2^l \times n^l + x_2^v \times n^v$$

$$\Rightarrow n_2 (n^l + n^v) = x_2^l n^l + x_2^v n^v$$

$$\Rightarrow n^v (x_2 - x_2^v) = n^l (x_2^l - x_2^v)$$

$$\Rightarrow n^v \vec{VM} = n^l \vec{ML}$$

$$\therefore n^v = n \frac{n^l}{n^l + n^v}$$

$$\Rightarrow (n - n^l) \vec{VM} = n^l \vec{ML}$$

$$\Rightarrow n \vec{VM} = n^l \vec{VL}$$

$$\Rightarrow n^l = n \frac{\vec{VM}}{\vec{VL}}$$

Diagramme isotherme (T p. iso)

Loi de Raoult

$$P_1 = x_1 P_1^* \quad P_2 = x_2 P_2^* = (1 - x_1) P_2^*$$

Loi de Henry :

$$P_2 = x_2^v P_2^v = x_2^v k_{H,2}$$

proportionnalité *facteur proportionnalité* *constante de Henry*

$P = P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^*$ ← courbe d'ébullition

$x_1 = y_1 P = x_1 P_1^*$

$x_2 = (1 - y_2) P = (1 - x_1) P_2^*$

$c_1 = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} \Rightarrow y_1 P = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} P_1^*$

$y_2 = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* + y_1 (P_2^* - P_1^*)}$ ← courbe de rosée

Diagramme isobare (P p. iso)

condition d'équilibre: $\mu_2(P, T, x_2, P) = \mu_2^*(P, T, y_2)$

$\mu_2^*(P, T, P) + RT \ln x_2 = \mu_2^*(P, T) + RT \ln y_2$

$\ln \left(\frac{y_2}{x_2} \right) = \frac{\mu_2^*(P, T, P) - \mu_2^*(P, T)}{RT}$

n utilise Gibbs - Helmholtz: $\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_2^*}{T} = -\frac{h_2^*}{T^2} \quad \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_2^0}{T} = -\frac{h_2^0}{T^2}$

$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_2^* - \mu_2^0}{T} = -\left(\frac{h_2^* - h_2^0}{T^2} \right) = \frac{L_2^*}{T^2}$

$$\int_{T_1^*}^T dT' \frac{\partial}{\partial T'} \frac{\mu_1^* - \mu^0}{T} = \frac{\mu_1^*(P, T, P) - \mu_1^0(P, T)}{T} - \frac{\mu_1^*(P, T_1^*, P) - \mu_1^0(P, T_1^*)}{T_1^*} \leftarrow \text{équilibre des corps pur.}$$

$$= \int_{T_1^*}^T dT' \frac{L_{v1}^*}{T'^2} = L_{v1}^* \left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{y_1}{x_1} \right) = \frac{L_{v1}^*}{R} \left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T} \right) \leftarrow \text{coefficient d'ébullition}$$

sur l'autre:

$$\ln \left(\frac{y_2}{x_2} \right) = \frac{L_{v2}^*}{R} \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T} \right) \leftarrow \text{coefficient de condensation}$$

ébullioscopie: seule l'espèce 1 est présente dans le vapeur $y_1 = 1$.

$$\Rightarrow -\ln x_1 = \frac{L_{v1}^*}{R} \left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T} \right)$$

on suppose $x_2 \ll x_1 \Rightarrow -\ln(x_1) \approx x_2$

$$x_2 = \frac{L_{v1}^*}{R} \left(\frac{T - T_1^*}{T T_1^*} \right) \approx \frac{L_{v1}^*}{R T_1^*} (T - T_1^*)$$

$$\Rightarrow T - T_1^* = \frac{R T_1^*}{L_{v1}^*} x_2 \quad (T - T_1^*) > 0 \text{ donc } \uparrow \text{ de la température d'ébullition.}$$

cryoscopie

avec le même raisonnement:

$$T - T_1^* = \frac{-R T_1^*{}^2}{L_{f1}^*} x_2$$

$(T - T_1^*) < 0$ donc \downarrow de la température de fusion.

Théorème de Gibbs - Konowalov: Pour un mélange binaire en équilibre physique, un extrémum de température (au de pression) entraîne une égalité des compositions des deux phases. en azeotrope.

azeotrope négatif

azeotrope positif

sur vérifier l'approximation d'Eq.inghorn:

relations de Kirchhoff

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S^0}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^0}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p^0$$

van der Waals equation of state (low pressure stuff)

$$\begin{aligned}
 Z &= 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots \quad \text{molar density} \\
 &= 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \\
 &= 1 + B'\rho + C'\rho^2 + \dots
 \end{aligned}$$

B is due to 2-body interactions
 C is the 3-body non additive interactions

$$\begin{aligned}
 B &= -2\pi N_A \int_0^\infty f_{12}(r) r^2 dr \\
 f(r) &= e^{-\frac{V(r)}{RT}} - 1
 \end{aligned}$$

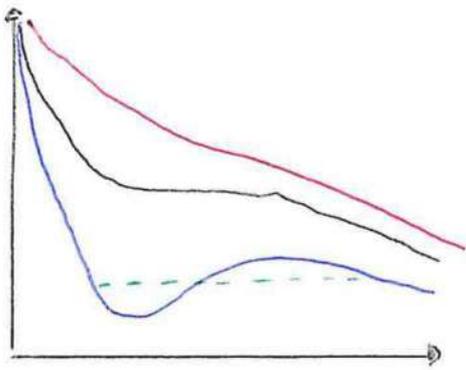
Boyle Temperature: T^* at which attractive and repulsive forces compensate themselves.

