

## Thermochimie = 1<sup>er</sup> principe

### Définitions

• Un **corps pur** est un corps formé d'un **seul type de molécules**, par exemple une bouteille de propane n'est censée contenir que des molécules de propane.

Un **corps pur simple** est un corps pur dont la molécule qui le compose est constituée d'un **seul type d'atome**, par exemple le dibrome.

• Pour établir des tables de données thermo, il est nécessaire de rapporter tout constituant physico-chimique à un état particulier conventionnel de ce constituant. Cet état est appelé état standard  $\rightarrow$  dépend de l'état du constituant et de la  $T^\circ$ :

↳ - l'état standard d'un **constituant gazeux**, est l'état de ce constituant pur à l'état gazeux, à la température  $T^\circ$ , sous la press standard fixée à  $P^\circ$  et se comportant comme un GP (1 bar)<sup>\*</sup>

- " " **d'une phase condensée**, " " " " " " dans l'état physique considéré pour le mélange à cette  $T^\circ$ , sous la press standard  $P^\circ$

- " " **d'un soluté**, " " " " " " à la concentration molaire  $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ss la press  $P^\circ$  et ayant le m<sup>e</sup> comportement qu'en soluté infiniment dilué c'est sans interac<sup>o</sup>

Δ L'état standard de réf. d'un élément à T est, en général, l'état standard de son état d'agregat<sup>o</sup> thermodynamiquement le plus stable à la température T.

• Dans l'hyp. d'un syst. fermé, au repos macroscopiquement et soumis uniquement aux forces pressantes, lors d'une évol<sup>o</sup> monobare d'un état initial (I) à un état final (F), le 1<sup>er</sup> principe donne:  $U_F - U_I = Q_{I \rightarrow F} + W_{I \rightarrow F}$

où  $W_{I \rightarrow F} = -P_{\text{ext}} (V_F - V_I)$  car monobare sans frottement  $\rightarrow P_{\text{ext}} = P_I = P_F$

Alors  $W_{I \rightarrow F} = -P_F V_F + P_I V_I$  et  $U_F - U_I = Q_{I \rightarrow F} - P_F V_F + P_I V_I$   
 que l'on écrit

$$Q_{I \rightarrow F} = U_F + P_F V_F - (U_I + P_I V_I) = H_F - H_I \text{ ou } H = U + PV$$

↳ enthalpie → mesure d'énergie thermique

$$Q_p = \Delta H = \sum_f \Delta_r H \approx \sum_f \Delta_r H^\circ$$

Par def =  $\Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$  est valable uniquement pour les phases condensées pures et les GP

- $\Delta_r H > 0$  endothermique → syst. reçoit de l'énergie
- $\Delta_r H < 0$  exothermique → syst. cède de l'énergie
- $\Delta_r H = 0$  athermique

### Enthalpie standard

• L'enthalpie molaire standard de formation d'un composé à la température T (notée  $\Delta_f H^\circ(T)$ ) correspond à l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_r H^\circ(T)$  associée à la réaction de formation d'1 mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de réf à la T° considérée

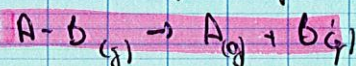
Règle de Hess

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i) \quad \nu_{\text{réactif}} < 0 \text{ et } \nu_{\text{produit}} > 0$$

Δ Pour toute T° l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple dans son état standard de réf à une T° donnée est

$$\Delta_f H^\circ = 0$$

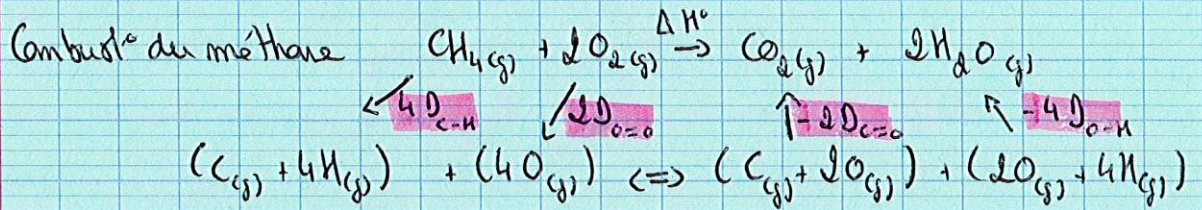
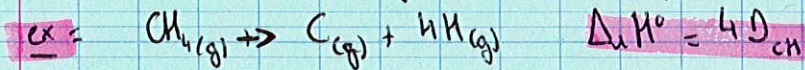
• L'enthalpie standard de la réaction hypothétique de dissociation homolytique d'une liaison covalente, en phase gazeuse (A, B atomes ou groupe d'atomes)



s'appelle l'enthalpie de dissociation de la liaison, souvent notée  $D_{A-B}$ .

