

LES FONCTIONS D'ETAT — ENERGIE ET ENTHALPIE LIBRES

Le système physico-chimique est défini comme un ensemble de corps dans un état physique défini, limité par la surface Σ ; transfert à travers Σ de matière ou d'énergie et composition interne variable.

Le premier principe est un postulat selon lequel l'énergie totale d'un système fermé $E = E_m + U$ est conservative. Pour un système macroscopiquement au repos :

$$\Delta U = W + Q \quad \text{avec } W = W_p + W' \quad W_p = -\int P_{\text{ext}} dV \text{ travail des forces pressantes, } W' \text{ travail utile.}$$

- Transformation isochore ($V = \text{cst}$) : $W_p = 0 \Rightarrow \Delta U = W' + Q_V$
Si $W' = 0$, $\Delta U = Q_V$
- Transformation monobare ($P_e = \text{cst}$) et a fortiori isobare ($P = \text{cst}$) :
 $\Delta H = W' + Q_p$ avec l'enthalpie $H = U + PV$
Si $W' = 0$ $\Delta H = Q_p$.

Le second principe est un postulat selon lequel l'entropie d'un système fermé et thermiquement isolé est non conservative. Elle ne peut qu'augmenter selon le bilan :

$$\Delta S = S_e + S_c \quad \text{avec } S_e = \int \frac{\delta Q_e}{T_e} \text{ (échange) et } S_c \geq 0 \text{ (création).}$$

- Transformation réversible : $S_c = 0$ et $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{REV}}}{T}$
- Identités thermodynamiques (cas d'un système fermé, sans travail utile et de composition fixe).

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

Modélisation des systèmes monophasés.

- Etat gazeux : modèle du gaz parfait ($PV = nRT$) vérifiant les deux lois de Joule
 $dU = n C_{v,m} dT$ $dH = n C_{p,m} dT$
- Etat condensé : modèle incompressible et indilatable ($V = \text{cst}$) vérifiant :
 $dU = dH = n C_m dT$.
- Les capacités thermiques ne dépendent que de la température

Un potentiel thermodynamique désigne toute fonction Ψ adaptées aux variables d'état du système, dont le minimum définit l'état d'équilibre du système.

Energie libre (ou énergie de Helmholtz) $F = U - TS$

- Transformation monotherme : $\Delta F \leq W$ • monotherme isochore : $\Delta F \leq W'$
- Un système fermé, de composition éventuellement variable, évoluant de façon monotherme isochore sans travail utile est en équilibre si F est minimale.

Enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) $G = H - TS$

- Transformation monotherme monobare : $\Delta G \leq W'$
- Un système fermé, de composition éventuellement variable, évoluant de façon monotherme monobare ($T = T_e$ et $P = P_e$ aux EI et EF) et sans travail utile, est en équilibre si G est minimale.

Identités thermodynamiques relatives à F et G

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

F est adaptée aux variables (T, V) et G aux variables (T, P) .

Relations de Gibbs-Helmholtz.

Helmholtz $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \Rightarrow F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ d'où

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}$$

Gibbs $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \Rightarrow G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ d'où

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

LE POTENTIEL CHIMIQUE DU CORPS PUR.

Etat standard : pour tout constituant sous P, T et dans un état physique défini, l'état standard à la même température est un état conventionnel du constituant pur, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, se comportant comme un gaz parfait (si état gazeux) ou dans le même état condensé (si état liquide/solide).

Grandeurs molaires : si Z est une grandeur extensive du corps pur monophasé uniforme, l'extensivité se traduit par : $Z(T, P, n) = n Z_m^*(T, P)$ ou $Z_m^* = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T, P}$

- Volumés molaires : gaz parfait $V_m^* = \frac{RT}{P}$; état condensé $V_m^* \approx \frac{M}{\rho}$
- Enthalpies molaires : g.p. $H_m^*(T, P) = H_m^*(T, P^0) = H_m^0(T)$; e.c. $H_m^*(T, P) \approx H_m^0(T)$

L'enthalpie molaire se confond avec l'enthalpie molaire standard.

