

Thème 2 : thermodynamique

Rappels

Thermodynamique-mélanges

1) Différents types de mélanges

Mélange : ensemble constitué d'au moins 2 constituants.

a) Mélange idéal :

Par définition, un mélange idéal est un mélange dans lequel les interactions au sein de la phase concernée sont absentes. Dans un mélange idéal la composition s'exprime en : $C_i, x_i, \dots$

Exemples

- Mélange gazeux idéal : mélange de gaz parfaits.
- Mélange liquides idéals : mélange benzène (C_6H_6) et de toluène ($C_6H_5-CH_3$) de structures très voisines (il y a des interactions, mais sont identiques).

Remarque :

Dans un gaz parfait il n'y a pas d'interaction entre les molécules alors qu'il y en a toujours en solution même idéale. Simplement, dans une solution idéale les interactions A-B en mélange sont en moyenne identiques aux interactions moyennes A-A et B-B dans les liquides purs.

Rappel : Grandeurs exprimant la composition d'un mélange

La quantité d'un constituant dans un mélange s'exprime au moyen de grandeurs de composition chimique dont les principales sont :

Fractions molaires

$$x_i^{sd} = \frac{n_i^{sd}}{\sum_k n_k^{sd}} \quad \sum_i x_i^{sd} = 1 \quad (\text{si mélange homogène})$$

Exemple : En mélangeant n_A mol de A et n_B mol de B, nous avons obtenu une seule phase solide. Quelle est la composition de A dans ce mélange.

$$x_A^{sd} = \frac{n_A^{sd}}{n_A^{sd} + n_B^{sd}}$$

Déduire alors la composition de B dans ce mélange.

Mélange homogène : $x_A^{sd} + x_B^{sd} = 1 \Rightarrow x_B^{sd} = 1 - x_A^{sd}$

Fractions massiques : fractions pondérales

La fraction massique du constituant "i" est définie par :

$$w_i^{sd} = \frac{m_i^{sd}}{\sum_k m_k^{sd}}$$

$$\sum_i w_i^{sd} = 1 \quad (\text{si le mélange est homogène})$$

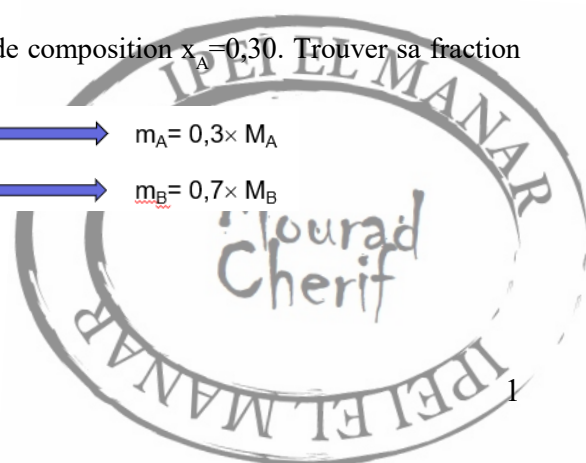
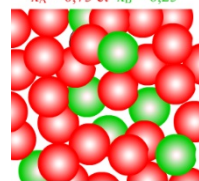
Conversions : fraction molaire-fraction massique

Un mélange solide homogène formé de deux constituants A et B de composition $x_A=0,30$. Trouver sa fraction pondérale en A.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de mélange} &\longrightarrow n_A = 0,3 \text{ mol de A} \longrightarrow m_A = 0,3 \times M_A \\ &\longrightarrow n_B = 0,7 \text{ mol de B} \longrightarrow m_B = 0,7 \times M_B \end{aligned}$$

$$w_A^{sd} = \frac{m_A^{sd}}{m_A^{sd} + m_B^{sd}}$$

mélange idéal de A et B
 $x_A = 0,75$ et $x_B = 0,25$



Conversions : fraction massique-fraction molaire

Un mélange solide homogène formé de deux constituants A et B de composition $w_A=0,30$. Trouver sa fraction molaire en A.

$$\begin{array}{lcl} 100 \text{ g de mélange} & \longrightarrow & m_A = 30 \text{ g de A} \longrightarrow n_A = m_A / M_A \\ & \longrightarrow & m_B = 70 \text{ g de B} \longrightarrow n_B = m_B / M_B \end{array}$$

$$x_A^{sd} = \frac{n_A^{sd}}{n_A^{sd} + n_B^{sd}}$$

b) Mélange non idéal :

Par définition, un mélange non-idéal est un mélange dans lequel les interactions au sein de la phase concernée sont présentes.

Pour rendre compte de la non-idéalité des mélanges liquides, on corrige les expressions de la composition d'un constituant d'un mélange par rapport au cas idéal, en introduisant un coefficient d'activité γ_i . On définit alors l'activité : $a_i = \gamma_i \times x_i$.

Exemples :

- Mélange en phase gaz : méthane-propane.
- Mélange en phase liquide : eau-méthanol.