C'est une **grandeur positive** → énergie à fournir pour rompre la liaison.

b) La **réact°** consistant à décomposer une molécule gazeuse en tous ses atomes constitutifs à l'état gazeux est appelée **réact° d'atémisat°**. Son enthalpie standard de réact° s'obtient en faisant le décompte des liaisons déliées.



d'où  $\Delta_{\text{comb}} H^\circ = 4D_{\text{C-H}} + 2D_{\text{O=O}} - 2D_{\text{C=O}} - 4D_{\text{O-H}}$

### Changements d'état du corps pur

- L'état solide est caractérisé par le fait que les constituants vibrent d'un côté à l'autre bien précis avec des oscillat° de faibles amplitudes autour de leur point d'équilibre de l'agitat° thermique... → voir chap 1 chimie
- La description d'un syst. thermo nécessite la connaissance de tous ses paramètres intensifs (indépendants de la taille du syst.):
  - **variables physiques intensives** = P et T
  - **variables intensives décrivant la compo des phases** = **frac° molaires ou press° partielles** (en phase gazeuse) ou **concentrat°** (en solut°)
- **La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants permettant de décrire un syst.** Il s'agit donc du **mbre minimal de paramètres intensifs à connaître** pour tous les déterminer ou du **mbre max de paramètres intensifs modifiables sans changer la nature du syst.**
- ⇒ syst à X égal° (paramètre intensifs) avec Y < X égal° (les relat°) pour résoudre il faut se donner des valeurs des Y = X - Y inconnues manquantes.
- ↳ corps pur monophasé → T, P. Pur → compo connue → syst. diversifiant

↳ **cas peu en éq. liquide-vapeur**, les paramètres intensifs décrivant le syst. sont  $T, P, \alpha_{liq}$  et  $P_{vapeur}$ . Il ya  $X=4$  pour  $Y=3$  eq.

$\alpha_{liq} = 1$  (seul dans sa phase)

$P_{vap} = P$

→  $v = X - Y = 1$

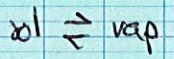
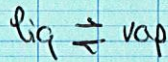
$K^o(T) = \frac{P_{vce}}{P^o}$  ↳ Le syst est monovariant ainsi, à  $P$  fixé, l'éq. a lieu à  $T^o$  fixé, d'où l'existence d'un palier de chgt d'état lors de l'ébullit<sup>o</sup> d'un liq.

↳ **pt triple** →  $T, P, \alpha_{liq}, P_{vap}$  et  $\alpha_{solide}$  →  $X=5$  et  $Y=5$

$\alpha_{liq} = 1$

$\alpha_{sol} = 1$

$P_{vap} = P$



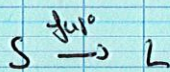
$K_{vap}^o(T) = P_{vap} / P^o$

$K_{sub}^o(T) = P_{vap} / P^o$

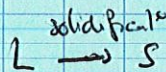
→  $v = X - Y = 0$

↳ syst invariant → eq à une  $P$  et  $T^o$  données

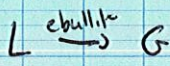
↳ **3 phases** → **6 chgt d'état**



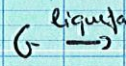
$\Delta_{fus} H^o(T)$



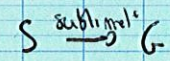
$\Delta_{sol} H^o(T) = -\Delta_{fus} H^o(T)$



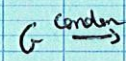
$\Delta_{eb} H^o(T)$



$\Delta_{liq} H^o(T) = -\Delta_{eb} H^o(T)$



$\Delta_{sub} H^o(T)$



$\Delta_{cond} H^o(T) = -\Delta_{sub} H^o(T)$

↳ **pt triple**  $\Delta_{sub} H^o(T_{triple}) = \Delta_{fus} H^o(T_{triple}) + \Delta_{eb} H^o(T_{triple})$