Joule-Thomson coeff

derivative of Joule-Thomson
 \rightarrow isothermal expansion

$$\begin{aligned}
 \mu_j &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right) \\
 &= \frac{V}{C_p} (T\alpha_c - 1)
 \end{aligned}$$

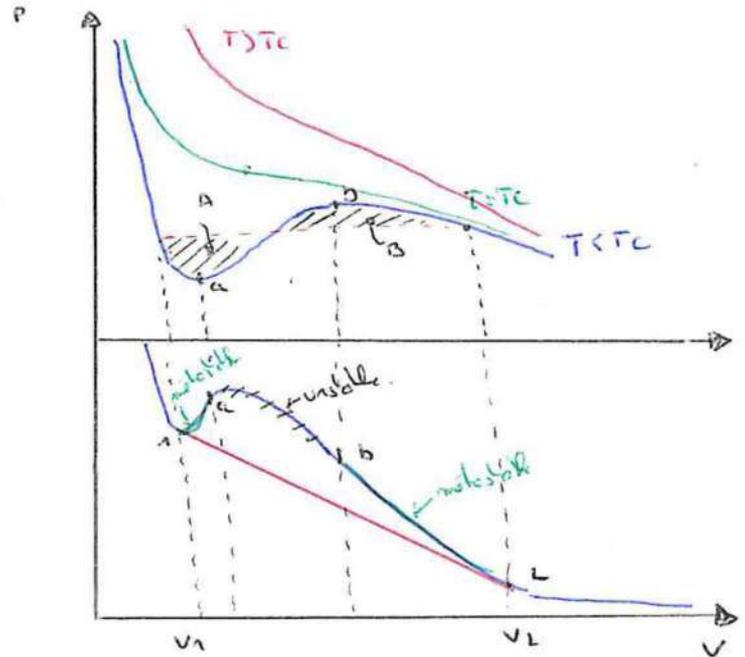
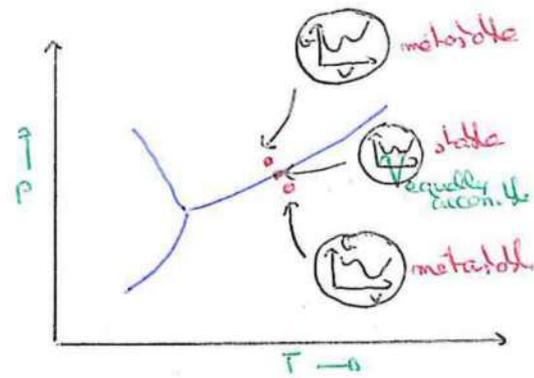
van der Waals: $P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$



mean field approximation: uniform density

Gas-liquid critical point:

$$\begin{cases}
 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \\
 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0
 \end{cases}$$



Clapeyron: PT projection
 line of equilibrium: $\mu_a = \mu_b$

Clapeyron Equation

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

For an ideal gas at constant temperature

$$d\mu^g = v dp = RT d \ln p$$

For a real fluid

$$d\mu = RT d \ln f \quad \text{fugacity}$$

Fugacity: analogous to pressure: it is the pressure of an ideal gas that would have the same chemical potential as the real fluid.
 $f = \phi P$

Ideal mixture

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

$$\text{Raoult's law: } p_i^{\text{id}} = x_i p_i^{\circ}$$

$$\Rightarrow \mu_i^{\text{id}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i \quad \text{avec } \mu_i^{\circ} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \left(\frac{p_i^{\circ}}{p^{\circ}} \right)$$

Properties of mixing:

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} = RT \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta_{\text{mix}} S^{\text{id}} = -R \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta_{\text{mix}} H^{\text{id}} = 0$$

$$p_i^{\text{id}} = x_i p_i^{\circ} \quad \leftarrow \text{similar to Raoult's law}$$

$$\Rightarrow \mu_i^{\text{id}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i^{\text{id}}}{p_i^{\circ}}$$

$$\text{activity: } a_i = \frac{p_i}{p_i^{\circ}}$$

$$\text{activity coefficient: } \gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{p_i}{x_i p_i^{\circ}}$$

Excess properties: used to characterize

deviations from ideality.

$$y^E = \Delta_{\text{mix}} V - \Delta_{\text{mix}} V^{\text{id}}$$

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$$

equilibrium condition between the pure solid and its saturated solution

$$x_2 = \frac{p_2^s}{\gamma_2 p_2^{\circ}}$$

Henry's law: ideal dilute solution

$$H_{2,1} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{p_2}{x_2}$$

coefficient de Henry.

$$\rightarrow H_{2,1} = \frac{p_2}{x_2}$$

$$\text{generally: } p_2 = x_2 H_{2,1}$$

Real gas mixtures

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{f_i}{p^{\circ}}$$

Gibbs phase rule

$$F = N - \pi + 2$$

$\begin{matrix} N & \leftarrow & \text{Def: composants} \\ \pi & \leftarrow & \text{Phase} \end{matrix}$

Chemical equilibrium

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum \nu_i \mu_i = 0$$

$$\mu = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$$

$$0 = \sum \nu_i \mu_i^{\circ} + RT \ln \prod a_i^{\nu_i} \quad \text{avec } K = \prod \left(\frac{p_i}{p^{\circ}} \right)^{\nu_i}$$

\rightarrow standard Gibbs energy of reaction

$$\Rightarrow \Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K$$

Relation de Van't-Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$$

Capillary rise

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r_c}$$