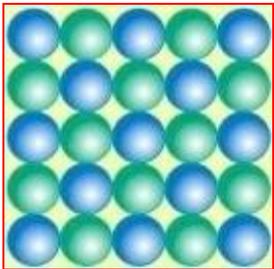


## Chapitre I:

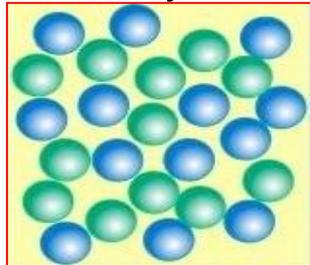
# CHANGEMENT D'ÉTAT DU CORPS PUR ETUDES DES EQUILIBRES ENTRE SES PHASES

## I-1-Introduction:

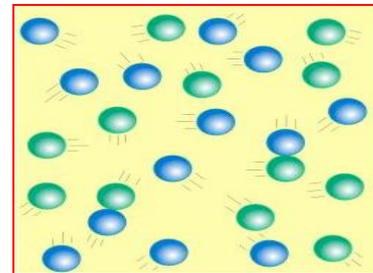
Lors d'un changement d'état, on constate:



solide



liquide



gaz

le **solide** (bien ordonné) - le **liquide** (ordre faible) - le **gaz** (vapeur) (désordonné)

L'entropie augmente car le désordre augmente



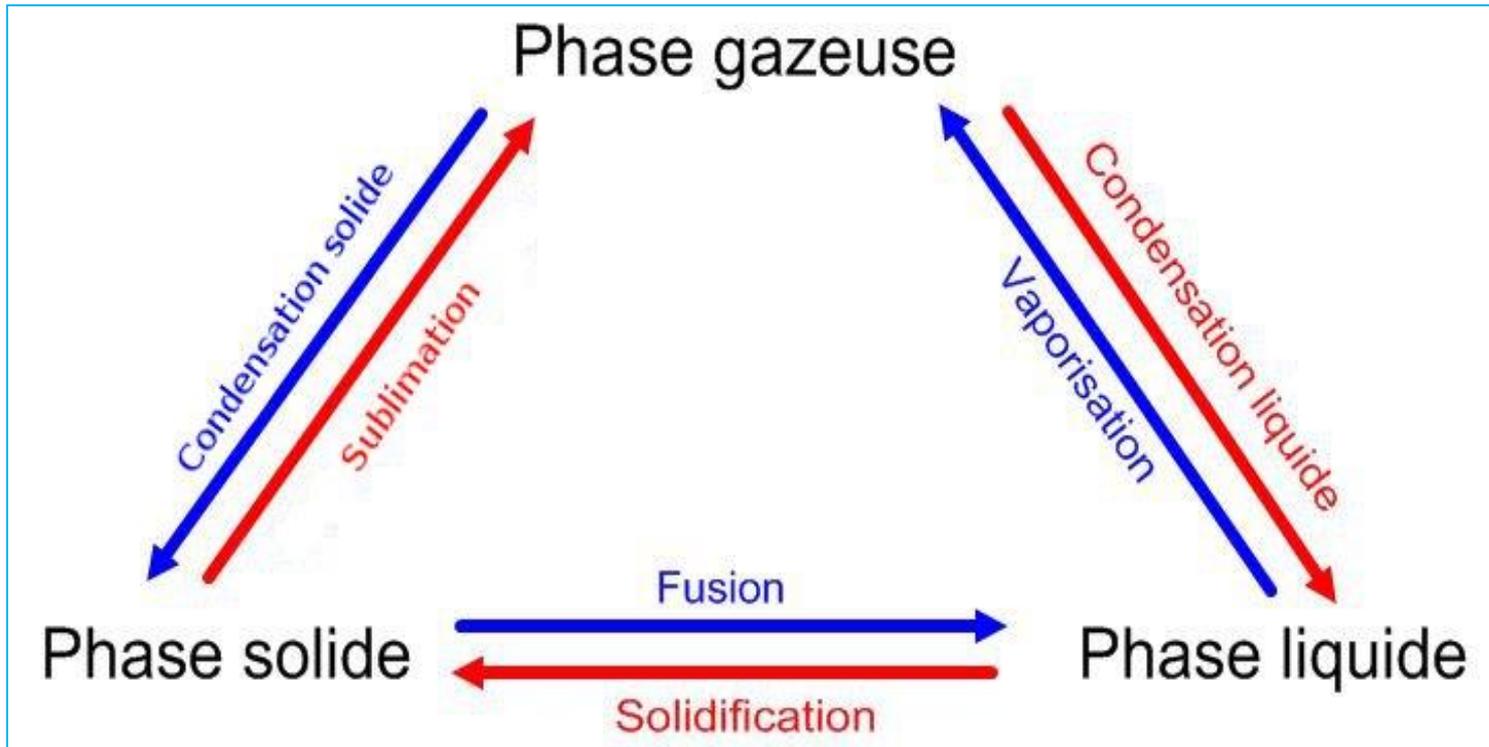
## I-2- Définition des différents types de corps purs :

### i- Corps pur simple :

- Élémentaire: Fe, Cu,...      - Moléculaire: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>,...

j- Corps pur composé : H<sub>2</sub>O, NaCl, CaCl<sub>2</sub>,...

## I-3- Changement d'état d'un, corps pur:



### Les six grandes catégories de changements de phase

**Remarque:** Les changements d'état sont représentés sur les diagrammes de phases bidimensionnels (P, T) ou (P, V).

## I-4- Variance d'un système (Rappel):

La variance est calculée à partir de la règle de Gibbs :

$$v = (N - R - P) + k - \varphi$$

Avec:

**N** : nombre de constituants

**R** : *nombre* d'équilibres chimiques indépendantes

**k** : nombre de facteurs physiques P et/ou T. **k peut prendre par exemple la valeur 1 ou 2 :**

**k = 1** si seulement l'un des deux facteurs (P ou T) est fixe (voir, dans quelles conditions T ou P n'est pas un facteur d'équilibre)

**k = 2** si P et T sont tous les deux facteurs d'équilibres

**P** : nombre de relations imposées par l'expérimentateur (par exemple: entre les concentrations, entre les pressions partielles, entre les fractions molaires,...)

**φ**: nombre de phases (états physiques) du système.

## Remarques :

Le nombre de constituants indépendants  $C$ , est défini par:  $C = N - R - P$ .

$$\longrightarrow v = C + k - \varphi \quad \text{si } K = 2 \text{ (P,T)} \longrightarrow v = C + 2 - \varphi$$

Pour un corps pur,  $C = 1 \longrightarrow v = 3 - \varphi$

## Définition du nombre de phases:

Solides	Liquides		Gaz
Les solides ne se mélangent pas : il y a autant de phases que de solides	<b>Non-miscibles</b> : il y a autant de phases que de liquides non miscibles	<b>Miscibles</b> : il y a une seule phase liquide	Les gaz se mélangent : il y a une seule phase gazeuse
$\varphi =$ nombre de solides	$\varphi =$ nombre de liquides non miscibles	$\varphi = 1$	$\varphi = 1$

## I-5- DÉFINITION DES ENTHALPIES ET ENTROPIES DE TRANSITION DE PHASE:

I-5-i- Enthalpies de transition (changement) de phase:

Soit l'équilibre: **solide**  $\rightleftharpoons$  **liquide**

On note par  $L_{\text{fus}}$  la **chaleur latente de fusion** à la température  $T_f$  du changement d'état.  $L_{\text{fus}}$  est appelé également enthalpie de fusion, notée:  $H_{s \rightarrow l}$ , telle que:

$$L_{\text{fus}} = H_{s \rightarrow l} = H_l - H_s = \Delta H_{\text{fus}}$$

On définit de même pour les équilibres:

Liquide  $\rightleftharpoons$  vapeur:  $L_{\text{vap}} = H_{l \rightarrow v} = H_v - H_l = \Delta H_{\text{vap}}$ : **chaleur latente de vaporisation**

solide  $\rightleftharpoons$  vapeur:  $L_{\text{sub}} = H_{s \rightarrow v} = H_v - H_s = \Delta H_{\text{sub}}$ : **chaleur latente de sublimation**

### I-5-j- Entropies de transition (changement) de phase:

On considère l'équilibre: **solide  $\rightleftharpoons$  liquide** à la température et à la pression du changement d'état.

On définit l'entropie de fusion à la température  $T_f$  de ce changement d'état  $\Delta S_{\text{fus}}$  ou  $\Delta S_{s \rightarrow l}$  telle que:

$$\Delta S_{\text{fus}} = \Delta S_{s \rightarrow l} = S_l - S_s$$

On définit de même pour les équilibres:

liquide  $\rightleftharpoons$  vapeur:  $S_{\text{vap}} = S_{l \rightarrow v} = S_v - S_l$ : entropie de vaporisation

solide  $\rightleftharpoons$  vapeur:  $\Delta S_{\text{sub}} = \Delta S_{s \rightarrow v} = S_v - S_s$ : entropie de sublimation

**I-5-k- Relation entre les enthalpies et les entropies de changement de phase:**

Pour une transformation réversible, isobare et isotherme, sur le changement de phase quelconque:  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  d'un corps pur, on a pour les équilibres suivants:

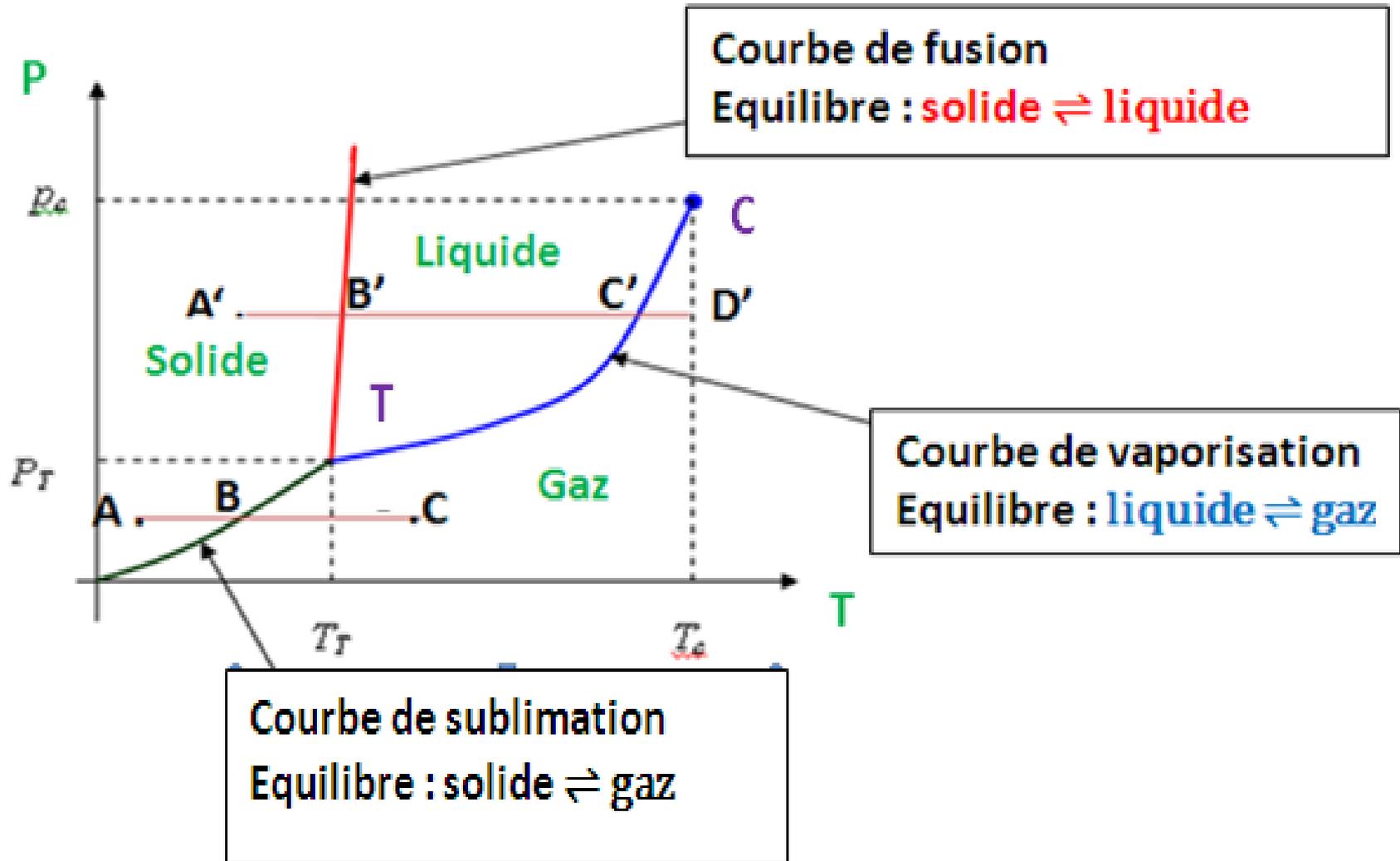
solide  $\rightleftharpoons$  liquide:  $\Delta S_{\text{fus}} = L_{\text{fus}}/T_{\text{fus}}$

liquide  $\rightleftharpoons$  vapeur:  $\Delta S_{\text{vap}} = L_{\text{vap}}/T_{\text{vap}}$

solide  $\rightleftharpoons$  vapeur:  $\Delta S_{\text{sub}} = L_{\text{sub}}/T_{\text{sub}}$

# I-6- DIAGRAMMES D'ETAT DU CORPS PUR:

## I-6-i-Diagrammes (P,T) de changement de phase:



- **N.B:** Les courbes de **solidification**, **condensation liquide** et **condensation solide** sont confondues respectivement avec les courbes de **fusion**, **vaporisation** et **sublimation**.
- **T: point triple:** les 3 courbes d'équilibre du corps pur diphasé se coupent en un même **point T**: *c'est le **point triple**. En ce point d'intersection, le corps pur est triphasé ( $\varphi = 3$ ): les trois phases (solide, liquide et gazeuse) coexistent et sont en équilibre deux à deux.*
- **C: point critique:** la courbe d'équilibre liquide-vapeur se termine en un point **C**, appelé **point critique** du corps pur. Au-delà de ce point, on ne peut plus distinguer entre le liquide et le gaz: c'est l'état « *fluide* » *supercritique*.

**Question:** calculer de la variance  $V$  pour un changement d'état du corps pur dans le Diagramme (P,T):

**Réponse:** en appliquant la règle de Gibbs, on trouve:

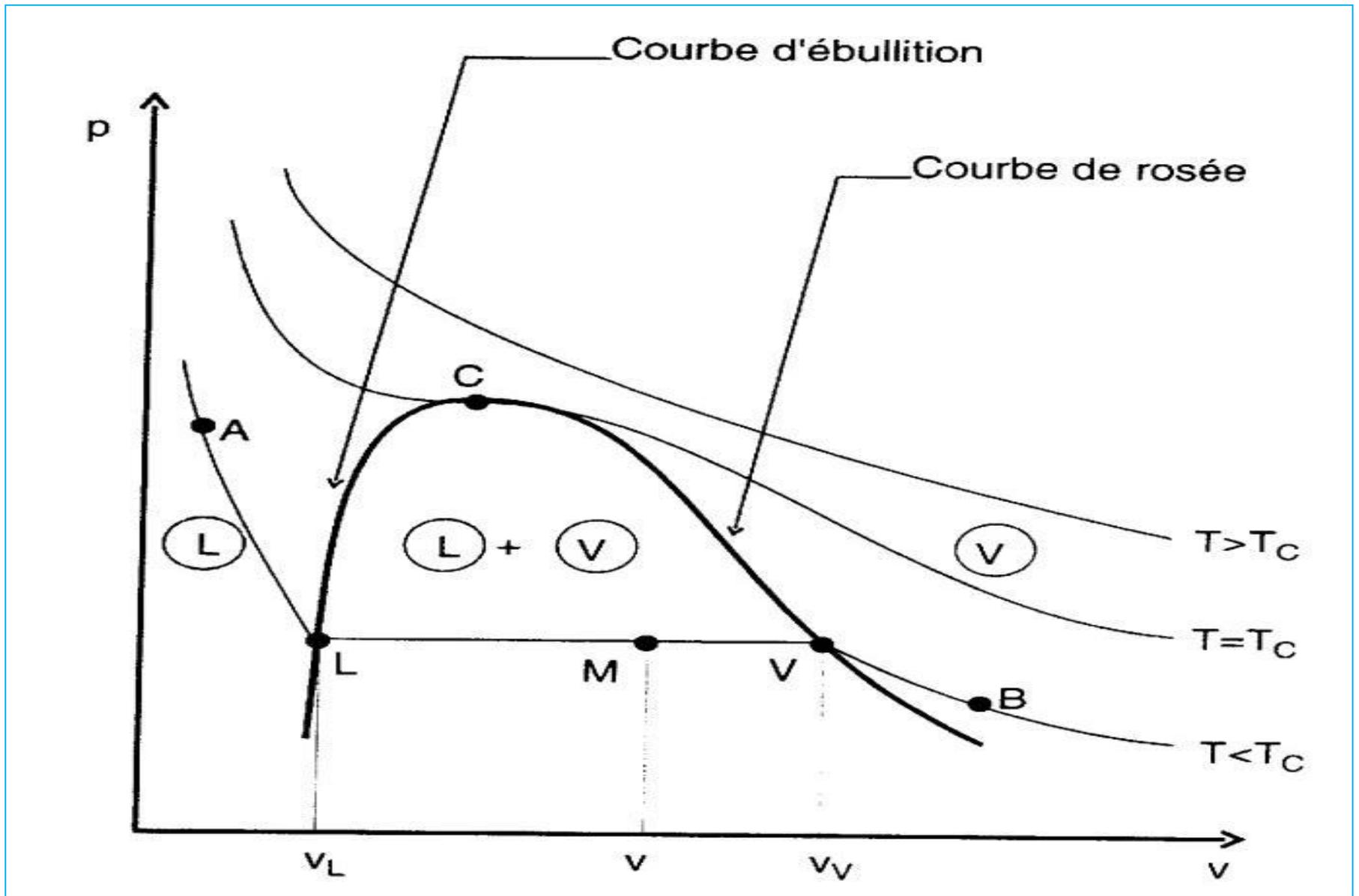
<i>Variance: <math>\nu</math></i>	<i>Nombre de phrases <math>\varphi</math></i>	<i>Caractéristiques</i>
<b>0</b>	<b>3</b>	<b>Point Triple: 3 phases en équilibre (S, L, G): système invariant</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>Courbe d'équilibre <math>P = f(T)</math>: système monovariant</b>
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>Surface d'état (diagramme (P,T))</b>

## I-6-j-DIAGRAMME DE CLAPEYRON (P,V) D'UN CORPS PUR:

Dans ce diagramme les isothermes d'Andrews sont issues du diagramme (P,T).

**Exemple: étude de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P,V): isothermes d'Andrews:  $T > T_c$  ,  $T = T_c$  et  $T < T_c$**

**Application industrielle:** Le diagramme d'équilibre (P,V) est très utilisé dans l'étude des **machines thermiques** qui font très souvent appel au **changement de phase: liquide-vapeur** (Réfrigérateurs, turbines, etc...). Ce diagramme est très utilisé aussi dans les études climatiques, la météorologie...:**Exemple:** cas de l'eau:  $H_2O_{liq} \rightleftharpoons H_2O_{vap}$



**Question:** décrire l'évolution du corps pur de:  $B \rightarrow V \rightarrow M \rightarrow L \rightarrow A$

**Rép:** voir TD

## I-7- CONDITION D'ÉQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES

- Soient  $G_1(T,P)$  et  $G_2(T,P)$ , sont les enthalpies libres molaires d'un corps pur entre les **deux phases 1 et 2**, en équilibre. On déduit ainsi la condition d'équilibre:

$$\text{Donc, } d(G_1 - G_2) = 0$$

- Lorsque P et T varient :

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP$$



$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

## I-8- Relation de CLAPEYRON

On a démontré que:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

- Le changement de phase, la transformation d'une phase **1** en une phase **2**, est un processus réversible.

$$\text{Donc, } S_2 - S_1 = L_{1,2} / T$$

$L_{1,2}$

est la chaleur latente de changement de phase.

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L_{1,2}}{T (V_2 - V_1)}$$

Relation de  
CLAPEYRON



$$L_{1,2} = T \cdot (\Delta V) \cdot (dP/dT) \quad \text{avec: } \Delta V = V_2 - V_1$$

**N.B:** Les courbes  $P = f(T)$  d'équilibre entre deux phases dans le diagramme (P,T) se déduisent par intégration des relations de CLAPEYRON.

