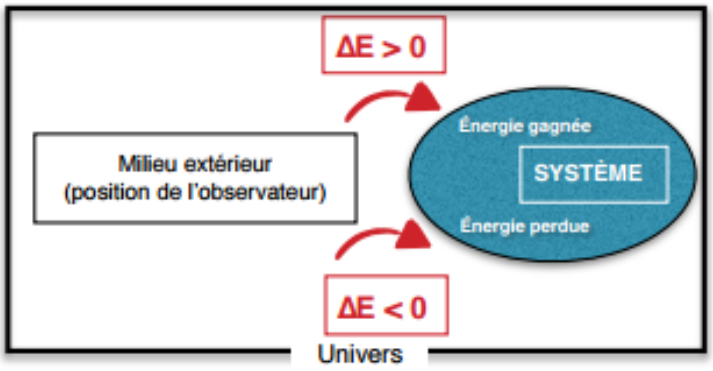
LE POTENTIEL CHIMIQUE

I. NOTION D'ENTHALPIE LIBRE.



En tant qu'observateur, on a un système qui se transforme ou pas, dans un univers. L'univers correspond au milieu extérieur et au système observé (ensemble).

A. Échange d'énergie : les lois de thermodynamique.

Lorsqu'un système échange de l'énergie avec le milieu extérieur : les énergies cédées seront comptées négativement et les énergies reçues sont comptées positivement.

Les paramètres mesurables :

Variables d'états	Fonctions d'état
Température	Énergie interne (U)
Pression	Entropie (S)
Quantité de matière	Enthalpie (H)
Volume	Enthalpie libre (G)

Les variations du système ne dépendent que de l'état initial et de l'état final, quel que soit la nature de la transformation.

ObjectifPass MARSEILLE

1. Premier principe de la thermodynamique.

Il y a conservation de l'énergie globale du système.

$$E_{système} = U$$

$$E = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{liaison}$$

$$U = Q + W$$

Avec U : l'énergie interne

Q : la chaleur et W : le travail

Si le système est fermé, il n'y a pas de transfert de matière entre le système et son environnement (donc pas de variation de U l'énergie interne).

Donc, tout transfert qui n'est pas du travail provient de la chaleur car l'énergie interne est toujours à la fois du travail et de la chaleur (la chaleur n'est pas la température, c'est une énergie).

Donc on peut exprimer l'énergie interne U comme étant de la chaleur Q + du travail W. Ce travail peut être récupéré d'où W= -PV.

C'est une **transformation spontanée de l'état 1 vers l'état 2** de la matière. Elle implique toujours une **réduction de la qualité de l'énergie** (la chaleur notée Q). Il y a une dégradation de l'énergie, elle se dégrade en une énergie plus **dispersée, chaotique, inutilisable : la chaleur**.

De manière générale, le premier principe montre donc une équivalence entre le travail W et la chaleur Q sans pouvoir les distinguer pour autant.

La seule chose que l'on peut faire, c'est y arriver par déduction, surtout par rapport au travail. Puisque celui-ci peut être récupérable, c'est la variation de la chaleur d'un système qui devra permettre cette transformation. **Il est donc important de déterminer cette variation de chaleur puisqu'elle pourra permettre de déterminer dans quel sens nous pourrons prédire une transformation d'un état de la matière vers un autre état.**

Entropie (S) : Portion d'énergie non disponible pour le travail.

Lors d'une transformation **spontanée réversible infinitésimale** : La température du système doit être équivalente à la température de l'environnement de l'observateur.

ObjectifPass MARSEILLE

Cet échange ne peut se faire réversiblement seulement si **Tsystème=Tenvironnement**. Sinon l'échange serait irréversible et la chaleur s'écoulera du corps le plus chaud vers le plus froid).

$$\Delta S = \frac{SQ_{rev}}{Tsystème}$$

La variation d'entropie est donc inversement proportionnelle à la température du système.

2. *Deuxième principe de thermodynamique.*

Au cours d'une transformation **spontanée et monotherme** (échange de chaleur qu'avec une seule source de chaleur avec une température constante), **la variation d'entropie du système est supérieure au terme dû à l'échange de chaleur.**

Attention ne pas confondre : chaleur = énergie et Température = variable d'état

Inégalité de Clausius :

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \longleftrightarrow \delta Q - T\,\Delta S < 0$$

Au cours d'une transformation infinitésimale mais irréversible (à T cste), **toute variation de l'entropie est supérieure au rapport variation de chaleur sur température** (cf formule au-dessus) pour une source de chaleur avec T constante.

Au cours d'une transformation spontanée, l'entropie varie :

$$\Delta S_{système} = \Delta S_{échange} + S_{création}$$ À **Température Constante**

$(S_{création} \Rightarrow \text{irréversible})$

Transformation spontanée réversible → Scréation = 0 ⇒ ΔSsystème = ΔSéchange

Échange de désordre avec le milieu extérieur : delta Qrev/T

$$\Delta S_{système} = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Objectif Pass MARSEILLE

Transformation spontanée irréversible : Scréation > 0

$$\Delta S_{système} = \frac{\delta Q_{irrev}}{T} + S_{création}$$

Échange de **désordre** et **création d'entropie**.

$$\Delta S_{système} > \frac{\delta Q_{irrev}}{T} \quad inégalité\ de\ Clausius$$

Exemple du second principe en biologie : La contraction musculaire → conversion de l'énergie chimique (hydrolyse de l'ATP) en énergie mécanique (peut correspondre à du travail) + chaleur pour la régulation de la température.