Différentielle de l'enthalpie libre $G(T, P, n)$ du corps pur monophasé :

$$dG = -SdT + VdP + \mu^* dn \quad \mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} \quad \text{et} \quad G(T, P, n) = n \mu^*(T, P)$$

avec μ^* potentiel chimique

Propriétés du potentiel chimique : μ^* (enthalpie libre molaire).

$$d\mu^* = -S_m^* dT + V_m^* dP$$

- Influence de T : $\mu^*(T) - \mu^*(T_0) = -S_m^*(T - T_0)$, si même état physique
- Influence de P : $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_T = V_m^* \Rightarrow \mu^*$ fonction croissante de P .

Expressions du potentiel chimique $\mu^* = \mu^0 + RT \ln a$.

- gaz parfait : $\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$ avec l'activité du gaz $a = \frac{P}{P^0}$
- état condensé : $\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + V_m^*(P - P^0)$ où $a = \exp \left[\frac{V_m^*}{RT} (P - P^0) \right] \approx 1$

Equilibre physique du corps pur sous deux phases : $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$ sous P, T .

- condition d'évolution : $dG = (\mu_\beta^* - \mu_\alpha^*) dn < 0$ La réaction se produit dans le sens $\xrightarrow{1}$ si $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$ (sens des potentiels chimiques décroissants).
- condition d'équilibre : $dG = 0 \Rightarrow \mu_\beta^*(T, P) = \mu_\alpha^*(T, P)$, relation implicite entre P^* et T de l'équilibre diphasé. L'équilibre est possible quelles que soient les proportions des deux phases.

Exemple de la vaporisation isotherme, isobare, réversible :

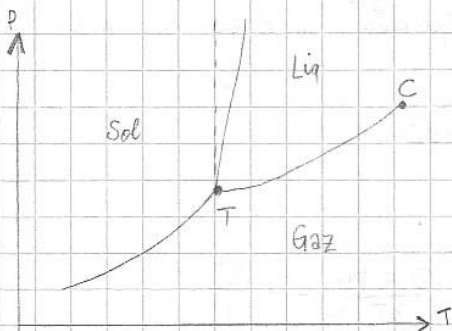
$$\Delta H = Q_P = n \Delta_{\text{vap}} H_m \quad (\text{enthalpie molaire de vaporisation})$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{ou} \quad \Delta_{\text{vap}} S_m = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_{\text{vap}}} \quad (\text{entropie molaire de vaporisation})$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0.$$

Formule de Clapeyron : elle détermine la pente de la courbe d'équilibre $P^* = f(T)$

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m = T (V_{m, \beta}^* - V_{m, \alpha}^*) \frac{dP^*}{dT}$$



- pente (sub) $>$ pente (vap) $>$ 0.
- pente (fus) $>$ 0 (cas général) ou $<$ 0 (eau...)
- au point triple : $\Delta_{\text{fus}} H_m + \Delta_{\text{vap}} H_m = \Delta_{\text{sub}} H_m$
- modélisation de $P^*(T)$ sous la forme $\ln P^* = \alpha - \frac{\beta}{T}$.

LE POTENTIEL CHIMIQUE D'UN CONSTITUANT D'UN MÉLANGE

Grandeurs molaires partielles : si Z est une grandeur extensive du système, on pose :

$$Z_{m,i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad \text{et} \quad Z = \sum_i n_i Z_{m,i} \quad (\text{identité d'Euler}).$$

$Z_{m,i}$ dépend donc de P, T et de la composition du mélange.

• Mélange idéal (pas de nouvelles interactions de mélange) :

$$V_{m,i} = V_{m,i}^*(P,T) \quad \text{et} \quad H_{m,i} = H_{m,i}^*(P,T) \approx H_{m,i}^0(T)$$

Potentiel chimique = enthalpie libre molaire partielle

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad \text{et} \quad G = \sum_i n_i \mu_i$$

• Différentielle de l'enthalpie libre du système : $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ ← terme de composition.