En prenant les cas des trois changements de phases directes, on obtient trois équations.

Il existe ainsi trois relations de Clapeyron correspondant aux trois courbes de saturation :

- **Chaleur latente de fusion** (état 1 = solide, état 2 = liquide) :

$$L_f(T) = T(v_L - v_s) \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{fusion}}$$

- **Chaleur latente de vaporisation** (état 1 = liquide, état 2 = vapeur)

$$L_v(T) = T(v_V - v_L) \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{vaporisation}}$$

- **Chaleur latente de sublimation** (état 1 = solide, état 2 = vapeur)

$$L_s(T) = T(v_V - v_s) \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{sublimation}}$$

Ces trois changements d'état (fusion, vaporisation et sublimation) nécessitent un apport de chaleur de l'extérieur. Les chaleurs latentes mises en jeu sont donc positives.

## I-9- Application de la relation de Clapeyron pour la sublimation ou la vaporisation:

- Pour ces deux cas, on a:  $V(\text{phase condensée}) \ll V(\text{vapeur}) = V_2$  :

Or,

$$V_2 = \frac{RT}{P}$$

Gaz parfait)

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{L_{1,2}}{TV_2}$$


$$\frac{dP}{dT} = L_{1,2} \frac{P}{RT^2} \quad \text{et} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{L_{1,2}}{RT^2}$$

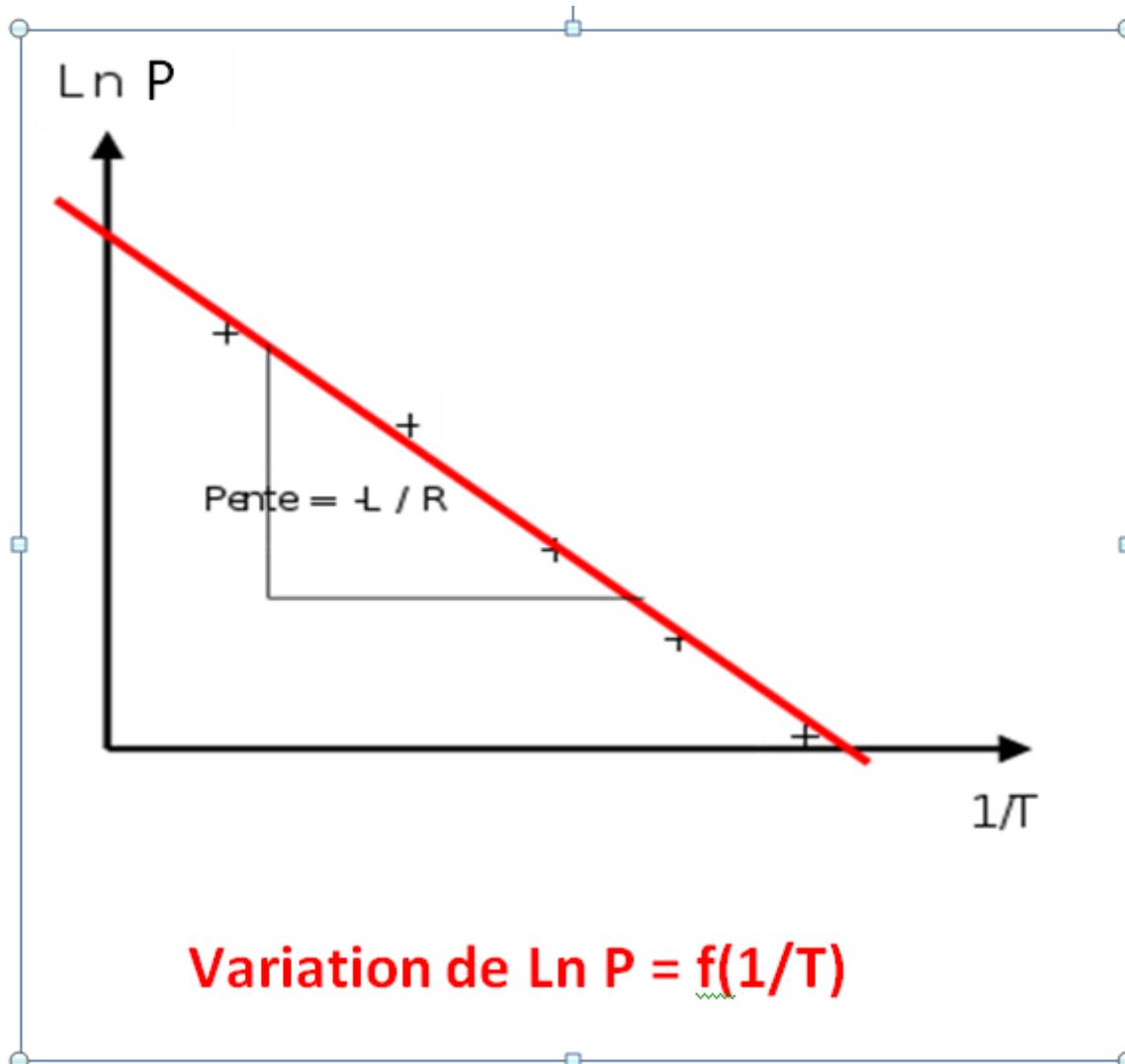
I-9-i- Si on intègre cette équation sur un intervalle suffisamment petit, c'est -à-dire  $L_{1,2}$  est indépendant de T, on a :

$$\ln P = -\frac{L_{1,2}}{RT} + C$$

Formule  
d'YOUNG

N.B: la pente de cette équation est définie par: **Pente** =  $-L_{1,2}/R$ , et permet la détermination graphique de la chaleur latente:  $L_{1,2}$  (*voir le tracé ci-après*).

**I-9-j- Détermination graphique de la chaleur latente L des changements d'état, phase condensée  $\rightarrow$  phase gazeuse**



## I-10- Loi de Kirchhoff:

I-10-i: Si la chaleur latente de changement de phase varie avec la température, on applique dans ce cas, la loi de Kirchhoff:

$$L_{1,2}(T) = L_{1,2}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT$$

I-10-j: Si  $\Delta T$  est petit, c'est à dire la chaleur latente et  $\Delta C_p^0$  ne varie pas avec  $T$ , on a:

$$L_{1,2}(T) = L_{1,2}(T_0) + \overline{\Delta C_p^0} (T - T_0)$$

I-11- Loi de Kirchhoff-Rankine: lorsque  $\Delta T$  est grand, l'équation de Clapeyron intégrée devient :

$$\ln P = -\frac{L_{1,2}^0 - \Delta C_p^0 T_0}{RT} + \frac{\Delta C_p^0}{R} \ln T + C$$

## I-12- Etude des pentes dP/dT des courbes d'équilibre sur les diagrammes de phase (P,T)

I-12-i- Cas de la fusion:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fusion}} = \frac{L_{\text{fus}}}{T (V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}})}$$

Comme

$$V_{\text{liq}} \approx V_{\text{sol}}, \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fusion}} \rightarrow \infty$$

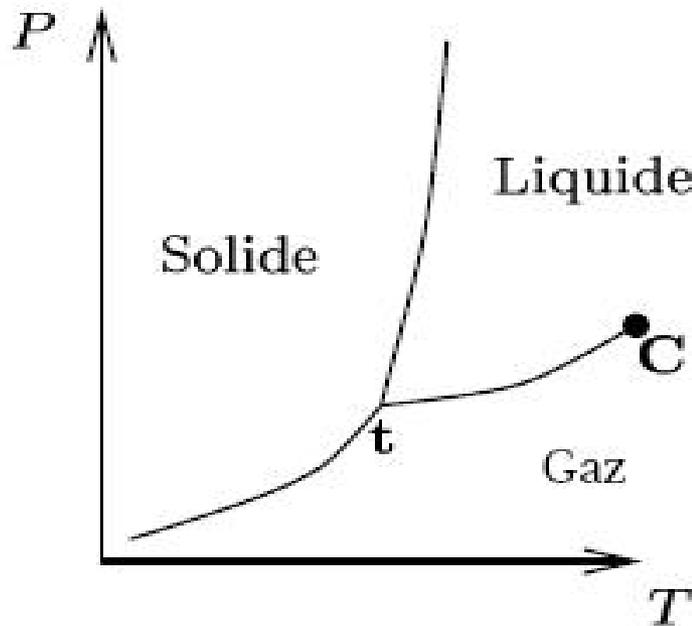
C'est pour cela, les courbes de fusion ont une **pente verticale positive**.

- L'**eau** et le **bismuth** constituent deux exceptions (**pente négative**).

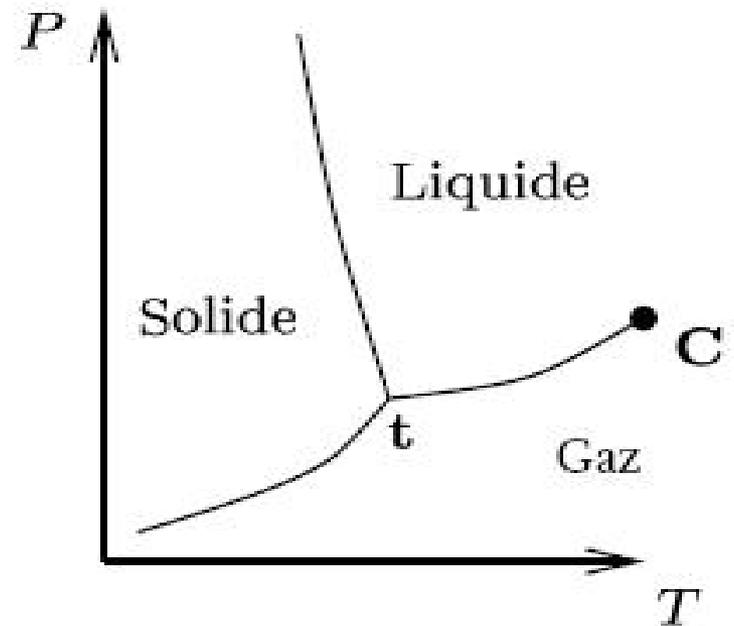
Question: en utilisant la relation de Clapeyron:  $L_{\text{fus}} = T \cdot (\Delta V) (dP/dT)$ , montrer que la pente des courbes de fusion pourrait être positive ou négative (**voir diagrammes ci-dessous des figures a et b**).