B. Notion d'enthalpie (H) et d'enthalpie libre (G).

1. *Premier principe de thermodynamique.*

Soit un système qui se transforme à pression constante, :

$$dQ(P) = dU(P) - dW(P) \leftrightarrow dQ(P) = dU(P) + P \times dV$$

Variation de l'énergie interne à laquelle on soustrait la variation du travail, à pression constante.

Enthalpie (H) est la chaleur échangée par le système qui se transforme à Pression constante (dans un milieu biologique).

$$\boldsymbol{dQ(P) = dH\ avec\ H = U + PV}$$

2. *Deuxième principe de thermodynamique.*

Considérons un système qui se transforme à pression et température constantes : Toute variation de l'entropie S est supérieure ou égale à 0.

ObjectifPass MARSEILLE

$$dS_{système}(P,T) \geq 0$$ → La transformation est réversible ou irréversible.

$$dS_{système}(P,T) \geq \frac{dQ}{T} \leftrightarrow \begin{cases} dQ(P,T) - T\,dS_{système}(P,T) \leq 0 \\ dH(P,T) - T\,dS_{système}(P,T) \leq 0 \end{cases}$$

Enthalpie libre (G) ou énergie de Gibbs (1839-1903 **), à pression et température constantes** :

$$dG(P,T) = dH - TdS_{système}(P,T)$$

$$dG(P,T) = dU(P,T) + PdV - TdS_{système}(P,T)$$

À Pression (P) et Température (T) constantes (cst) :

- **Si $\Delta G_{P,T} = 0$** : La transformation **spontanée** aboutit à un **système à l'équilibre**.
- **Si $\Delta G_{P,T} < 0$** : Système **exergonique** (fournit énergie) → transformation **spontanée irréversible**.
- **Si $\Delta G_{P,T} > 0$** : Système **endergonique** (reçoit énergie) → transformation **non spontanée**.

Dans le cas d'un système endergonique on se retrouve dans une situation particulière. Il faut apporter de l'énergie au système pour avoir une transformation (variation d'enthalpie libre positive) = transformation non spontanée.

II. LE POTENTIEL CHIMIQUE DES ESPÈCES PURES ET RÉELLES.

A. Gaz parfaits purs.

Pour les solides et liquides : Pression et Température ne varient pas.

$\Delta G(P, T) \approx G°$ (enthalpie libre de référence à Pression et T cste).

Pour les gaz : La pression varie.

$\Delta G(T) \neq G°$

Si l'échange est réversible et volume constant : **dG = VdP - SdT**

Si maintenant on considère que T = constante (alors dT = 0) donc **dG(T) = V.dP(T)**

ObjectifPass MARSEILLE

En intégrant :

$$G(T) = G^{O}(T) + \int_{P_0}^{P} V.dP(T)$$

Deux notations possibles : P° ou P0, c'est la même chose.

G°(T) est l'enthalpie libre de référence du gaz pur sous la pression de référence P°.

Pour essayer de simplifier cette formule on prend l'équation d'état des gaz parfaits :

P.V = n.R.T ↔ V = nRT / P

Enthalpie libre molaire :

$$Gm = \frac{G}{n}$$

pour n = x mole de gaz alors : (Pression où on a atteint l'équilibre)

$$\frac{G(T)}{n} = \frac{G^{0}(T)}{n} + \int_{P^{O}}^{P} \frac{V\,dP(T)}{n}$$

$$\Leftrightarrow Gm(T) = Gm^{0}(T) + \int_{P^{O}}^{P} RT\frac{dP(T)}{P}$$

donc : $$Gm(T) = Gm^{0}(T) + RT.\ln\left(\frac{P}{P^{0}}\right)$$

Potentiel chimique : (noté μ de l'entité B):

$$\mu_B = \frac{G(T)}{n_B} = Gm(T)$$

$$\mu_B = G_m^{0}(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^{0}}\right)$$

Le potentiel chimique (μ) est la variation de l'enthalpie libre G du mélange, due à l'addition d'une mole de de la même espèce chimique sans variations des autres paramètres qui peuvent être : la température, composition du mélange matière ou pression.

ObjectifPass MARSEILLE

Relation d'Euler : L'enthalpie libre d'une molécule c'est la somme des produits des potentiels chimiques de chaque espèce et de leur quantité de matière respective de chaque espèce.

Enoncé 1 : $$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Exemple: $C + O_2 \rightarrow CO_2$

➤ $$G_{C,O_2} = \mu_C n_C + \mu_{O_2} n_{O_2}$$

Par exemple : la formation du CO_2 c'est la réaction carbone + dioxygène → l'enthalpie libre du CO_2 c'est le potentiel chimique du carbone multiplié par sa quantité de matière ajouté au potentiel chimique du dioxygène multiplié par sa quantité de matière.

B. Potentiel chimique et gaz pur réel.

dG = f(P) : Doit tenir compte des interactions intermoléculaires. Nécessite d'introduire la notion de fugacité, notée f.

$$G_m(T) = G_m^0(T) + RT \ln\left(\frac{f}{f^0}\right)$$

Fugacité : Égale à la pression fictive sous laquelle devrait se trouver le gaz s'il était parfait pour posséder l'enthalpie libre molaire à température constante Gm(T).

$$\mu = G_m(T) = G_m^0(T) + RT \ln\left(\frac{f}{f^0}\right)$$

III. MÉLANGES ET SOLUTIONS.

A. Définitions.

Selon l'union internationale de Chimie Pure et Appliquée :

Mélange : Utilisé pour décrire une phase gazeuse, liquide, ou solide contenant plus d'une substance lorsque les substances sont toutes considérées de la même manière → où les variables d'états sont identiques.