• Relation de Gibbs-Duhem : $-SdT + VdP = \sum_i n_i d\mu_i$

A T, P fixées, la relation s'annule et $dG|_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i$

Diverses expressions du potentiel chimique : $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$ (a_i activité).

mélange idéal...	état standard ($P^0 = 1 \text{ bar}$)	activité
de gaz parfait	gaz parfait pur	$a_i = \frac{P_i}{P^0} = \frac{x_i P}{P^0}$
de liquide/solide	état condensé pur	$a_i = x_i$
solution aqueuse - solvant	- corps pur liquide	$a_i = 1$
- soluté dilué idéal	- soluté infiniment dilué extrapolé à $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$	$a_i = \frac{C_i}{C^0}$

Cas des mélanges non idéaux : existence d'un coefficient d'activité γ_i tel que :

$$a_{gp} = \gamma_i \frac{P_i}{P^0} \quad a_{cl} = \gamma_i x_i$$

$$a_{sol.aq.} = \gamma_i \frac{C_i}{C^0}$$

Equilibres binaires isothermes liquide-vapeur.

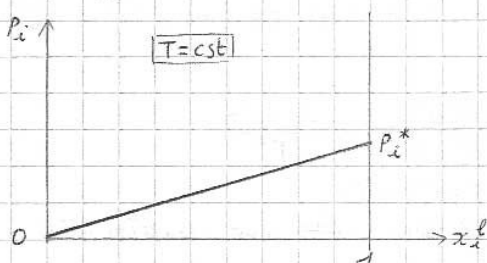
Ils permettent de découvrir deux lois expérimentales justifiant a posteriori les choix des potentiels chimiques.

• solutions idéales : Loi de Raoult

La pression de vapeur de A_i est proportionnelle à sa fraction molaire dans la phase liquide

$$P_i = x_i^l P_i^*(T)$$

avec $P_i^*(T)$ pression de vapeur saturante du corps pur à température T .

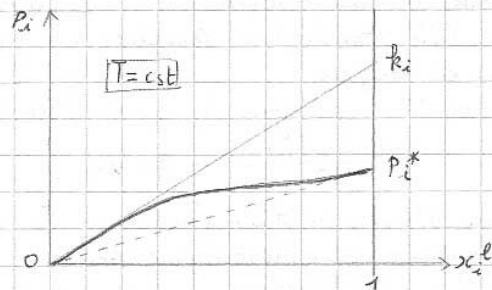


• solutions non idéales : Loi de Henry

Lorsque $x_i^l \rightarrow 0$, la pression de vapeur de A_i est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide

$$P_i = x_i^l k_i(T)$$

avec $k_i(T)$ constante de Henry.



En solution aqueuse, le solvant se comporte de façon idéale ($a_i = x_i^l \rightarrow 1$) et le soluté vérifie la loi de Henry ($P_i = k_i(T) x_i^l = K_i(T) C_i$), ce qui justifie leur choix respectif d'état standard.

GRANDEURS STANDARD DE RÉACTION

Grandeur de réaction

Définie par l'opérateur de Lewis Δ_r : $\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i Z_{m,i}$ et $dZ_{[T,P]} = \Delta_r Z d\xi$
 C'est une grandeur intensive, instantanée du système, fonction de (T, P, n_i) .

Grandeur standard de réaction ne dépendant que de T : $\Delta_r Z^\circ = \sum_i \nu_i Z_{m,i}^\circ(T)$

Enthalpie de réaction : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i} \approx \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ = \Delta_r H^\circ(T)$

• Réacteur monotherme monobare ($T = T_e$ et $P = P_e$ dans l'E.I. et l'E.F.) :

$$\Delta H_{\text{sys}} = \sum_f \Delta_r H^\circ(T)$$

• Réacteur monotherme isochore : $\Delta U_{\text{sys}} = \sum_f \Delta_r U^\circ(T)$ avec $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T) + RT \Delta_r n_{\text{gaz}}$

• Réacteur adiabatique monobare : calcul de température de flamme :

$$\Delta H_{\text{sys}} = 0 = \sum_f \Delta_r H^\circ(T_b) + \int_{T_0}^{T_f} C_p(\text{sys}) dT$$

Enthalpie molaire standard de formation : enthalpie standard de réaction associée à la formation d'1 mole du composé à partir des éléments constitutifs pris dans l'état standard de référence.

• Pour un corps simple dans son état standard de référence : $\Delta_f H^\circ = 0 \quad \forall T$

• Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$

Influence de la température sur $\Delta_r H^\circ(T)$

• Loi de Kirchhoff : $\frac{d \Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ$

• Discontinuité de $\Delta_r H^\circ(T)$ lors d'un changement d'état (de l'enthalpie standard de changement d'état).

Entropie standard de réaction du même signe que $\Delta_r n_{\text{gaz}}$.