**Figure a:** cas usuel: la **pen**te de la courbe de **fusion** est **positive**

**Figure b:** cas rare (eau,...): la **pen**te de la courbe de **fusion** est **négative**



Cas usuel



Cas rare (eau)

Pour la fusion:

$dP/dT > 0$  (figure a)

$dP/dT < 0$ : (figure b)

**\*Question:** Dans le cas de l'eau, en utilisant l'équation de la pente de la courbe de la fusion, expliquer pourquoi les Icebergs (la glace) flottent à la surface de l'eau liquide???

## I-12-j- Comparaison entre la pente de sublimation et la pente de vaporisation:

Dans ces deux cas, on a:

$$V_{\text{liq}} \text{ et } V_{\text{sol}} \ll V_{\text{gaz}}$$

D'où:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sub}} = \frac{L_{\text{sub}}}{T (V_{\text{gaz}} - V_{\text{sol}})} \approx \frac{L_{\text{sub}}}{T V_{\text{gaz}}}$$

De la même manière,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{L_{\text{vap}}}{T (V_{\text{gaz}} - V_{\text{liq}})} \approx \frac{L_{\text{vap}}}{T V_{\text{gaz}}}$$

Or:

$$L_{\text{sub}} > L_{\text{vap}}$$



$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sub}} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}}$$

**Remarque:** Dans la suite du cours (voir les chapitres qui suivent), on reviendra sur l'étude des autres caractéristiques du corps pur (potentiel chimique et ses applications + autres grandeurs thermodynamiques)

## Chapitre II: VARIATION DES FONCTIONS

### THERMODYNAMIQUES AVEC LA COMPOSITION: GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES (Définitions et procédures de calcul)

#### II-1-Introduction :

Dans ce chapitre II, on étudie les systèmes ouverts pour lesquels la masse (nombre de moles), d'une ou plusieurs espèces chimiques, varie au cours de la transformation.

II-2-Système d'étude: un mélange de  $k$  constituants (gaz, liquide ou solide,...), notés :  $1, 2, 3, \dots, i, \dots, k$ ; dont la composition chimique est définie par les nombres de moles ( $n_1, n_2, \dots, n_i, n_k$ ) de chaque constituant  $i$  ( $i$  varie de  $1$  jusqu'à  $k$ ). Pour ce système ouvert, la composition varie ( $n_i$  varie).

N.B.: les fonctions thermodynamiques extensives:  $U, H, S, F, G$ , seront notées par  $J$ . Ces fonctions d'état s'écrivent alors:

$$* \text{ Si } J = H, S, G \implies J = f(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_k)$$

$$* \text{ Si } J = U, S, F \implies J = f(T, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_k)$$

Pour toute transformation élémentaire (infinitésimale), si on prend par exemple les variables,  $T, P$  et  $n_i$ , la différentielle  $dJ$  devient:

$$dJ = \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial J}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial J}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_k \neq n_1} dn_1 + \left( \frac{\partial J}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_k \neq n_2} dn_2$$

$$+ \dots + \left( \frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_i \neq n_k} dn_k$$



$$dJ = \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial J}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k \neq n_i} dn_i$$

1

Avec **k**: nombre de constituants dans la système (mélange)

Le dernier terme :  $\sum \left( \frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k \neq n_i}$  défini la variation de la fonction d'état en fonction de la composition.

## II-3- GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES : Définition et procédures de calcul:

### II-3-a- Position du problème et approche expérimentale:

Sous 1atm et à 25 °C, on mélange 50 cm<sup>3</sup> d'eau et 50 cm<sup>3</sup> d'éthanol: le volume total trouvé pour ce mélange est: ~ 95 cm<sup>3</sup>. On constate donc que l'additivité des volumes: ( $V_{\text{eau}} + V_{\text{éthanol}} = 100 \text{ cm}^3$ ) n'est pas vérifiée, d'où l'introduction par LEWISS, de la notion des grandeurs molaires partielles.

Notation:  $\bar{J}_i$ : grandeur molaire partielle du constituant i et, J: grandeur totale du système.

### II-3-b Définition et calcul des grandeurs molaires partielles $\bar{J}_i$ à partir de J:

On appelle grandeur molaire partielle notée  $\bar{J}_i$  d'un constituant i dans le mélange, chacune des dérivées partielles, de la grandeur totale J du mélange, à température, pression et nombre de moles des autres constituants constants.

Donc :  $\bar{J}_i = \left( \frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$   $\bar{J}_i$  correspondant à une mole de i dans le mélange.

L'équation 1 devient alors :

$$dJ = \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial J}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{J}_i dn_i \quad \underline{1'}$$

A T et P constantes, l'équation (1') devient:

$$dJ = \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \cdot dn_i$$

$$dJ = \sum_{i=1}^k \bar{J}_i dn_i \quad *$$

Or, à T et P constantes, les grandeurs extensives (fonctions d'état, volume,...) obéissent à la relation suivante:

$$J_{T,P}(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda J_{T,P}(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

**Théorème d'Euler:** en dérivant les deux membres de cette équation\* par rapport à  $\lambda$ , on obtient, d'après le **théorème d'Euler**, l'expression de la grandeur d'état extensive totale J en fonction des grandeurs molaires partielles.

$$\left(\frac{\partial \lambda J}{\partial \lambda}\right) = J = \sum_{i=1}^k \frac{\partial J}{\partial (\lambda n_i)} \frac{\partial (\lambda n_i)}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^k \frac{\partial J}{\partial (\lambda n_i)} n_i$$

Cette propriété d'Euler est valable quelle que soit la valeur de  $\lambda \neq 0$ . Ainsi, pour  $\lambda = 1$ , on obtient:

$$J = \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial J}{\partial n_i} = \sum_{i=1}^k n_i \bar{J}_i = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 + \dots + n_k \bar{J}_k$$

**Conclusion:** à T et P constantes, une grandeur d'état extensive J du système d'étude est la somme des grandeurs molaires partielles  $\bar{J}_i$ .

## II-3-c- Signification physique de la grandeur molaire partielle:

La grandeur molaire partielle  $J_i$  peut donc être interprétée physiquement comme la variation de la grandeur totale extensive  $J$  du système, quand on ajoute une mole du constituant  $i$  à un système en une grande quantité du mélange.

**Remarque:** Il est important de faire la différence entre la grandeur molaire:  $J_i$  et la grandeur molaire partielle  $\bar{J}_i$  :

$J_i$  : la grandeur molaire du constituant  $i$  pur ( $i$  seul).

$\bar{J}_i$  : la grandeur molaire partielle du constituant  $i$  dans le mélange.

En général :  $J_i \neq \bar{J}_i$

$J_i$  :  $i$  pur

$\bar{J}_i$  :  $i$  dans le mélange

### Exemples:

$J_i = \bar{J}_i$  : mélange de gaz parfaits ou mélange de liquides miscibles (toluène + benzène):  
additivité vérifiée

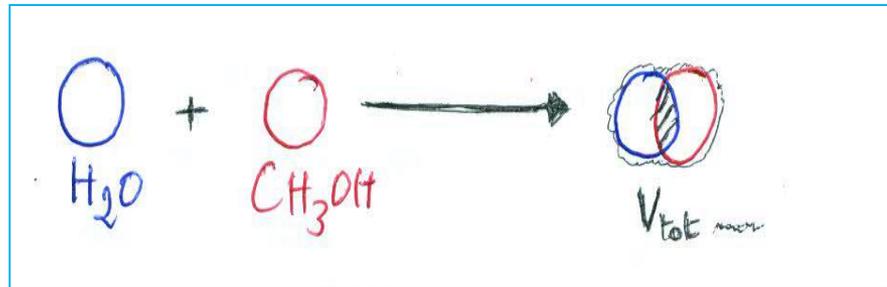
$J_i \neq \bar{J}_i$  : mélange réel ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ ): pas d'additivité.

Applications aux volumes:  $J = V$  et  $\bar{J}_i = \bar{V}_i$

Dans ce cas, on peut avoir une **contraction** du volume total  $V$  du mélange: **le volume  $V$  sera inférieur à la somme des volumes des liquides purs** (Ex:  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ ): cette contraction provient des interactions entre les molécules via les liaisons hydrogènes: voir modèle ci-dessous:

Dans cet exemple, l'additivité n'est pas vérifiée (voir schéma ci-dessous), donc:

$V \neq n_{\text{H}_2\text{O}}V_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_3\text{OH}}V_{\text{CH}_3\text{OH}}$  Avec:  $V_i$ : volume molaire de chaque constituant pur



E.I: constituants purs



E.F: mélange

La loi d'additivité n'est pas possible que si l'on affecte à chaque constituant  $i$  le volume molaire partiel  $\bar{V}_i$  (de  $i$  dans le mélange)

défini par :

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$


$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + n_3 \bar{V}_3 + \dots n_i \bar{V}_i = \sum_i n_i \bar{V}_i$$

### II-3-d- Relation de GIBBS-DUHEM GENERALISEE:

Si  $dT = 0$  et  $dP = 0$  ; la relation (1') devient :

$$dJ = \sum_i \bar{J}_i dn_i \quad (2)$$

On sait par ailleurs que :  $J = \sum_i n_i \bar{J}_i \quad (3)$

En différentiant cette équation (3), on obtient :

$$dJ = \sum_i n_i d\bar{J}_i + \sum_i \bar{J}_i dn_i \quad (4)$$

En comparant (2) et (4), on aura :

$$\sum n_i d\bar{J}_i = 0 \quad (5)$$

Ou  $n_1 d\bar{J}_1 + n_2 d\bar{J}_2 + \dots + n_i d\bar{J}_i = 0$

- **Remarque** : en divisant l'équation 5) par le nombre total de moles du système ( $\sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_i$ ), on obtient :

$$\boxed{\sum_{i=1}^k x_i d\bar{J}_i = 0} \quad : x_i : \text{fraction molaire du constituant } i .$$

- Cette expression peut encore s'écrire pour un système binaire, par exemple :

$$x_1 d\bar{J}_1 + x_2 d\bar{J}_2 = 0$$



$$J_1 - J^\circ = - \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} dJ_2$$

L'Equation de Gibbs-Duhem permet de calculer,  $\bar{J}_2$  pour une transformation à température et pression constantes, lorsque l'expression de  $\bar{J}_1(x_1)$  est connue, ou l'inverse, calculer  $\bar{J}_1$  lorsque  $\bar{J}_2(x_2)$  est connue.