Solution : Utilisé pour décrire une phase liquide ou solide contenant plus d'une substance. On peut tout de même parler de solution gazeuse (gaz dissout dans un liquide).

B. Les gaz.

1. *Mélange de gaz parfaits et pression partielle.*

Satisfait la relation : P.V = n.R.T, dans ce cas :

ObjectifPass MARSEILLE

$$P_i = \frac{n_i}{n_{totale}} \times P_{totale} = y_i \times P_{totale}$$

Pi = pression partielle de l'entité considérée parmi ce mélange de gaz parfaits

Yi représente la fraction molaire du constituant (gaz parfait) dans le mélange.

n_i est la quantité de matière d'un constituant

n_{totale} est la quantité de matière totale

La pression partielle de l'entité est fonction de la pression totale et fait intervenir la fraction molaire de l'entité.

Pour chaque constituant du mélange : $P_iV = n_iRT$

2. Potentiel chimique de mélange idéal de gaz parfaits.

Mélange idéal = aucune réaction entre les constituants du mélange.

Chaque constituant est censé se comporter comme s'il était seul.

Pour un mélange de gaz parfaits, chaque gaz (B) représente (à température constante) :

$$P_B = y_B \times P_{totale}$$

$$\mu_B = G_m(B,T) = G_m^0(T) + RT\ln\left(\frac{P_{totale}}{P^0}\right) + RT.\ln y_B$$

C. Les liquides et les solides.

1. Potentiel chimique d'un liquide ou solide d'une solution idéale.

Solution idéale = si aucune interaction entre les différentes espèces de la solution.

$$\mu_i(z,T) = G_m(z,T) = G_m^{\ 0}(z,T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) + RT\ln x_i$$

z » est l'état d'agrégation considéré (liquide ou solide)

Z est changé en L si c'est un liquide dans un liquide, et en s si c'est un solide dans un liquide .

Xi : fraction molaire du constituant (liquide ou solide) i dans la solution.

Les liquides et solides étant quasi-incompressibles, ils sont peu variables au variations de pression alors :

$P = P° \leftrightarrow P/P^0 = 1$

ObjectifPass MARSEILLE

Alors à P = cste :

$$\mu_i(z,T,P) = G_m(z,T,P) = G_m^{\,0}(z,T,P) + RT\ln x_i$$

2. *Potentiel chimique d'un liquide d'une solution diluée.*

❖ **Cas du soluté liquide ou du solvant : pas d'interaction !**

$$\mu_{solvant(}(l,T,P) = G_m(l,T,P) = G_m^{\,0}(l,T,P) + RT\ln x_{sol\ liq\ solv}$$

❖ **Cas du solide pur.**

$$\mu_{solide}(s,T) = G_m(s,T) = G_m^{\,0}(s,T)$$

❖ **Cas d'un système multi phase.**

L'enthalpie libre d'un système diphasé (ex : liquide + gaz) :

G (T,P)= n(B,l) . μ(B,l) + n(B,g) . μ(B,g)

Dans un système fermé :

- n(B,l) + n(B,g)= constante
- dn(B,l) = - dn(B,g) (la variation de l'une est forcément au détriment de l'autre)

Donc la variation de G: **dG (T,P)= [μ(B,l) - μ(B,g)] . dn(B,l)**

Il y a transformation si et seulement si : (dG (T,P))/(dn (B,l)) < 0 :

➔ **2 situations** :

- si dn(B,l) > 0 alors : μ(B,l) < μ(B,g) → condensation (passage de l'état gazeux à liquide).
- si dn(B,l) <0 alors : μ(B,l) > μ(B,g) → vaporisation (passage de l'état liquide à gazeux).

La transformation cesse lorsque : **μ(B,l) = μ(B,g)**

ObjectifPass MARSEILLE

Réponses aux questions 2023 sur cours Liquides, gaz et solutions : L'agitation moléculaire dans un solide peut être due à des mouvements de vibration MAIS AUSSI à des mouvements de rotation. Cela va dépendre du solide concerné, certains auront une énergie rotationnelle = 0 d'autres non.

CHANGEMENTS D'ÉTAT ET PRESSION DE VAPEUR

I. CHANGEMENT D'ÉTAT ET TRANSITION DE PHASE.

A. Généralités.

La matière peut, sous certaines conditions de température et pression, se trouver sous différents états aussi appelés **phases**.

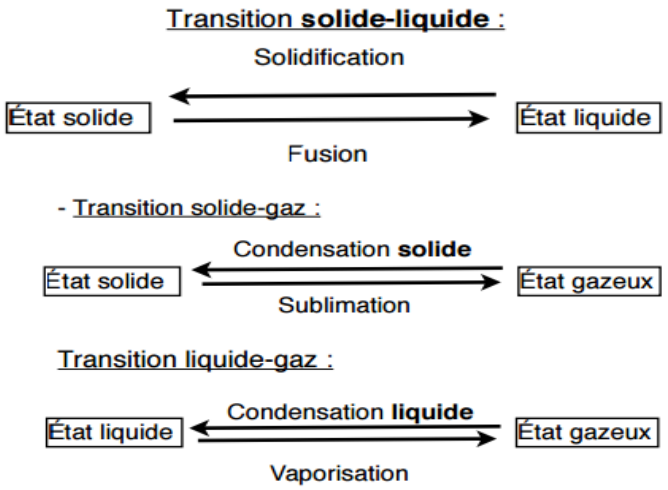
Rappel : 3 phases majeurs → liquide, gaz, solide.