• Loi de Hess : $\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T)$

• Principe de Nernst : $S(OK, VP) = 0$ pour corps pur cristallisé

• Entropie molaire standard : tabulation de $S_{m,298}^\circ$ à partir de $S_{m,0}^\circ = 0$ par échauffement isobare (et changement d'état éventuel).

• Variation de $\Delta_r S^\circ(T)$ avec T : $\frac{d \Delta_r S^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}$
 (loi de Kirchhoff)

• Discontinuité lors d'un changement d'état : $\Delta_{\text{vap}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_{\text{vap}}}$

Enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_{i,T}^\circ$

• Relation entre grandeurs standard : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$

• Enthalpie libre standard de formation : $\Delta_f G^\circ = 0 \quad \forall T$ pour corps pur simple (état réf)

... et toujours : $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ$

• Influence de T : relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d \Delta_r G^\circ(T)}{dT} = -\Delta_r S^\circ(T) \quad \text{et} \quad \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} \right] = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}$$

• Température d'inversion d'un équilibre : T_i telle que $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$

Réaction d'autant plus thermodynamiquement favorisée dans le sens \rightarrow que $\Delta_r G^\circ(T) \ll 0$.

• Approximation d'Ellingham : $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$

$\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne varient pas avec T, donc $\Delta_r G^\circ(T)$ fonction affine de T (rupture de pente lors du changement d'état mais continuité de $\Delta_r G^\circ(T)$).

EVOLUTION D'UN SYSTEME - EQUILIBRE CHIMIQUE.

L'évolution à T, P fixées d'un système physico-chimique en réaction $\sum \nu_i A_i = 0$ se traduit par:
 $dG_{[T,P]} = \Delta_r G d\xi \leq 0$

L'affinité chimique est par définition:

$$A = -\Delta_r G = -\sum \nu_i \mu_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

• C'est la variable conjuguée de l'avancement de réaction pour un système en réaction:

$$dG = -SdT + VdP - Ad\xi \quad \text{ou} \quad dF = -SdT - PdV - Ad\xi$$

• Le terme $Ad\xi$ correspond à la création d'entropie due à l'irréversibilité de la réaction chimique spontanée: $Ad\xi = T dS_i \geq 0$

Le quotient réactionnel dépend de T, P, ξ

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Pour un système hors-équilibre:

• Enthalpie libre de réaction: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q$

• Affinité chimique du système en réaction: $A = A^\circ(T) - RT \ln Q$

Condition d'équilibre: $A_{eq} = 0 \Leftrightarrow A^\circ(T) = RT \ln Q_{eq}$

• Loi d'action de masse de Guldberg et Waage (L.A.M.): $Q_{eq} = K^\circ(T) = \prod_i (a_i)_{eq}^{\nu_i}$

• Grandeur standard: $\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0$ ou $A^\circ(T) = RT \ln K^\circ(T)$

Critère d'évolution spontanée: $Ad\xi > 0$

$$A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} \Rightarrow \begin{cases} Q < K^\circ \Leftrightarrow A > 0 : \text{évolution sens } \xrightarrow{1} \\ Q > K^\circ \Leftrightarrow A < 0 : \text{évolution sens } \xleftarrow{2} \end{cases}$$

A représente l'opposée de la pente de $G(\xi)$ à T, P fixées.

La composition à l'équilibre est décrite dans le cas général par l'avancement ξ , et dans le cas particulier des proportions stoechiométriques par le taux de conversion τ ou le coefficient de dissociation α .

La constante d'équilibre $K^\circ(T)$ s'exprime par:

• Système homogène gazeux: $K^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)_{eq}^{\nu_i}$

• Solutions aqueuses diluées: $K^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{C_i}{C^\circ}\right)_{eq}^{\nu_i}$

• Système hétérogène fluide-solide(s): les solide(s) ne figure(nt) pas dans $K^\circ(T)$ car $a_{solide} = 1$.

Variation de $K^\circ(T)$ avec T : loi de Van't Hoff.

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \quad K^\circ(T) \text{ fonction croissante de } T \text{ si } \Delta_r H^\circ > 0$$

• Modèle d'Ellingham: $\ln K^\circ(T) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$

• La température d'inversion, si elle existe, est définie par $K^\circ(T) = 1$.