### II-3-d- Grandeurs de mélange :

Soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement  $n_1$  et  $n_2$ . On a:  $J^\circ = n_1 \bar{J}_1^\circ + n_2 \bar{J}_2^\circ$  si l'additivité est vérifiée (cas idéal), mais en réalité, on observe :  $J = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2$

**Avec:**  $J^\circ$  : grandeur du mélange si l'additivité s'applique et  $J$  : grandeur réelle du mélange

- Définition:** la grandeur de mélange est la différence entre la grandeur réelle du mélange et sa valeur, si l'additivité s'appliquait, d'où:

$$\begin{aligned}\Delta J &= J - J^\circ = (n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2) - (n_1 J_1^\circ + n_2 J_2^\circ) \\ &= n_1 (\bar{J}_1 - J_1^\circ) + n_2 (\bar{J}_2 - J_2^\circ) \\ \Delta J &= n_1 \Delta \bar{J}_1 + n_2 \Delta \bar{J}_2 \quad \text{Avec : } \Delta J : \text{ définit la grandeur de} \\ &\text{mélange}\end{aligned}$$

### II-3-e- Grandeur molaire de mélange : $J_M$ :

soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement  $n_1$  et  $n_2$ .

**Définition:** une grandeur molaire de mélange, notée  $J_M$ , correspond à une mole du mélange:  $n_1 + n_2 = 1$  mole

$$\begin{array}{l} \text{On sait que } J = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 \quad (*) \\ \text{Donc : } J \longrightarrow (n_1 + n_2) \text{ moles de mélange} \\ \text{Par définition : } J_M \longrightarrow 1 \text{ mole de mélange} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{On sait que } J = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 \quad (*) \\ \text{Donc : } J \longrightarrow (n_1 + n_2) \text{ moles de mélange} \\ \text{Par définition : } J_M \longrightarrow 1 \text{ mole de mélange} \end{array}} \right\} \Rightarrow \boxed{J_M = \frac{J}{n_1 + n_2}}$$

$J_M$  peut donc être exprimée en fonction de  $\bar{J}_1$  et  $\bar{J}_2$  :

$$(*) \longrightarrow J_M = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \bar{J}_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \bar{J}_2 = x_1 \bar{J}_1 + x_2 \bar{J}_2$$

Avec  $x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$

### II-3-f- Calcul des grandeurs molaires partielles à partir de la grandeur molaire $J_M$ du mélange :

On sait que :  $J = (n_1 + n_2) J_M$  ; On a donc :

$$\left. \frac{\partial J}{\partial n_2} \right)_{n_1} = J_M + (n_1 + n_2) \left. \frac{\partial J_M}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

$$\left. \frac{\partial J}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \frac{dJ_M}{dx_1} \left( \left. \frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1} \right)$$

Comme:  $\left( \left. \frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \frac{-x_1}{n_1 + n_2} \right)$

$$\longrightarrow \begin{cases} \bar{J}_2 = J_M + x_1 \frac{dJ_M}{dx_2} = J_M - x_1 \frac{dJ_M}{dx_1} \\ \bar{J}_1 = J_M + x_2 \frac{dJ_M}{dx_1} = J_M - x_2 \frac{dJ_M}{dx_2} \end{cases}$$

## II-3-g- Détermination graphique des grandeur molaires partielles: Méthode des intersections: cas des volumes molaires partiels:

Cette méthode permet de déduire les grandeurs molaires partielles  $\bar{J}_i$  de la grandeur mesurée  $J_M$ . Les calculs effectués dans ce § sont basés les grandeurs molaires du mélange:  $J_M$ , décrits dans le **§-II-3-f ci-dessous**).

**Système d'étude**: A, T et P constantes, on a un mélange deux liquides (1) et (2), dont les nombres de moles respectifs sont  $n_1$  et  $n_2$  et de volume total:  $V$ . Le volume molaire du mélange,  $V_M$  noté au aussi  $v = V/n_1+n_2$  ((voir **§-II-3-f** précédent)).

**Question**: tracer  $v$  en fonction de  $x_2$  (fraction molaire du constituant 2)

$$v = V_m = \frac{V}{n_1+n_2} = x_1 \cdot \bar{V}_1 + x_2 \cdot \bar{V}_2 \quad \boxed{\text{Avec:}} \quad (x_1 + x_2 = 1)$$
$$\Rightarrow v = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)x_2 + \bar{V}_1 = f(x_2)$$

**La pente  $p$  de la tangente en M à la courbe, est donc:**

$$p = \frac{dv}{dx_2} = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) + x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_2}$$

D'après la relation de GYBBS-DUHEM, on

a:

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0$$

ou

$$x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_2} = 0$$

$$p = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)$$

Détermination graphique

Avec:  $A_1A_2$  tangente à la courbe (bleu) au point M.

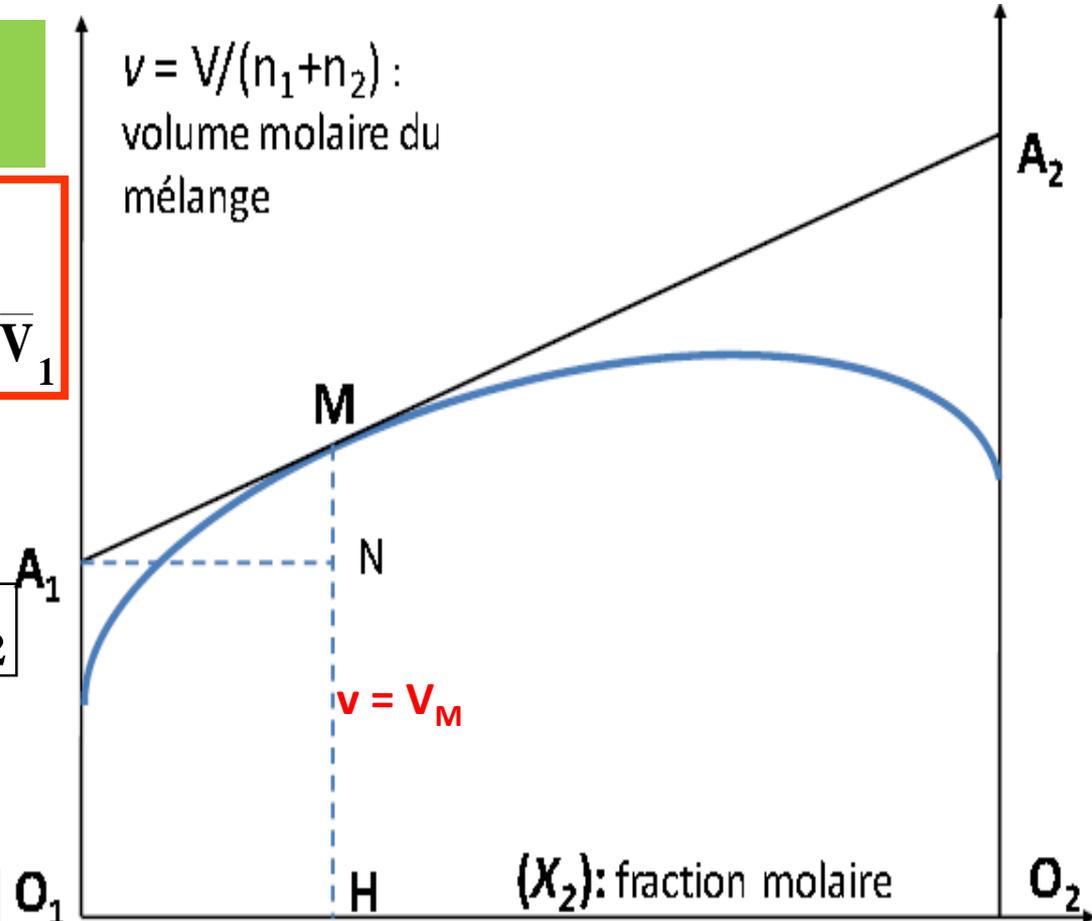
D'où:

- $O_1A_1 = \overline{HM} - px_2$
- $= x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)x_2 = \bar{V}_1$

Ou bien:  $\bar{V}_1 = v - x_2 \frac{dv}{dx_2}$  (\*)

- $O_2A_2 = \overline{HM} + px_1 = \bar{V}_2$

Ou bien:  $\bar{V}_2 = v + x_1 \frac{dv}{dx_2}$  (\*\*)



Ces équations \* et \*\* sont celles du: §-II-3-f

# Chapitre III: VARIATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES AVEC LA COMPOSITION: POTENTIEL CHIMIQUE ( $\mu_i$ ): Définition et intérêt

## III-1-Rappel (voir chapitre II) :

$$J = \sum n_i \bar{J}_i = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 + \dots + n_i \bar{J}_i \quad \text{Avec:}$$

$$\bar{J}_i = \left( \frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Si  $J = G$ , ces deux équations deviennent:

$$G = \sum n_i \bar{G}_i = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots + n_i \bar{G}_i \quad \text{Avec:}$$

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$\bar{G}_i$  est par définition appelée enthalpie libre molaire partielle du constituant  $i$ .  $\bar{G}_i$ , notée aussi  $\mu_i$ , est appelée par définition **potentiel chimique** du constituant  $i$  dans le système considéré :

## III-2-Définition et expression du potentiel chimique:

Le potentiel chimique  $\mu_i$  d'un constituant  $i$  dans un système de  $k$

constituants (mélange,...) est égal, par définition, à la dérivée partielle de l'enthalpie libre totale  $G$  de ce système par rapport à la quantité de matière  $n_i$  de ce constituant, les autres paramètres ( $P, T, n_{j \neq i}$ ) étant constants:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Or:

$$dG = \underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}}_{-S} dT + \underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}}_V dP + \underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}}_{\mu_i} dn_i$$



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

III-3- Relation entre  $G$  total du système et  $\mu_i$ :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Théorème d'Euler

III-4- Relation entre  $\mu_i$  et  $\bar{H}_i, \bar{S}_i$ :