Transition de phase : Passage d'un état à un autre lorsque la pression, le volume, la température, densité, énergie, quantité de matière (différentes choses encore) changent.

Elles sont étudiées en thermodynamique par les **diagrammes de phase**.

Exemple de l'eau : L'eau existe sous 3 formes → solide, liquide, gaz.

- Gaz → Solide c'est la condensation
- Gaz → Liquide, c'est la condensation liquide



ObjectifPass MARSEILLE

B. Classification moderne des transitions de phase.

1. *Les transitions de phase de premier ordre.*

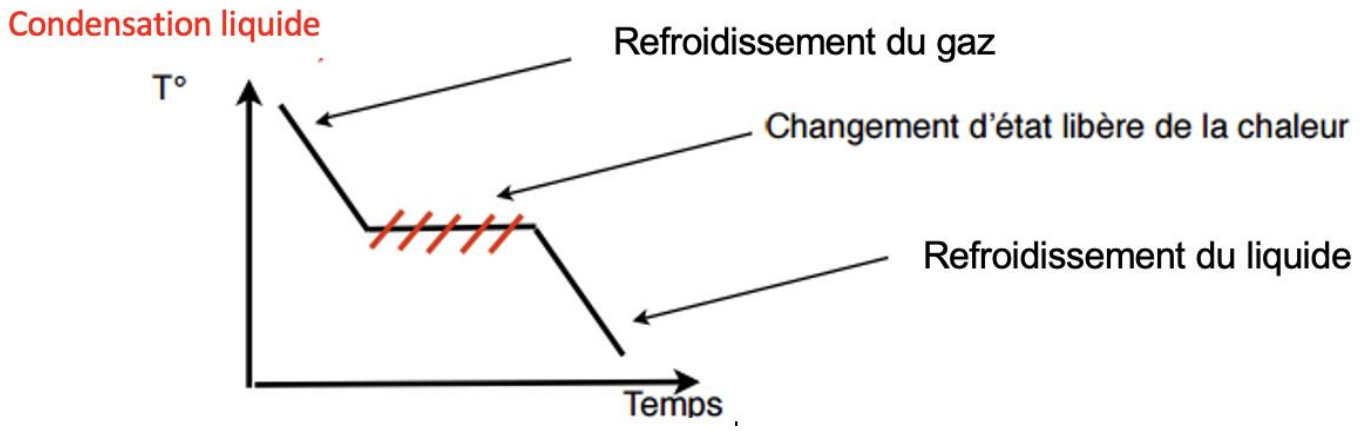
Système hétérogène (mélange de phases différentes) : Implique une chaleur latente.

Il y a absorption/libération d'une grande quantité d'énergie fixe, mais le système ne peut pas libérer/absorber cette énergie au même moment.

Ces transitions de phases se font de manière brutale et aussi de manière instantanée dû à la chaleur latente. La réaction est donc **étendue** dans le temps : toutes les parties du système ne subissent pas la transition au même moment.

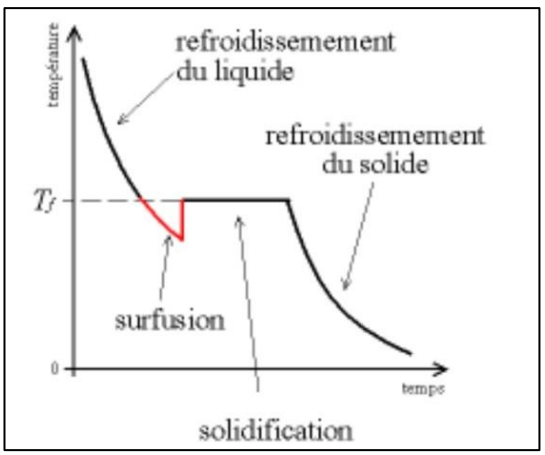
Un changement d'état s'effectue à température constante.

La transition de phase se fait sans variation de la température. (P=cst et T=cst lors de la transition)



Phénomène de surfusion = retard à la transition de phase (uniquement lors de solidification) :

Ne concerne que le passage de l'état liquide à l'état solide. Elle a lieu lorsqu'un liquide est à une température inférieure à sa température de solidification.



- ➔ Il y a absence de germe de cristallisation, ce qui empêche la transition de phase. Il y a une baisse de température sans changement d'état : le liquide est dans un équilibre métastable
- ➔ La surfusion cesse à une certaine température : la température de nucléation (=point de Schaefer) en dessous de laquelle le liquide finit par cristalliser (se

ObjectifPass MARSEILLE

solidifie) même en l'absence de germe de cristallisation, après ajout d'un germe de cristallisation (ex : poussière) ou suite à une action mécanique (exemple : vibration).