Cas de deux équilibres simultanés (1)+(2):

• Condition d'équilibre: $A_{1,eq} = 0$ et $A_{2,eq} = 0 \Rightarrow K_1^\circ(T)$ et $K_2^\circ(T)$ vérifiées

• Condition d'évolution à T, P fixées: $dG_{[T,P]} = -A_1 d\xi_1 - A_2 d\xi_2 \leq 0$

$$\Rightarrow A_1 d\xi_1 + A_2 d\xi_2 \geq 0 \quad (\text{applications en catalyse enzymatique})$$

• Méthode dite du "tableau d'évolution": paramétrage de l'état final en fonction des avancements ξ_1 et ξ_2 .

VARIANCE - DEPLACEMENT OU RUPTURE D'EQUILIBRE.

Facteur d'équilibre : tout paramètre intensif dont la variation entraîne une évolution du système.

Variance : nombre minimal de paramètres intensifs à connaître (ou à fixe.) pour déterminer totalement l'état intensif d'équilibre du système.

- Règle des phases de Gibbs : $v = C + 2 - \phi$ avec $C = N - k - r$
 N nombre de constituants, k nombre d'équilibres chimiques (L.H.M.), r relations particulières à l'équilibre (choix initiaux), ϕ nombre de phases.
- Variance réduite : si T ou (et) P ne sont pas facteurs d'équilibre (si $\Delta_n H^\circ \neq 0$ ou si $\Delta_n n_{\text{gaz}} = 0$)

La modification d'un facteur d'équilibre (les autres bloqués) entraîne :

- un déplacement d'équilibre : l'EF est un nouvel état d'équilibre. Cela suppose $v \geq 2$.
- une rupture d'équilibre : l'EF est un nouveau système physico-chimique car l'un des constituants a disparu. Cela suppose $v \leq 1$.

Méthodes d'étude : prévision du sens d'évolution

- Principe de modération de Le Châtelier : évolution dans un sens s'opposant à la cause.
- Affinité chimique : calculer la variation $d\mathcal{A}$ au moment de la perturbation et utiliser $d\mathcal{A} d\xi \geq 0$
- Quotient réactionnel : pour toute perturbation isotherme, calculer Q au moment de la perturbation et le comparer à K° ,
 $Q < K^\circ \Rightarrow$ sens $\xrightarrow{1}$ et $Q > K^\circ \Rightarrow$ sens $\xleftarrow{2}$

Influence de la température.

- Principe de modération : $T \uparrow \Rightarrow$ sens $\Delta_n H^\circ > 0$.
- Loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_n H^\circ(T)}{RT^2}$
- Affinité chimique (à P fixée) : $d\mathcal{A} = \frac{\Delta_n H^\circ(T)}{T} dT$.

Influence de la pression.

- Principe de modération : $P \uparrow \Rightarrow$ sens $\Delta_n n_{\text{gaz}} < 0$.
- Affinité chimique : $d\mathcal{A} = -RT \Delta_n n_{\text{gaz}} \frac{dP}{P}$
- Quotient réactionnel : $\frac{dQ}{Q} = \Delta_n n_{\text{gaz}} \frac{dP}{P}$

Ajout d'un constituant : actif ou inactif à T, P ou T, v .

Chaque cas est à étudier à partir de $d\mathcal{A}$ ou dQ au moment de la perturbation.

Retour à un état d'équilibre : la perturbation est suivie d'une évolution (déplacement d'équilibre).

On peut déduire de la variation de $K^\circ(T)$ l'avancement élémentaire $d\xi$.

Rupture d'équilibre : on rend les réactions totales par modification continue d'un facteur d'équilibre.

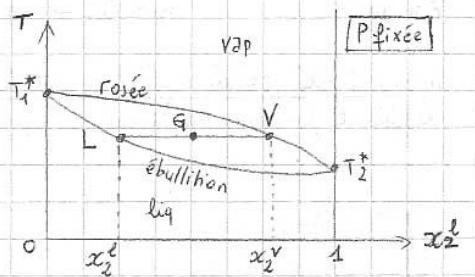
EQUILIBRES BINAIRES LIQUIDE - VAPEUR

Mélange binaire: mélange de deux corps purs A_1 et A_2 non réactifs entre eux. S'ils sont parfaitement miscibles à l'état liquide, on parle de solution binaire. Pour un binaire: $v = 4 - \phi$.