Diagrammes binaires liq. - vapeur

↳ **Mélange binaire** → **2 constituants sans interact<sup>o</sup> chimiques répétés dans un m<sup>o</sup>l<sup>o</sup> de phases.**

$Y=1$  →  $T, P, (\alpha_A, \alpha_B)$  fact<sup>o</sup> molaire dans la phase →  $X=4$   
 $\alpha_A + \alpha_B = 1$  →  $Y=1$  ⇒  $v=3$

$Y=2$  →  $T, P, \alpha_A, \alpha_B$  (fact<sup>o</sup> molaire dans  $\varphi$  liq),  $y_A, y_B$  (dans  $\varphi$  vap)  
 $X=6$

$K_A^o(T) = f_A(\alpha_A, y_A)$ ;  $K_B^o(T) = f_B(\alpha_B, y_B)$ ;  $\alpha_A + \alpha_B = 1$ ;  $y_A + y_B = 1$

$$Y=4 \Rightarrow v=2$$

$Y=3 \rightarrow T, P, a_A, a_B, y_A, y_B \rightarrow X=6$  (vapeur et 2 liq non miscibles)

2 equilibres  $A_{(g)} \rightleftharpoons A_{(l)}$  et  $B_{(g)} \rightleftharpoons B_{(l)}$

$$y_A + y_B = 1$$

$$\rightarrow Y=5$$

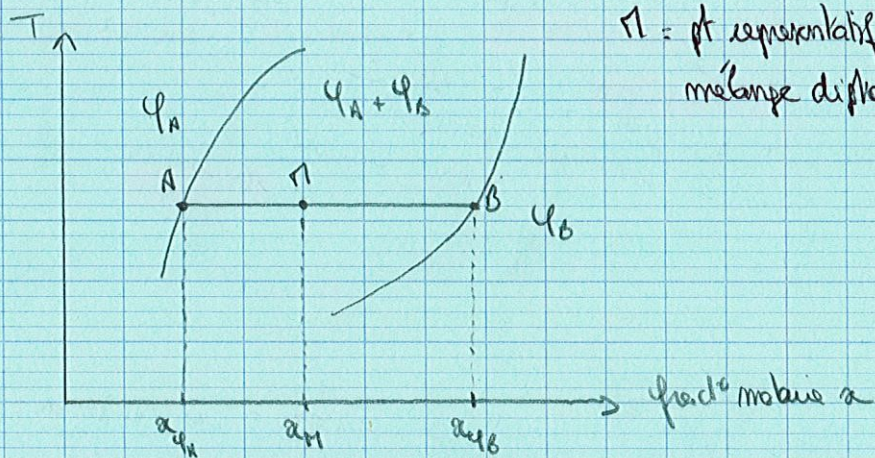
dans liq non miscible  $a_A=1$  et  $a_B=1$

$$\Rightarrow v=1$$

Variance inferieure ou egale a 2  $\rightarrow$  representat° bidimensionnelle

Dans un domaine diphasique, l'horizontale intercepte 2 courbes d'eq. frontiere avec un domaine monophasique

L'intersect° de l'horizontale avec ces courbes d'eq. indique le compo des phases en presence



$\pi$  = pt representatif d'un melange diphasique

Theo de l'horizontale = indique le compo des phases en presence mais pas leurs proportions relatives. Le rapport des qtes des 2 phases en presence est donnee par le theo des moments

$$\frac{m_{\phi_B}}{m_{\phi_A}} = \frac{\pi A}{\pi B} = \frac{\alpha_{\pi} - \alpha_{A_0}}{\alpha_{B_0} - \alpha_{\pi}}$$

$$(m_{\phi_A} \pi A + m_{\phi_B} \pi B = 0)$$

↳ marche aussi avec les masses (w fact° masse)

$$\frac{m_{\phi_B}}{m_{\phi_A}} = \frac{\pi A}{\pi B} = \frac{w_{\pi} - w_{A_0}}{w_{B_0} - w_{\pi}}$$

↳ autre écriture 
$$\frac{m_{uB}}{m_{uA} + m_{uB}} = \frac{r_A}{r_B} = \frac{x_A - x_{uA}}{x_B - x_{uA}}$$