2. *Les transitions de phase du second ordre.*

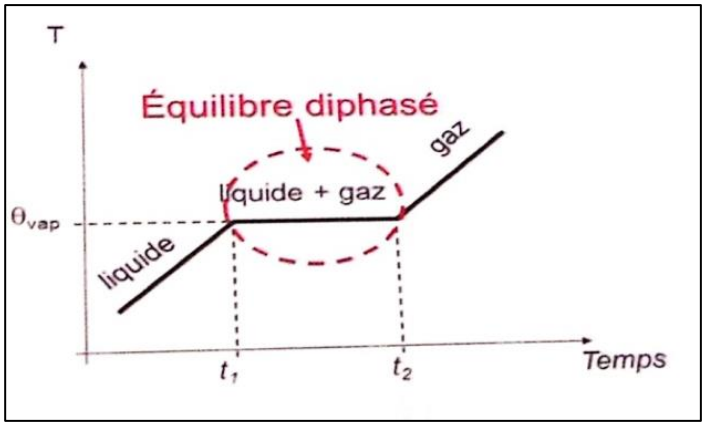
Phase continue : **n'implique pas de chaleur latente** (ex : transition ferromagnétique, superfluide).

FIN DU COURS LE 11/09/2023

II. TRANSITION LIQUIDE-GAZ.

A. Équilibre diphasé.

On appelle équilibre diphasé les systèmes qui vont contenir deux phases en équilibre. Phases qui correspondent au changement d'état et où la T° est constante.



B. Vaporisation et condensation : enthalpie molaire de vaporisation.

Chauffer un liquide : Pression constante.

Ex : la casserole ou la température est la même pendant tout le temps de la vaporisation jusqu'à la dernière goutte d'eau.

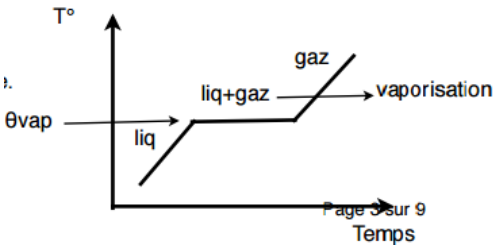
2 aspects de la vaporisation :

- Visible macroscopiquement : Bulles
- Invisible : Disparition progressive du liquide qui s'est évaporé. Ce dernier sauf précaution particulière va se diluer dans l'atmosphère.

ObjectifPass MARSEILLE

L'énergie apportée sert à vaporiser le liquide à **Température constante** (sous pression donnée). C'est de l'énergie qui va permettre de **séparer les molécules les unes des autres**. On rompt les forces intermoléculaires et on augmente l'agitation moléculaire (= agitation thermique).

Enthalpie molaire de vaporisation : Δ_{vapHm} (en kJ.mol-1). Chaleur nécessaire pour vaporiser une mole du liquide étudié à température constante. C'est une énergie qui sert à vaincre les forces de cohésions entre les molécules (intermoléculaires) pour les séparer.

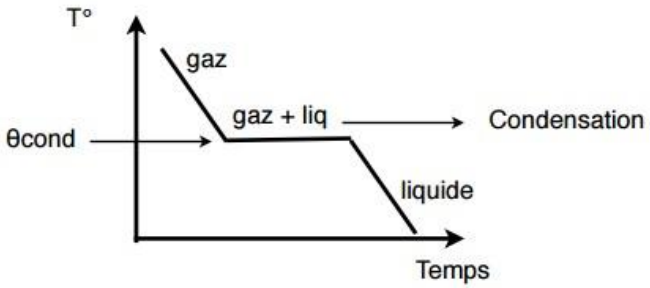


Cette énergie (qui est donc de la chaleur) sert donc à :

- **Diminuer les forces intermoléculaires** (exclusivement inter car on ne dénature pas les molécules d'eau).
- **Augmenter l'agitation moléculaire/thermique** et permettre la transition de phase.

Dans le cas contraire, la transition inverse (condensation liquide : gaz à liquide), il y a aussi un refroidissement du gaz à condensation.

Notre équilibre diphasé se situe à une température identique à celui trouvé dans la vaporisation. (T=cst)



θcond = **θVap**

$\Delta_{vap}H_m = \Delta_{cond}H_m$

ex : le réfrigérateur

Le gaz va céder de l'énergie sous forme de travail au milieu extérieur afin de **créer des forces d'interaction/cohésion,** rapprochant les molécules, le condensant en liquide. La température de condensation est la même que la température de vaporisation. D'où : Energie cédée par le gaz sert à condenser le gaz à T=cst.

$$\boldsymbol{\theta cond = \theta vap}$$

L'énergie cédée sert à condenser le gaz à température constante, donc : l'enthalpie molaire de vaporisation = enthalpie molaire de condensation.

Exemple : Le réfrigérateur. Dans la coque du réfrigérateur, il y a un liquide que l'on va chercher à vaporiser. Les aliments vont dégager une certaine énergie, récupérée par le liquide qui va se vaporiser et rejoindre une seconde partie du réfrigérateur. Le liquide vaporisé va libérer cette énergie à l'atmosphère de la pièce, et se recondenser pour rejoindre la première partie du réfrigérateur. (=boucle).