Diagrammes d'équilibre: pour une solution binaire en équilibre avec sa vapeur, $v = 2$.
 A T fixée ($v' = 1$) → diagramme isotherme $P = f(x_2^l \text{ ou } x_2^v)$
 A P fixée ($v' = 1$) → diagramme isobare $T = g(x_2^l \text{ ou } x_2^v)$ plutôt expérimental.

Solutions liquides idéales: elles vérifient la loi de Raoult $P_i = x_i^l P_i^*(T)$

- Linéarité de la courbe d'ébullition: $P = f(x_2^l)$ à T fixée.
- La courbe de rosée se déduit de la loi de Dalton: $P_i = x_i^v P$.
- Lors de l'ébullition, la vapeur est toujours plus riche en composé le plus volatil, que le liquide.
- Théorème de l'horizontale: lecture à P, T fixées de la composition de chaque phase sur l'horizontale L, V.

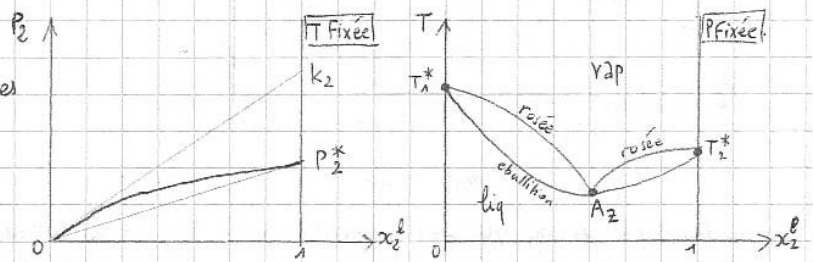


• Théorème des moments chimiques:
 $n^l \overline{G}^l + n^v \overline{G}^v = 0$

où $n^l = \frac{\overline{G}^v}{LV} n_0$; $n^v = \frac{\overline{G}^l}{LV} n_0$ qte de matière dans chq phase.

Solutions liquides non idéales

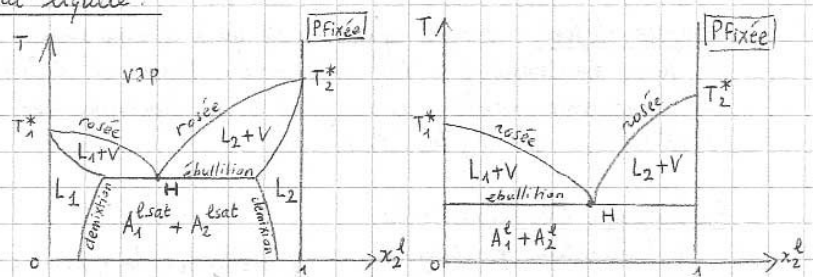
Elles présentent des écarts aux lois de Raoult.
 Le comportement est simple dans les deux cas limites:
 $x_2^l \rightarrow 1 \Rightarrow P_2 \approx x_2^l P_2^*$ (Raoult).
 $x_2^l \rightarrow 0 \Rightarrow P_2 \approx x_2^l k_2$ (Henry).
 En dehors, on utilise des coefficients d'activité γ_i .



• Diagramme isotherme ou isobare avec azéotrope, déterminée par les courbes d'analyse thermique. L'azéotrope correspond à l'extremum. Il bout comme un corps pur à T, P fixées mais sa composition varie avec la pression.

Miscibilité partielle ou non-miscibilité à l'état liquide.

• La coexistence de 3 phases (vapeur, liquides A_1 saturé de A_2 et A_2 saturé de A_1 , partiellement miscibles, donc présentant une courbe de démixion) ne peut se faire qu'à une température fixée T_H sous P fixée.



• Tout mélange liquide hétérogène bout sous P fixée à la température T_H car $v = 4 - \phi = 1$ soit $v' = 0$ (pas de degré de liberté).

La composition de la vapeur est celle de l'hétéroazéotrope (x_2^H)

• Loi de l'ébullition: $P = P_1^*(T_H) + P_2^*(T_H)$

• Composition vapeur: $\frac{P_1^*}{P_2^*} = \frac{x_1^v}{x_2^v} = \frac{1 - x_2^H}{x_2^H}$

Application en TP: séparation des mélanges et purification par:

- distillation fractionnée (établissement de paliers d'ébullition/rosée par colonne type Vigreux)
- hydrodistillation (ou entraînement à la vapeur d'eau).