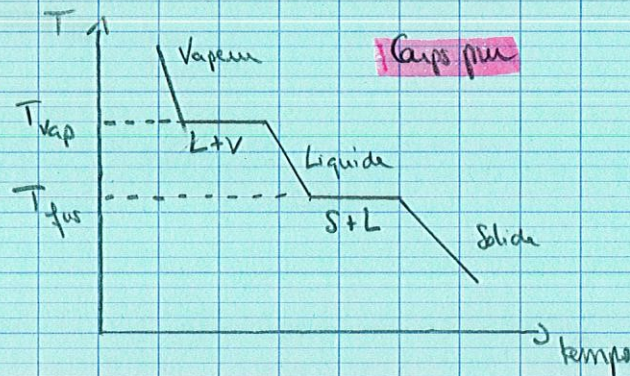
Conversion fact° molar - fact° molaire

$$x_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{1}{1 + m_B/m_A} = \frac{1}{1 + (r_A m_B)/(r_B m_A)} = \frac{1}{1 + \frac{r_A(1 - W_A)}{r_B W_A}}$$

$$W_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{1}{1 + m_B/m_A} = \frac{1}{1 + \frac{r_B(1 - r_A)}{r_A r_A}}$$

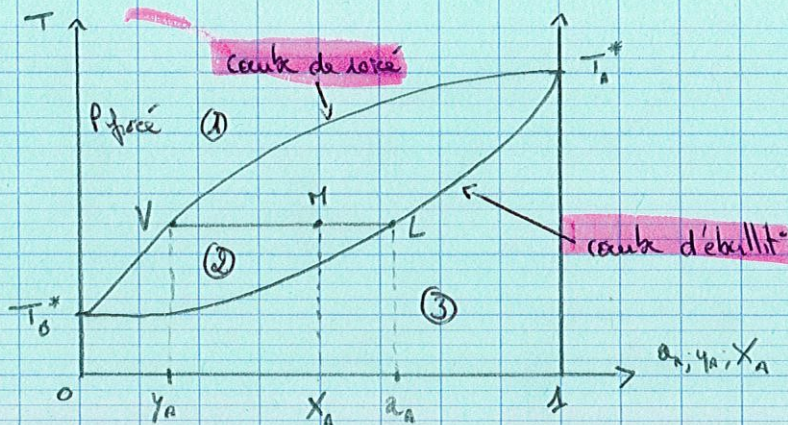
• Une courbe de refroidissement isobare est obtenue en refroidissant, à P cste, un syst à inter cste.

Refroidissement isobare → 2 paliers de T° au niveau de la liquefact° et de la solidifac° du corps pur



• Une solut° idéale correspond à une phase homogène dans laquelle les interact° mutuelles A↔B sont de m<sup>ême</sup> nature que les interact° propres A↔A et B↔B. Les constituants A, B du mélange doivent avoir des propriétés structurales et physico chimiques comparables.

L'allure du diagramme binaire liquide-vapeur isobare dans le cas où la phase liquide est une solut° idéale est donnée. Le diagramme isobare est un diagramme mono fusé. Le diagramme isobare propre est tracé en supposant B plus volatil que A car T<sub>A</sub><sup>\*</sup> > T<sub>B</sub><sup>\*</sup>



La courbe d'ébullition donne le compo. de la phase liquide lorsqu'il y a équilibre liquide-vapeur ; c'est aussi le lieu d'appartenance de la 1<sup>re</sup> bulle de vapeur à partir d'un syst. liquide.

La courbe de rosée donne le compo. de la phase vapeur lorsqu'il y a éq. liquide-vapeur ; c'est le lieu d'appartenance de la 1<sup>re</sup> goutte de liquide à partir d'un syst. gazeux.

① → phase vapeur

② → 2 phases liq. et vapeur en éq.