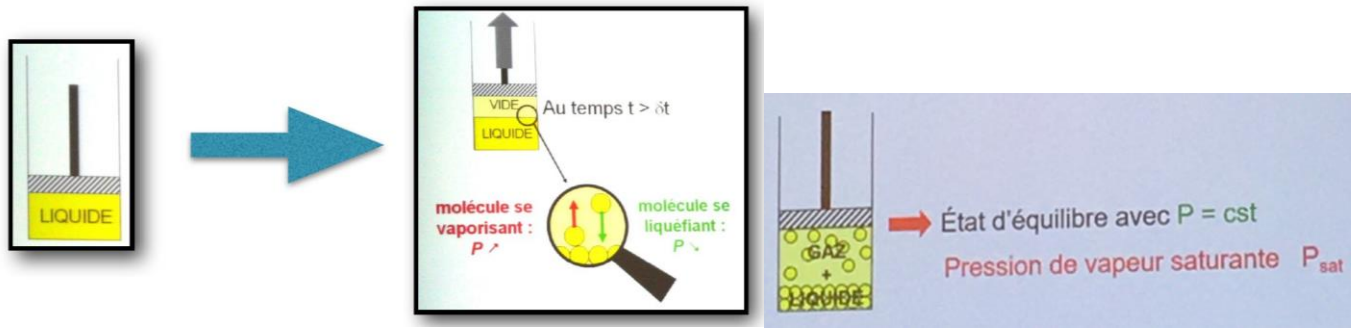
ObjectifPass MARSEILLE

→ L'énergie cédée sert à condenser le gaz à Température constante. À quantité égale, l'état gazeux possède plus d'énergie que l'état liquide donc l'énergie potentielle associée aux forces d'interactions intervient en plus de l'énergie cinétique.

C. Vaporisation dans un réacteur fermé : pression de vapeur saturante.

1. *Température constante.*

En enceinte fermée → Pression de vapeur saturante : (Psat)



Au temps t = 0 : Pas de vapeur.

Au temps δt très court, on crée un vide, qui va commencer à se remplir de gaz. La force de traction crée donc un espace libre au-dessus du piston.

- Vaporisation du liquide (espèce nécessaire pure) en gaz.
- Les molécules se vaporisent : Augmentation de la pression.
- Les molécules se liquéfient : Diminution de la pression.

Au début il y a plus de molécule qui quittent le liquide que de molécules qui retournent dans le liquide mais plus la pression augmente plus ces retours sont fréquents.

- On atteint un état d'équilibre avec une pression constante : la pression de vapeur saturante ou Psat.

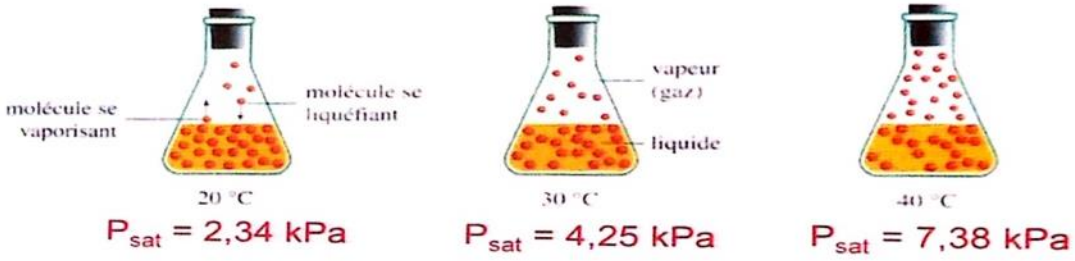
Plus la Pression de vapeur saturante est forte, plus le liquide est dit volatil !

Exemple : à T=20°→ eau :0,023 atm ; Acétone:0,243atm ; Éthanol:0,060atm ; Méthanol 0,120atm Mercure1,6.107atm. Les chiffres ne sont pas à apprendre mais savoir que l'acétone est plus volatile que l'eau. Psat acétone > Psat eau, c'est pourquoi on peut utiliser préférentiellement l'acétone pour nettoyer le matériel en verre de laboratoire car le séchage est plus rapide.

ObjectifPass MARSEILLE

Pas dit mais important : La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide. Elle dépend exclusivement de la température. Si la température est modifiée la valeur de la pression de vapeur saturante va être modifiée.

2. *Température variable.*

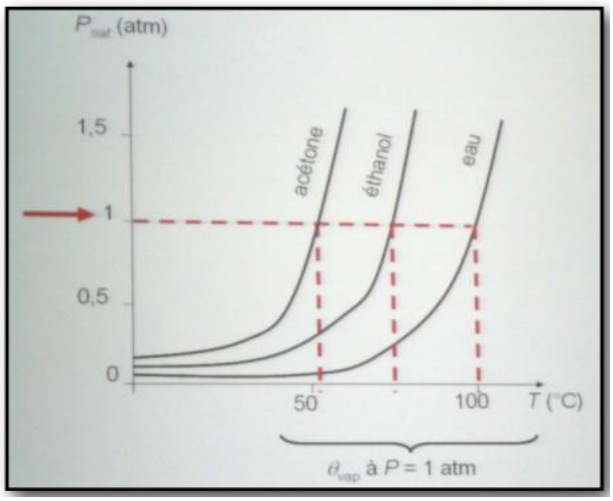


Quand la température du système augmente, il y a plus de molécules de vapeur (gaz). La pression de vapeur saturante augmente (plus d'état d'équilibre) jusqu'à un point critique : on ne distingue plus liquide et gaz. **La pression de vapeur saturante dépend donc de la variation de température.**

Si on représente $P_{sat} = f(T)$:

Plus T° augmente, plus Psat augmente

L'acétone s'évapore plus rapidement que l'eau



On compare la Psat en fonction de la température, la valeur de Psat augmente avec la température. Si on se place à la pression atmosphérique, on remarque que la température qui correspond à la volatilisation du liquide est très différente d'un liquide à l'autre. En chimie il sera préférable d'utiliser de l'acétone pour la vaisselle plutôt que de l'eau car la température de vaporisation est plus basse pour l'acétone que pour l'eau. Plus la valeur Psat est élevée, plus le liquide est volatil.