On sait que:  $G = H - TS$



$$\underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}}_{\mu_i} = \underbrace{\left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}}_{\bar{H}_i} - T \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}}_{\bar{S}_i}$$

### III-5- Définition du potentiel chimique $\mu_i$ à partir des autres fonctions d'état :

#### III-5- $\alpha$ - A partir de F:

On sait que :  $G = F + PV \implies dF = dG - P dV - V dP$

Comme:  $dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$

$$\implies dF = -S dT - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Or :

$$F = f(T, V, n_i)$$

$$\implies dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} dn_i$$

$$\text{D'où : } \mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}$$

### III-5- $\beta$ - A partir de U:

On part de  $F = U - TS$  (ou  $G = U + PV - TS$ )

D'où :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

### III-5- $\gamma$ - A partir de H:

On part de:  $G = H - TS$  ou  $H = U + PV$ :

D'où :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}}$$

### Résumé:

En tenant compte de la définition du potentiel chimique, les fonctions d'état: **U**, **H**, **G** et **F** deviennent:

Fonction J	Diff tot de J : dJ	Variables naturel
U	$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$	S, V, ni
H	$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$	S, P, ni
G	$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$	T, P, ni
F	$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$	T, V, ni

Le potentiel chimique  $\mu_i$  d'un constituant i sera alors:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Parmi ces relations, c'est la dernière relation, qui sera la plus utilisée:



$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

### III-6- Application de la relation de Gibbs-Duhem au potentiel chimique:

On sait que :  $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

A T et P constantes  $\implies dG = \sum_i \mu_i dn_i$  \*

Or :  $G = \sum n_i \bar{G}_i = \sum n_i \mu_i$  **Théorème d'Euler**

$\implies dG = \sum n_i d\mu_i + \mu_i dn_i$  \*\*

En comparant \* et \*\*, on déduit que :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

**Relation de Gibbs-Duhem  
appliquée au potentiel chimique**

**C'est pourquoi la relation (5) est appelée  
relation généralisée de GIBBS-DUHEM :**

$$\sum_i n_i dJ_i = 0$$

**(5): voir  
chapitre II**

**Ici:**

$$\bar{J}_i = \mu_i$$

### III-7- Propriétés et utilisation du potentiel chimique:

#### III-7-a- Potentiel chimique et condition de l'équilibre hétérogène- Potentiel chimique et le sens spontané des transformations physico-chimiques :

**Systeme d'étude:** un constituant **i** réparti entre deux phases **α** et **β**.

Supposons à **T = cte** et à **P = cte**, une quantité **dn<sub>i</sub>** de l'espèce **i** passe de la phase **α** à la phase **β**.

On déduit dans ce cas que :

$$dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad \text{Et} \quad dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Pour tout le système (phases **α** et **β**) on a:

$$\begin{aligned} dG &= dG^\alpha + dG^\beta \\ &= \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta \end{aligned}$$

Or  $dn_i^\beta = -dn_i^\alpha (= dn_i)$

$$dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i \quad (1)$$

### III-7-a- Potentiel chimique et condition de l'équilibre hétérogène:

D'après l'équation (1), la condition d'équilibre s'écrit:

$$dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i = 0$$

Comme.  $dn_i \neq 0$



$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$$

Pour le même constituant i

Enoncé: pour un constituant i donné, réparti entre deux phases en équilibre, le potentiel chimique de ce constituant est le même dans les deux phases.

### III-7-b- Potentiel chimique et le sens spontané des transformations physico-chimiques :

Condition de spontanéité:

$$dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i < 0$$

Comme:  $dn_i > 0$



$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$$

Pour le même constituant i

**Enoncé:** l'échange de matière se fait des phases aux potentiels chimiques les plus élevés vers les phases aux potentiels chimiques les moins élevés

### III-7-b- Variation des potentiel chimique avec la température et la pression :

#### III-7-b- $\alpha$ - Influence de la température sur $\mu_i$ :

Ici, on suppose constants la pression et les nombres de moles de tous les constituants  $j$ , et on fait varier uniquement la température et le nombre  $n_i$  de moles du constituant  $i$ .

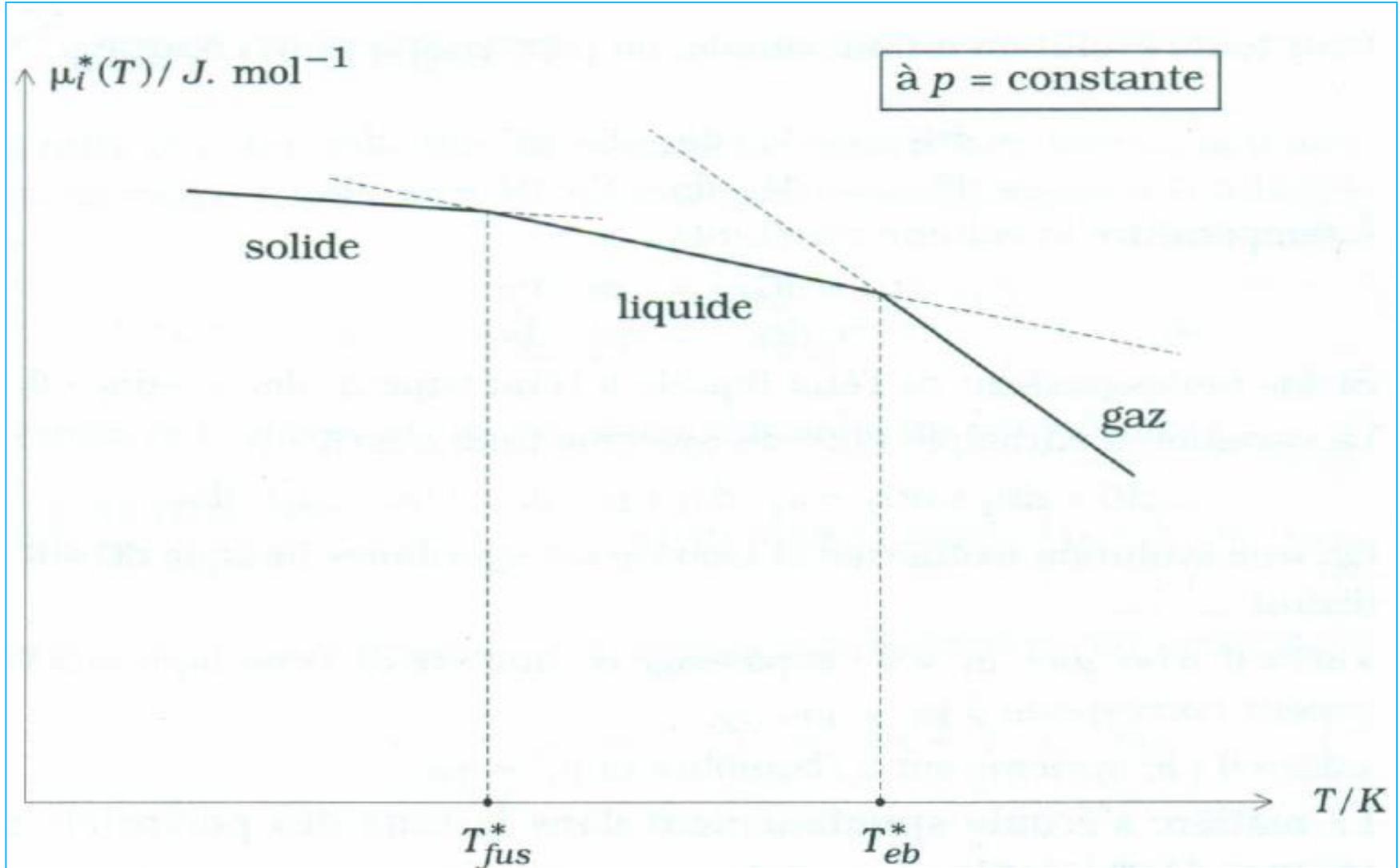
#### III-7-b- $\alpha$ -i- 1<sup>ère</sup> relation: avec l'entropie molaire partielle $\bar{S}_i$ :

On sait que:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \longrightarrow \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \right)_{p, n_i} = \left( \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$
$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \longrightarrow \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = -\bar{S}_i, \quad (2):$$

Entropie molaire partielle

**Commentaire:** Si on augmente la température du corps pur, le désordre augmente, donc  $\overline{S}_i$  croît, **par conséquent:** lors des changements de phases d'un corps pur, d'un état ordonné vers un état désordonné, le potentiel chimique est une fonction décroissante de la température: (voir figure: ci-dessous)



**Variation du potentiel chimique d'un corps pur  $i$  en fonction de la  $T$  à  $P = \text{Constante}$**

### III-7-b- $\alpha$ -j- 2<sup>ème</sup> relation: avec l'enthalpie molaire partielle $H_i$ :

On sait que:

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Donc  $\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S_i$$

$$\mu_i = \bar{H}_i + T \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j}$$

$$\frac{\mu_i - T \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)}{T^2} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

### III-7-b- $\beta$ - Influence de la pression sur $\mu_i$ :

On sait que:

$$\mu_i = \overline{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \right)_{T, n_i} = \left( \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \overline{V}_i$$

Avec:  $\overline{V}_i$ : volume molaire partiel de i

$$\left[ \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_{T, n_i, n_j} = \overline{V}_i \quad \text{ou} \quad d\mu_i = \overline{V}_i dP \quad (2)$$

On intègre cette relation (2) entre pression de référence  $P_0$  et la pression  $P$ , à température constante:

$$\mu_i(P, T) - \mu_i^\circ(T, P_0) = \int_{P_0}^P \overline{V}_i dP \quad (3)$$

**N.B:** Pour calculer le second membre de l'équation (3), il faut connaître la loi donnant la variation  $\overline{V}_i$  en fonction de  $P$ , à  $T$  constante.

### III- 7- c- Expressions particulières du potentiel chimique:

#### III-7-c-i: Potentiel chimique d'un gaz parfait (G.P) pur:

Pour un gaz parfait pur, on a :

$\overline{V}_i = V_{M,i} = RT/P$ , l'équation (3)

$$\mu_{G,P}(T, P) = \mu_{G,P}^\circ(T, P_0) + RT \log \frac{P}{P_0}$$

Remarque: **Etat de référence**: On appelle état de référence, l'état du constituant  $i$  pur sous une pression  $P_0$  arbitrairement choisie par l'utilisateur. La température doit par contre être la même que la température d'étude.

$$\mu_{G,P}^{\circ}(T, P_0)$$

Noté aussi dans le cas général:

$$\mu_i^{\circ}(T, P_0)$$

Il est appelé **potentiel chimique de référence** sous  $P_0$  à  $T$  donnée

$$\mu_i^{\circ}(T, P_0)$$

définit le **potentiel chimique standard**, si  $P_0 = 1 \text{ atm}$ . Il est fonction de la température.