③ → phase liquide homogène

On a

$$X_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad \alpha_A = m_{A,l} / m_l \quad y_A = m_{A,v} / m_v$$

Théorème chimique

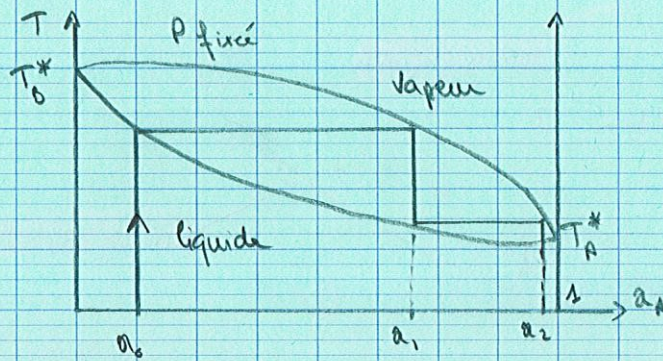
$$-m_A = m_{A,l} + m_{A,v} \Rightarrow X_A m = \alpha_A m_l + y_A m_v$$

$$\Rightarrow X_A (m_l + m_v) = \alpha_A m_l + y_A m_v$$

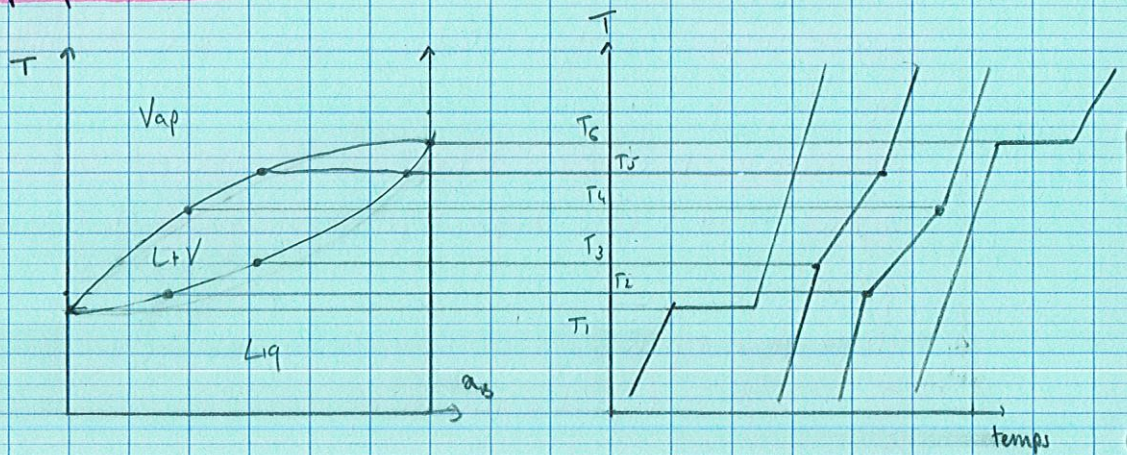
$$\rightarrow \frac{m_l}{m_v} = \frac{m_l}{m_l} = \frac{y_A - X_A}{X_A - \alpha_A}$$

Pour interpréter le distillat, il faut considérer le diagramme liq-vapeur isobare. Au cours d'une distillation simple, un mélange liquide homogène de compo<sup>te</sup>  $z_0$  est chauffé. Le vapeur qui se dégage de compo  $z_1$  est condensé, conduisant à un mélange liq. plus riche en A, compo<sup>te</sup> le plus volatil.

Une distillation fractionnée est une suite de distillations simples : le mélange liq. de compo  $z_1$  est chauffé. Le vapeur qui se dégage de compo  $z_2$  est condensé...



Nbre de plateaux théoriques  $\approx$  nbre de paliers de T nécessaire pour réaliser le degré de purifcat° souhaité



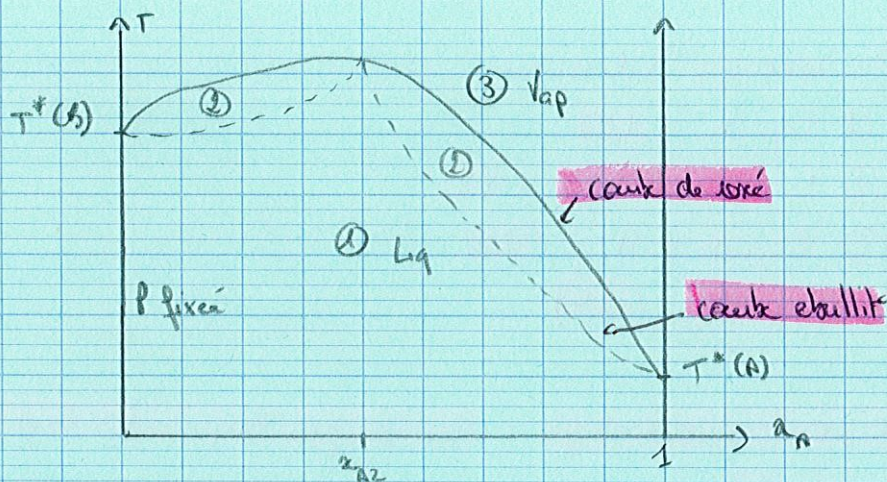
Les paliers correspondent aux corps purs. A plus relatif que B,  $T_1$  est la  $T^\circ$  d'ébullit° de A et  $T_6$  de B.