Loi de Clausius-Clapeyron : Permet de connaitre la pression de vapeur saturante pour n'importe quelle température de n'importe quelle espèce pure.

$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P°_{sat}}\right) = \frac{\Delta vapH_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{\theta vap} - \frac{1}{\theta}\right)$$

ObjectifPass MARSEILLE

Avec : P°sat : pression de vapeur saturante de référence= 1013,25 hPa ou 1 atm

ΔvapHm : Enthalpie molaire de vaporisation

ϑvap : Température de vaporisation (en K)

R : constante des gaz parfaits

ϑ : la température donnée (en K)

Pour appliquer la formule, il faut au minimum connaître : P°sat, l'enthalpie molaire de vaporisation, et la température de vaporisation.

ATTENTION : exprimé en degré kelvin et non en degré Celsius → il faudra donc convertir pour garder la cohérence.

D. Vaporisation dans un réacteur ouvert : pression de vapeur partielle.

1. *Température et pression constante.*

C'est la pression à la surface du liquide qui nous intéresse, on la mesure à l'aide du système barométrique. Le liquide se trouve en équilibre avec la température et la pression atmosphérique. On considère que le liquide est pur.

La vapeur émise par le liquide ne reste pas au voisinage du liquide mais diffuse dans l'atmosphère (de la pièce) : le volume peut être considéré comme infini, la pression partielle de l'air ambiant n'est donc pas modifiée au cours de l'expérience, elle est constante.

La pression totale mesurée à la surface de ce liquide et correspondant à une Ptot sera toujours égale à la pression atmosphérique. Par contre elle sera la somme de 2 pressions partielles, celle de la vapeur émise par le liquide et celle de l'air.

$$\mathbf{P_{totale} = P_{partielle\ air} + P_{partielle\ liq}}$$

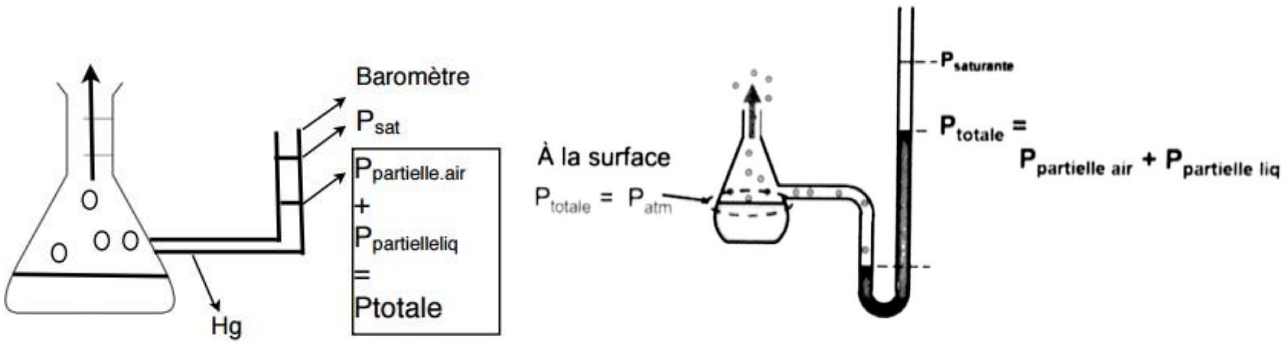
On ne peut donc pas atteindre un état d'équilibre. On aura :

$$\mathbf{P_{partielle\ liq} < P_{sat}}$$

Le liquide va donc s'évaporer dans son intégralité (plus ou moins vite selon sa volatilité).

$P_{partielle\ liq} < P_{sat}$ → Le liquide ne peut pas atteindre la P_{sat} donc il s'évapore totalement. La vitesse dépend de la volatilité (P_{sat}) du liquide. P_{Totale} est aussi < P_{sat}. À la surface, $P_{Totale} = P_{atm}$

ObjectifPass MARSEILLE



Egaz > Eliq → 1er principe de thermodynamique. Cette énergie interne est une constante.

$$dU = \delta Q + \delta W = cons\,tante$$

Le 1er principe de thermodynamique dit que toute l'énergie interne d'un élément est de la chaleur et du travail. Toute énergie interne est constante.

Si dU est constante et δW augmente, alors, δQ diminue à l'interface liquide/gaz.

Exemple : évaporation de la sueur, ou de l'eau à la sortie de la douche l'évaporation provoque le refroidissement du liquide qui prend la chaleur sur la peau → sensation de fraicheur.