### III-7-c-j: Potentiel chimique d'un gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits:

**Rappel:** dans un mélange idéal de gaz parfaits, pour chaque gaz  $i$  de ce mélange, la loi de Mariotte conduit à:  $p_i V = n_i RT$ ,  $p_i$  étant la **pression partielle** du gaz  $i$ .

L'équation (3) devient alors pour chaque constituant  $i$  du mélange:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^{\circ}(T, P^{\circ} = 1 \text{ atm}) + RT \log \frac{p_i}{P^{\circ}}$$

Or:  $p_i = x_i P$  (Loi de Dalton)

$P$ : pression totale

$x_i$ : fraction molaire de  $i$  dans le mélange gazeux

On peut donc, exprimer:  $\mu_i = f(x_i)$ :

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T, P^0=1 \text{ atm}, x_i=1) + RT \log \frac{P}{P^0} + RT \log x_i$$

$$\text{On pose: } \mu_i(T, P, x_i=1) = \mu_i^0(T, P^0=1 \text{ atm}, x_i=1) + RT \log \frac{P}{P^0}$$

$$\text{D'où: } \mu_i(T, P, x_i) = \mu_i(T, P, x_i=1) + RT \log x_i$$

En conséquence,  $\mu_i(T, P, x_i=1)$ , est le potentiel chimique du gaz pur ( $x_i=1$ ) à T et P, ce qui revient à prendre un état de référence différent du choix précédent ( $P \neq P^0$  avec  $P^0 = 1 \text{ atm}$ )

### III-7-c-k: Potentiel chimique d'un constituant condensé pur (liquide ou solide):

Dans ce cas, le volume est indépendant de la pression.

Pour un constituant *i* pur  $\bar{V}_i$  (vol.mol.partiel de *i* dans le mélange) =  $V_{M,i}$  (vol.mol. de *i* pur)

L'équation (3), qui est valable quelle que soit la phase dans laquelle se trouve le constituant *i*, conduit à:

$$\mu_i(T, P) - \mu_i^0(T, P^0) = V_{M,i} dP = V_{M,i} (P - P^0)$$

### III-7-c-l: Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal liquide ou solide:

Par analogie avec le mélange gazeux, on écrit:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P^0, x_i=1) + RT \log x_i$$

Avec:  $x_i$ : fraction molaire de *i* dans le mélange liquide ou solide

### III-7-c-j: Potentiel chimique du soluté et de solvant dans une solution diluée:

- Pour le solvant: il est majoritaire ( $x_{i=\text{solvant}} \approx 1$ )  $\longrightarrow \mu_i(T, P) \approx \mu_i^\circ(T, P^\circ)$
- Pour le soluté:  $\mu_j(T, P, c_j) = \mu_j^\circ(T, P^\circ, c_j^\circ) + RT \text{Log } c_j/c_j^\circ$  (j: soluté)
- Avec:  $c_j$ : concentration du soluté en mol/L. En général,  $c_j^\circ = 1 \text{ mol/L}$

### 7-8- RCAPITULATIF SUR LES DIFFERENTS MELANGES ETUDIES :

L'expression générale "simplifiée" du potentiel chimique, s'écrit:

$$\mu_i(T, P, ) = \mu_i^\circ(T, P^\circ) + RT \text{Log } Z_i \quad \text{ou bien} \quad d\mu_i = RT d\text{Log } Z_i$$

- Gaz parfait:  $Z_i = P_i$  (avec:  $P^\circ = 1 \text{ atm}$ ),
- Solution idéale:  $Z_i = x_i$  (avec:  $x_i^\circ = 1$ )
- Soluté:  $Z_i = c_i$ , (avec:  $c_i^\circ = 1 \text{ mol/L}$ )
- Gaz réel:  $Z_i = f_i$  (**fugacité**): voir chapitre IV
- Solution réelle:  $Z_i = a_i$  (**activité**): voir chapitre VI

----- Etc.

## Chapitre IV

# GAZ REELS & DEFINITION DE LA FUGACITE

### IV-1- DEFINITION D'UN GAZ REEL (G.R)

Un **gaz réel** ne suit ni la loi de joule:

$$\left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0 \right] \text{ et } \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \neq 0 \right]$$

ni la loi de Mariotte: (**PV  $\neq$  nRT** ), contrairement au gaz parfait ( gaz idéal).

### IV-1-a- Rappels sur le modèle du gaz parfait (G.P) :

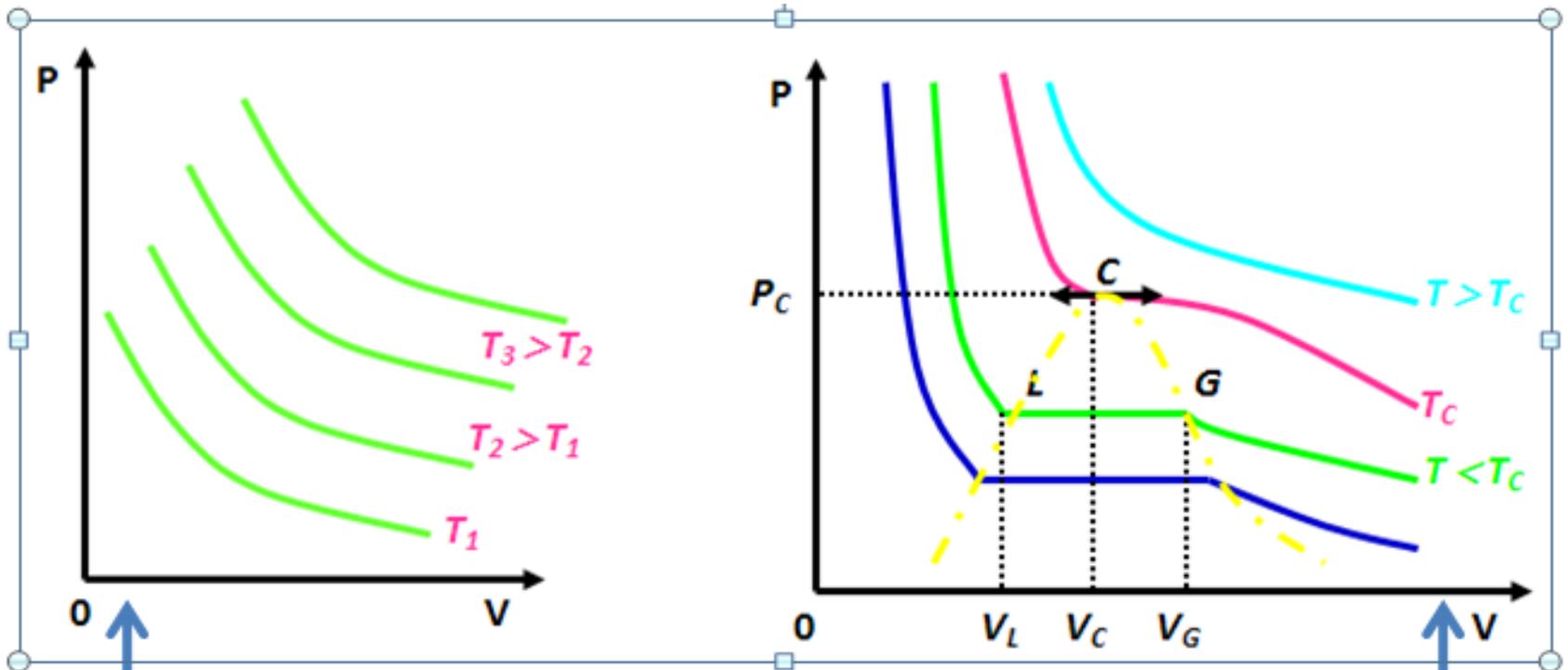
❖ Interactions nulles entre molécules  $\longrightarrow$  **Molécules  $\equiv$  points ponctuels**, donc volume nul (diamètre nul)  $\equiv$  **sans dimensions? ? ?**

### IV-1-b- Modèle du gaz réel :

- ❖ Existence des forces d'interaction entre les molécules du G.R, même faibles, **elles ne sont pas négligeables**  $\longrightarrow$  les **molécules** ont une **taille** donc un **volume**.
- ❖ Les gaz réels sont liquéfiables, ils possèdent une température critique  $T_c$  caractéristique de chaque gaz réel,
- ❖ Les gaz réels tendent vers le G.P. à faible pression.

## IV-1- c- Etude expérimentale des gaz réels :

Les **G.R.** ont un comportement très différent de celui des **G.P.** Aux hautes pressions, la loi des **G.P.** ( $PV = RT$ ) ne permet plus de décrire les **G.R.** D'où la nécessité **d'autres lois plus complexes** pour étudier les **G.R.** De plus le comportement des **G.R.** montre qu'il sont liquéfiables à une température inférieure à la température critique  $T_c$ .



Représentation dans le diagramme de Clapeyron ( $P,V$ ) d'un:

Gaz parfait

Voir chap.I: §-I-6-j-: Isothermes d'Andrews

Gaz réel

## IV-2- NOTION DE FUGACITE :

- L'écart à l'idéalité, par rapport au **gaz parfait (G.P)** peut être décrit en introduisant une nouvelle grandeur **f**, nommée la **fugacité**, fonction de la température T, de la pression P et de la composition.
- La fugacité est telle que le potentiel chimique du **gaz réel** s'exprime par la même expression que le gaz parfait en **remplaçant** simplement **pression** par **fugacité**.
- Pour un **gaz parfait pur**, on sait que (voir chap.III) :

$$\mu = \mu^\circ + RT \log \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

- Pour un **gaz réel pur**, par analogie, on a:  
(Avec: **f** et **f<sub>0</sub>** et en **atm** , **μ** et **μ<sup>°</sup>** en **J/mole**).

$$\mu = \mu^\circ + RT \log \frac{f}{f_0} \quad (2)$$

En **différenciant par rapport P**, l'équations (2) peut s'écrire à, T donnée, sous la forme (**μ<sup>°</sup>** et **f<sub>0</sub>** : indépendants de P):

$$(2) \Rightarrow d\mu = RT d \log f \Rightarrow RT d \log f = V dp \quad \text{or} \quad d\mu = dG \Rightarrow \Delta\mu = \Delta G$$

$$\text{d'où: } \Delta\mu_{1 \rightarrow 2} = \Delta G_{1 \rightarrow 2} = RT \int_{P_1}^{P_2} d \log f = \int_{P_1}^{P_2} V_{\text{réel}} dP$$

**V<sub>réel</sub>** est tiré de l'équation d'état donnée du gaz réel

**Définition: la fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait.**

La fugacité est donc une grandeur équivalente à la pression corrigée par un coefficient exprimant l'écart par rapport aux gaz parfaits.