EQUILIBRES BINAIRES LIQUIDE - SOLIDE

Hypothèses : miscibilité totale à l'état liquide, miscibilité ou non miscibilité à l'état solide.
 La pression n'est plus facteur d'équilibre $v' = 3 - \phi$. On étudie les seuls diagrammes isobares (P_{atm}).

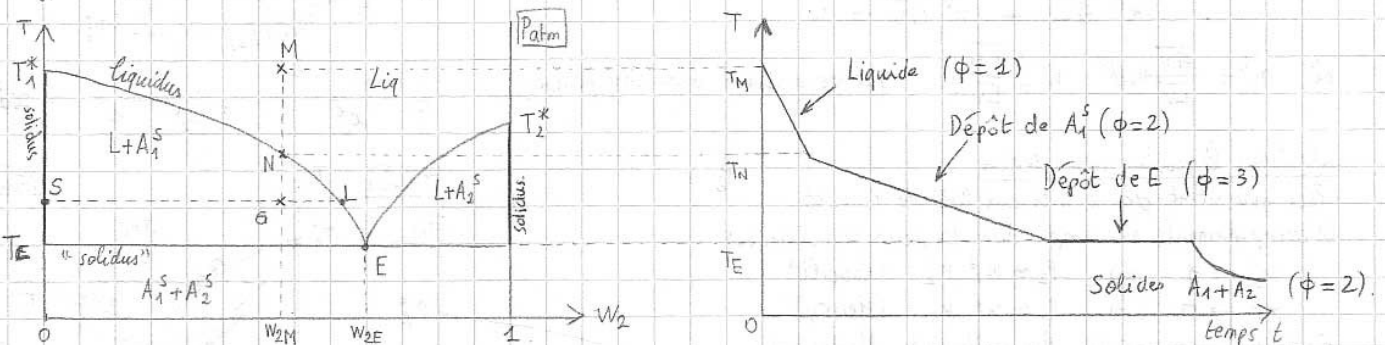
Miscibilité totale à l'état solide

- Solutions solides idéales : diagramme en fuseau simple limité par liquidus $T = f(x_2^l)$ et solidus $T = g(x_2^s)$
- Solutions solides non idéales : diagramme avec minimum de T, dit point indifférent (analogie avec azéotrope).

Le théorème de l'horizontale donne encore la composition de chaque phase et le théorème des moments la quantité dans chaque phase.

En masse : $m^L \overline{GL} + m^S \overline{GS} = 0$ soit $m^L = m_0 \frac{\overline{GS}}{\overline{LS}}$ et $m^S = w_2^L m^L$

Immiscibilité totale à l'état solide : on obtient un diagramme à eutectique (point d'eutexie, différent fondamentalement du point d'hétéroazéotrope).



- Les 3 phases ne peuvent coexister qu'à T_E et la composition du liquide est x_2^E ($v' = 0$).
- Les courbes d'analyse thermique permettent d'établir ces diagrammes.
- On peut modéliser le liquidus à partir de la loi de Van't Hoff :

$$\ln x_2^l(T) = \frac{Lm_2}{R} \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{pour } A_2^s \rightleftharpoons A_2^l$$

Composé défini : composé qui n'existe qu'à l'état solide, comme par ex. $Mg(s) + 2Zn(s) \rightarrow MgZn_2(s)$.
 La fusion ne donne pas $MgZn_2(l)$ mais $Mg(l)$ et $2Zn(l)$ en un point dit de fusion congruente.
 Le diagramme isobare correspond à la juxtaposition de 2 diagrammes à eutectique ($Mg/MgZn_2$ et $MgZn_2/Zn$)

Applications expérimentales

- cristallisation fractionnée } méthodes de purification de A_2^s
- solvant de recristallisation }
- Loi de la cryométrie de Raoult : pour une solution diluée, la température de solidification est abaissée par rapport à celle du solvant pur (1).

$$\Delta T = \frac{RT_1^{*2}}{M_1 \ell_{fus1}} x_2^l \Rightarrow \text{détermination de la masse molaire (2)}$$