Les ruptures de pentes à  $T_2$  et  $T_3$  correspondent à l'apparit° de la 1<sup>re</sup> bulle de vapeur (pt de la courbe d'ébullit°). Les ruptures de pentes à  $T_4$  et  $T_5$  correspondent à la disparit° de la dernière goutte de liquide.

Point azeotropique = extremum (max ou min) commun des courbes d'ébullit° et de rosé. Au niveau de l'azeotrope le syst est monovariant = il faut compter  $X = 6$  paramètres intensifs :  $T, P, a_A^V, a_B^V, a_A^L$  et  $a_B^L$  et  $Y = 5$  relati°  $a_A^V + a_B^V = 1$  ;  $a_A^L + a_B^L = 1$  ;  $A_{(g)} \rightleftharpoons A_{(l)}$  ;  $B_{(g)} \rightleftharpoons B_{(l)}$  et la relati° à la compo azeotropique  $a_A^L = a_A^V$ .

A press° fixé, l'ébullit° d'un liquide de compo azeotropique a lieu à  $T^\circ$  cste





- ① phase liq homogène
- ② 2 phases liq et vapeur en eq.
- ③ phase vapeur

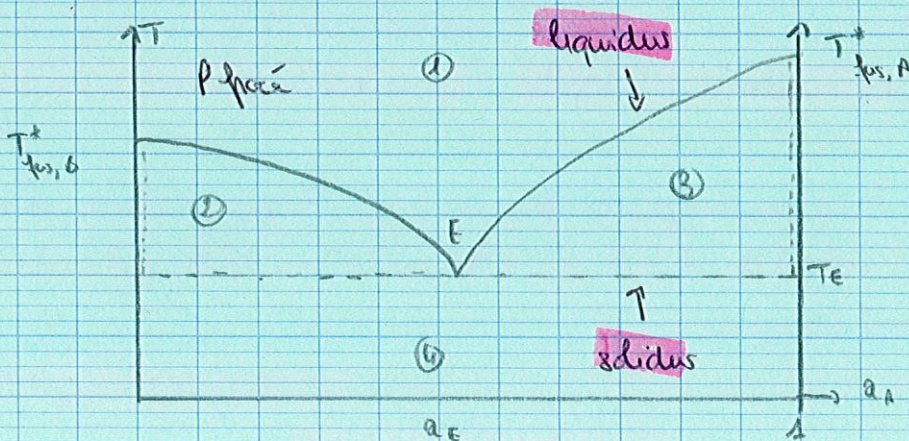
↳ Dans le cas d'un azéotrope à maximum de  $T^\circ$  le résidu est le liquide azéotrope et le distillat est A si  $x_{A, initial} > x_{A2}$  ou B si  $x_{A, initial} < x_{A2}$

↳ Dans le cas d'un azéotrope à min. de  $T^\circ$ , le distillat est le liquide azéotrope et le résidu est A si  $x_{A, initial} > x_{A2}$  ou B si  $x_{A, initial} < x_{A2}$

Dans tous les cas, la présence d'un azéotrope empêche une séparation complète des constituants par distillation fractionnée.

• **Point hétéroazéotrope** = c'est le seul pt du diagramme pour lequel les 3 phases vapeur, A<sub>(l)</sub> et B<sub>(l)</sub> coexistent.