**Remarques :**

Tout gaz réel tend vers un gaz parfait quand sa pression tend vers 0 :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

L'état standard d'un gaz réel est exactement l'état du gaz parfait à la pression de  $P = 1 \text{ atm}$  et  $f = 1 \text{ atm}$  .

**IV-3-Définition du coefficient de fugacité, noté  $\gamma$ :**

Dans le cas d'un **gaz parfait**, les deux relations précédentes doivent être équivalentes :

$$\mu - \mu^\circ = RT \log \frac{P}{P_0} = \underline{RT \log \frac{f}{f_0}} \longrightarrow \frac{f}{P} = \frac{f_0}{P_0} = \text{constante}$$

Ce rapport constant est appelé par définition **coefficient de fugacité  $\gamma$**  :

$$\gamma = \frac{f}{P}$$



la signification physique de  $\gamma$ : il mesure donc, l'écart à la perfection entre G.P et G.R .

### Définition du facteur de compression Z:

Ce facteur **Z** est comme le coefficient de fugacité,  $\gamma$ : il mesure aussi l'écart entre le G.R et le G.P. Il est défini par:

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

### Remarques :

\*  $\gamma \longrightarrow 1$  (ou bien  $Z \longrightarrow 1$ ), quand un **G.R** tend vers un **G.P** (c'est-à-dire quand:  $P \longrightarrow 0$ ).

\*  $\gamma = 1$  ( ou bien  $Z = 1$ ) pour un **G.P**.

### IV-4- Cas des mélanges gazeux réels ( on imparfaits):

\* Pour un mélange gazeux parfait (**G.P**), on a :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log P_i$$

\* Pour un mélange gazeux imparfait (**G.R**), on a :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log f_i \quad (2')$$

Pour le mélange de G.R, on définit une pression partielle de la même manière que dans le cas des G.P:

$$P_i = x_i P$$

Pour le constituant  $i$  dans le mélange, le coefficient de fugacité est donc :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{P_i}$$

L'équation (1), devient alors:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \text{Log} P_i + RT \text{Log} \gamma_i$$

#### IV-5- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA FUGACITE :

Système d'étude: un G.R noté  $i$  dans un mélange de gaz réels, on sait que (voir: Chap.III: §-III-7-b-  $\alpha$ -j-):

$$\left[ \frac{\partial(\mu_{i/T})}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

Relation de GIBBS-HELMOLTZ

$$\text{Avec } \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \text{Log} f_i$$

$$\text{On déduit que : } \left[ \frac{\partial(\mu_{i/T}^{\circ})}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} + R \left[ \frac{\partial \text{Log} f_i}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

Or

$$\left[ \frac{\partial(\mu_i^0 / T)}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = -\frac{\bar{H}_i^0}{T^2}$$

$$\Rightarrow \left[ \frac{\partial \text{Log} f_i}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = \frac{H_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2}$$

Comme  $f_i = \gamma_i P_i$  avec  $P_i = \gamma_i P$

$$\Rightarrow \left[ \frac{\partial \text{Log} f_i}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = \left[ \frac{\partial \text{Log} \gamma_i}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = \frac{H_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2}$$

## V-6- INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA FUGACITE:

Système étude: mélange de G.R. On sait que (voir: Chap.III: §-III-7-b-  $\beta$ - ) :

$$\left[ \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_{T, n_i, n_j} = \bar{V}_i \quad \text{et} \quad d\mu_i = RT d \text{Log} f_i \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial \log f_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{RT}$$

Comme  $f_i = \gamma_i P_i$  avec  $P_i = x_i P$

$$\Rightarrow d \text{Log} f_i = d \text{Log} P + d \text{Log} x_i + d \text{Log} \gamma_i$$

A composition constante,  $d \text{Log} x_i = 0$ , donc :

$$\left. \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \left. \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{\partial \text{Log} P}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P}$$

A températures et compositions données, on a:

$$RT d \text{Log} \gamma_i = \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$RT \text{Log} \gamma_i = \int_{P^0}^P (\bar{V}_i - RT/P) dP \quad (3)$$

Connaissant  $\gamma_i$ , cette équation (3) permet de remonter au calcul de la fugacité  $f_i$ :

En effet:  $\gamma_i = f_i/P$

$$RT \text{Log} f_i = \int_{P^0}^P (\bar{V}_i - RT/P) dP + RT \text{Log} P \quad (4)$$

$\bar{V}_i$  peut être déterminé à partir l'équation donnée du G.R (exemple : l'équation de Van der Waals ou toute autre équation d'un G.R (voir ci-après)).

**Remarque importante:** toutes les relations établies pour le mélange, sont aussi valables pour un **constituant pur (seul)**, écrites avec ou sans l'indice  $i$ .

## IV-6- EQUATIONS D'ETAT DES GAZ REELS :

### IV-6- a- EXEMPLES D'EQUATIONS DES G.R.

IV-6- a- i- Equation de Van Der Waals (VDW): c'est l'équation la plus utilisée.

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

Pour  $n$  moles de G.R.

### Avec :

- ❖  $V$  : volume géométrique de l'enceinte
- ❖  $a$  et  $b$  des constantes positives caractéristiques de chaque G.R.
- ❖  $a$  est lié aux interactions des molécules
- ❖  $a/V^2$  : pression interne
- ❖  $b$  : covolume (volume propre des molécules) , car les molécules ne sont plus des points ponctuels.

### Remarque sur l'équation de VDW

Si  $a \rightarrow 0$  et  $b \rightarrow 0$ , on retrouve la loi de MARIOTE :  
( $PV \rightarrow RT$ ) : c'est-à-dire que les molécules du G.P. sont considérées comme des points ponctuels (sans dimension).

### IV-6- a- j- Equation de CLAUSIUS :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)V = RT \quad \text{Pour une mole du G.R}$$

Ou :  $PV = RT - \frac{a}{TV}$  : Si  $a \rightarrow 0$  et  $PV \rightarrow RT$  (loi de MARIOTE).

### IV-6- a- k- Equation de BERTHELOT :

$$\left(P + \frac{a'}{TV^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{Pour une mole du G.R.}$$

Ou :  $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a'}{TV^2}$  : Si  $a' \rightarrow 0$  et  $b \rightarrow 0$  :  $PV \rightarrow RT$  (loi de MARIOTE).

### Remarques:

- il existe de nombreuses autres équations des G.R. :. voir TD-série III ...
- Les équations des G.R peuvent se transformer en équations réduites faisant intervenir les coordonnées du point critique C ( $T_c, V_c, P_c$ ) (voir TD - Série III).

## IV-7- DETERMINATION DE LA FUGACITE:

On peut procéder soit par la méthode de graphique soit par la méthode du calcul à partir des équations d'état, données des G.R. Dans ce §, on va utiliser la 2<sup>ème</sup> méthode.

### IV-7- a- Calcul simple à partir des équations d'état :

Le calcul est très simple si l'équation d'état d'un G.R. peut être mise sous la forme :

$$PV = RT (1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad \longrightarrow \quad (V - RT/P) = RT (B' + C'P + \dots)$$

En appliquant la relation (3), on calcule  $\gamma$  et par conséquent  $f$ , ou bien on peut calculer  $f$  directement de la relation (4).

### IV-7- b- Calcul moins facile à partir des équations d'état :

Par exemple à partir de l'équation de Van der Waals pour 1 mole:

A une T donnée, on a :  $d \text{Log} f = \frac{V}{RT} dP$

De la relation de V.D.W. on déduit que :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\Rightarrow dP = \left[ -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} \right] dV$$

En utilisant les approximations nécessaires, le calcul montre (voir TD - série 3):

$$\text{Log} \frac{f}{f_0} = -\text{Log}(V - b) + \log \frac{RT}{P^0} + \frac{b}{V - b} - \frac{2a}{RTV}$$

Comme  $f^0 = P^0 \implies$   $\text{Log} f = \text{Log} \frac{RT}{V - b} + \frac{b}{V - b} - \frac{2a}{RTV}$

En conséquence, on peut **calculer** à toute température **T** la fugacité **f** d'un gaz réel, qui obéit à **l'équation de Van Der Waals**.

**IV-7- c-Remarque:** on peut déterminer aussi la fugacité par la méthode graphique.

#### **IV-8- FUGACITE & LOI D'ACTION DE MASSE:**

Soit une réaction chimique, constituée par des gaz réels:



On a, pour un constituant **i** dans le mélange:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \text{Log} f_i$$

## Définition de $K_f$

- On définit  $K_f$  : **constante d'équilibre** rapportée à la **fugacité  $f$** , telle que :

$$K_f = \frac{f_1^{\nu_1} \cdot f_2^{\nu_2} \dots}{f_1^{\gamma_1} \cdot f_2^{\gamma_2} \dots} = \frac{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \dots}{P_1^{\gamma_1} \cdot P_2^{\gamma_2} \dots} \cdot \frac{\gamma_1^{\nu_1} \cdot \gamma_2^{\nu_2} \dots}{\gamma_1^{\gamma_1} \cdot \gamma_2^{\gamma_2} \dots}$$

## loi d'actions de masse relative à la fugacité $f$ :

Cette loi s'écrit alors:

$$\Delta G^0 = -RT \log K_f = -RT \log K_p \cdot \frac{\gamma_1^{\nu_1} \cdot \gamma_2^{\nu_2} \dots}{\gamma_1^{\gamma_1} \cdot \gamma_2^{\gamma_2} \dots}$$

**Remarque:** si les coefficients de fugacité:  $\underline{\nu_i = 1}$ , on retrouve les formules usuelles des G.P.