2) Grandeurs thermodynamiques associées aux mélanges

a) Expression de définition du potentiel chimique

Le potentiel chimique d'un constituant appartenant à un mélange (système à plusieurs constituants) dans une phase est défini comme l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant, c'est-à-dire

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

b) Relation entre l'enthalpie libre et le potentiel chimique

L'enthalpie libre d'un système à plusieurs constituants : $G = \sum_i n_i \times \mu_i$ (Théorème d'Euler)

L'enthalpie libre molaire d'un système à plusieurs constituants : $G_m = \sum_i x_i \times \mu_i$ (Théorème d'Euler)

c) Expressions différentielles de l'enthalpie libre :

	dG	dG _m
Un système fermé contenant plusieurs constituants dans une seule phase	$dG = V \times dp - S \times dT$	$dG_m = V_m \times dp - S_m \times dT$
Un système ouvert contenant plusieurs constituants dans une seule phase	$dG = V \times dp - S \times dT + \sum_i \mu_i \times dn_i$	$dG_m = V_m \times dp - S_m \times dT + \sum_i \mu_i \times dx_i$



d) Différentes expressions du potentiel chimique

Un constituant dans un mélange de gaz parfaits (idéal)

Si les propriétés sont rapportées à l'état standard alors :

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

$$p_i = y_i \times p \quad (\text{Loi de Dalton})$$

$$\mu_i^g = \mu_i^{\ominus,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right) + R \times T \times \ln(y_i)$$

Si les propriétés sont rapportées au corps pur alors :

$$\mu_i^g = \mu_i^{*,g}(T, p) + R \times T \times \ln(y_i)$$

Un constituant dans un mélange condensé cd :(liquide ou solide) idéal

Si les propriétés sont rapportées au corps pur alors :

$$\mu_i^{cd} = \mu_i^{*,cd}(T, p) + R \times T \times \ln(x_i^{cd})$$

Si les propriétés sont rapportées à l'état standard alors :

$$\mu_i^{cd} \approx \mu_i^{\ominus,cd}(T) + R \times T \times \ln(x_i^{cd})$$

Un constituant dans un mélange condensé cd :(liquide ou solide) non idéal

Si les propriétés sont rapportées au corps pur alors :

$$\mu_i^{cd} = \mu_i^{*,cd}(T, p) + R \times T \times \ln(a_i^{cd})$$

Si les propriétés sont rapportées à l'état standard alors :

$$\mu_i^{cd} \approx \mu_i^{\ominus,cd}(T) + R \times T \times \ln(a_i^{cd})$$

$$\mu_i^{cd} \approx \mu_i^{\ominus,cd}(T) + R \times T \times \ln(\gamma_i \times x_i^{cd})$$

e) Expressions des pressions d'équilibre liquide-vapeur

Condition d'équilibre entre phases :

Soit un système à plusieurs constituants (1, 2, ..., N) en équilibre entre deux phases α et β :

$$\text{La condition d'équilibre s'écrit : } \begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \\ \dots \\ \mu_N^\alpha = \mu_N^\beta \end{cases}$$

Pression d'équilibre entre la phase liquide idéale et la phase vapeur idéale

Condition d'équilibre : $\mu_i^l = \mu_i^v \forall i$

$$\mu_i^{\ominus,liq}(T) + R \times T \times \ln(x_i) = \mu_i^{\ominus,vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_i}{p^{\ominus}}\right)$$

$$\left(\frac{p_i}{x_i \times p^{\ominus}}\right) = \exp\left(\frac{\mu_i^{\ominus,liq}(T) - \mu_i^{\ominus,vap}(T)}{R \times T}\right)$$



$$p_i = \exp\left(\frac{\mu_i^{\ominus,liq}(T) - \mu_i^{\ominus,vap}(T)}{R \times T}\right) \times p^{\ominus} \times x_i$$

La loi de Raoult : $p_i = x_i \times p_i^{\sigma}(T)$

Pression d'équilibre entre la phase liquide non-idéale et la phase vapeur idéale

Condition d'équilibre : $\mu_i^l = \mu_i^v \forall i$

$$\mu_i^{\ominus,liq}(T) + R \times T \times \ln(\gamma_i \times x_i) = \mu_i^{\ominus,vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_i}{p^{\ominus}}\right)$$

$$\left(\frac{p_i}{\gamma_i \times x_i \times p^{\ominus}}\right) = \exp\left(\frac{\mu_i^{\ominus,liq}(T) - \mu_i^{\ominus,vap}(T)}{R \times T}\right)$$

$$p_i = x_i \times \gamma_i \times \exp\left(\frac{\mu_i^{\ominus,liq}(T) - \mu_i^{\ominus,vap}(T)}{R \times T}\right) \times p^{\ominus}$$

Loi de Raoult modifiée : $p_i = x_i \times \gamma_i \times p_i^{\sigma}(T)$