### Diagrammes binaires solide - liquide



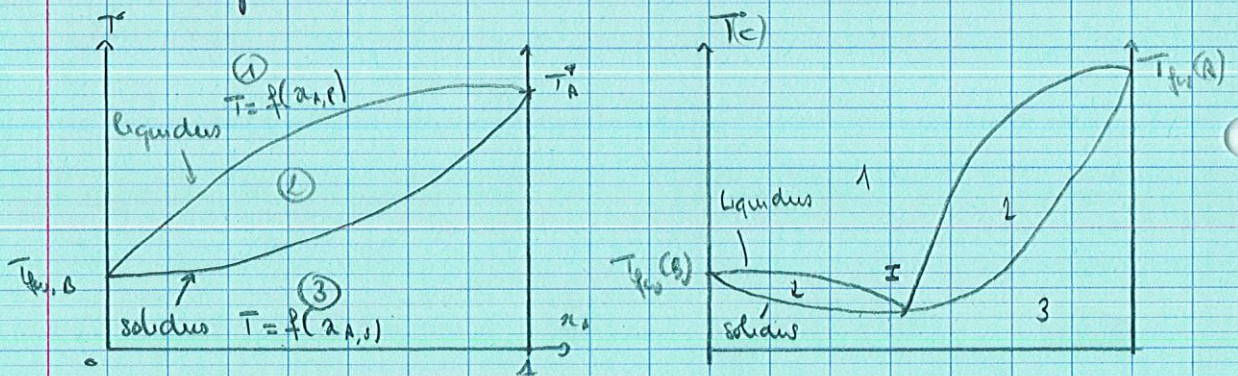
On remarque 4 domaines :

- ① liquide (1 $\phi$ )
- ② liquide + B<sub>(s)</sub> (2 $\phi$ )
- ③ liquide + A<sub>(s)</sub> (2 $\phi$ )
- ④ A<sub>(s)</sub> + B<sub>(s)</sub> (2 $\phi$ )

E est le pt eutectique = seul pt pour lesquels les 3 phases lig, B<sub>(s)</sub> et A<sub>(s)</sub> coexistent.

b à ce pt  $v = 1$

Deux solides sont miscibles s'ils ont des structures cristall. identiques et des rayons atomiques et paramètres de maille du même ordre de grandeur. Dans ce cas les diagrammes isobares rencontrés sont de 2 sortes :



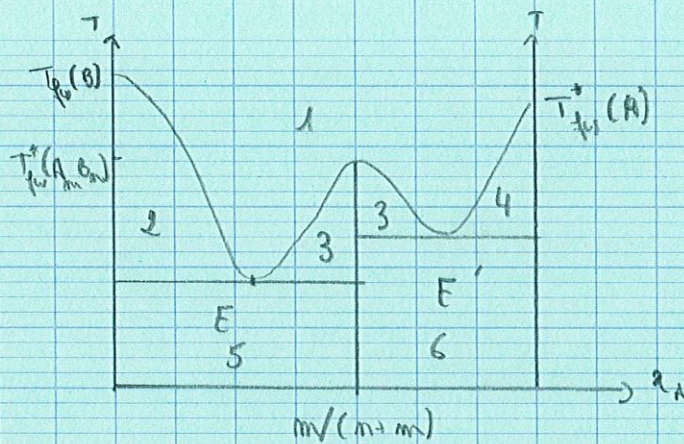
Le 1<sup>er</sup> est rencontré avec des solut<sup>e</sup> idéales ou présentant un faible écart à l'idéalité

Le 2<sup>nd</sup> avec des solut<sup>e</sup> présentant un écart à l'idéalité notable (dans le phase solide, il y a défaut des réseaux cristallins des corps constitutifs).

**I = point indifférent** → minimum commun du solide et liquide.

• Dans un diagramme binaire A-B liquide-solide, avec miscibilité nulle à l'état solide il peut apparaître un composé solide intermédiaire A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> (m et n sont des entiers).

↳ Le diagramme se lit alors comme 2 diagrammes juxtaposés = un diagramme B-A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> et A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>-A



2 syst eutectiques E et E'

- ① liquide (1 $\phi$ ); ② liq + B(s) (2 $\phi$ ); ③ liq + A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>(s) (2 $\phi$ ); ④ liq + A(s) (2 $\phi$ )  
 ⑤ B(s) + A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>(s) (2 $\phi$ ); ⑥ A(s) + A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>(s) (2 $\phi$ )

Un composé défini fond à T° est T<sub>f</sub><sup>+</sup>(A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>) comme un corps pur, mais le f<sup>o</sup> du composé défini A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>(s) est une véritable react<sup>o</sup> chimique.