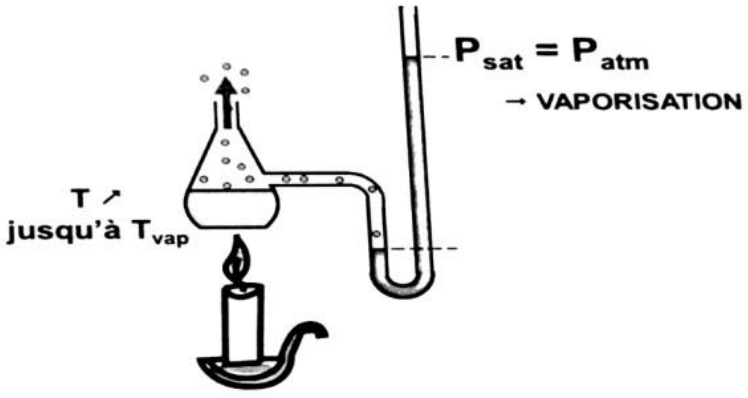
2. *Température variable et pression constante.*

On rajoute au montage un chauffage en dessous de l'erlenmeyer. La température augmente jusqu'à la Température de vaporisation Tvap.

Psat = Patm → VAPORISATION

Exemple : cocotte-minute T° > 100°C

Tvap et la Psat sont constantes pendant toute la vaporisation



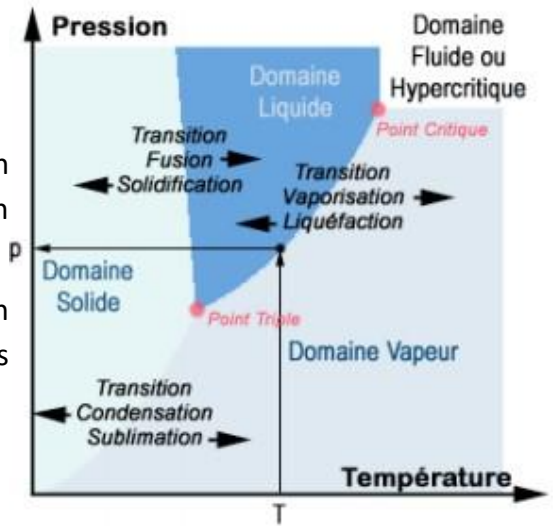
La température de vaporisation Tvap est la température maximale que peut atteindre un liquide à une pression donnée. **Donc elle dépend de la pression extérieure P.**

Exemple : On augmente la température en augmentant la pression. Cela permet la cuisson des aliments à une température plus basse.

ObjectifPass MARSEILLE

III. DIAGRAMME DE PHASE : CORPS PURS.

A. Définition et description.



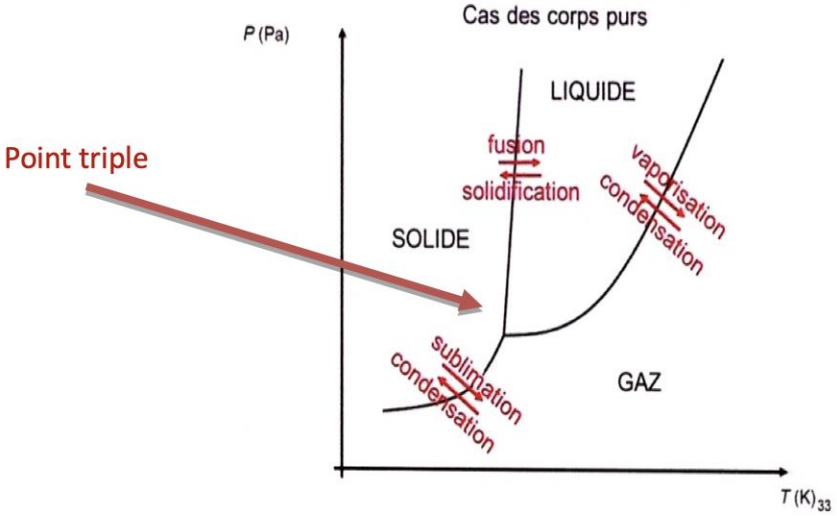
Diagrammes de phases pour un corps pur : Donne la répartition des différents états de la matière en exprimant la pression en fonction de température (point de coordonnées).

Permet de fixer les domaines : Solide, liquide ou gazeux. On observe des transitions de phases = courbes entre les différents domaines.

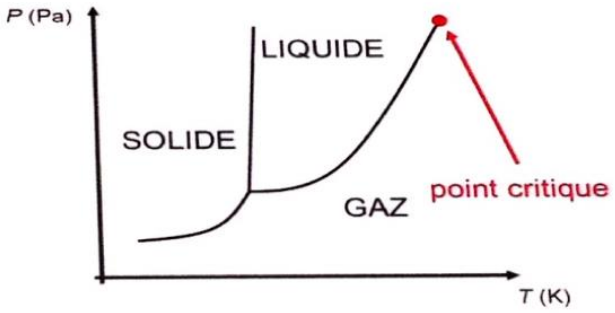
Exemple de variable d'état : Température, pression.

B. Point triple, point critique, variance.

Point triple : point d'équilibre des 3 états caractéristiques de chaque corps pur.



Le point critique : La courbe de transition liquide gaz n'existe pas au-delà d'une certaine température ou pression d'un certain point. Il est impossible de différencier phase liquide et phase gazeuse → Fluide supercritique = liquide plus dense qu'un gaz dense, sans surface apparente pour le différencier avec le gaz.



On appelle cet état : état superfluide ou éventuellement fluide supercritique.

ObjectifPass MARSEILLE

La variance : nombre de paramètres physiques pouvant varier indépendamment sans quitter le domaine du diagramme :

- Pour les corps purs : 2 conditions → la Température et la Pression.
- Pour les mélanges : + de 2 conditions (ex : les interactions des molécules) avec Fraction molaire (ni/nt)

La variance est calculée par la règle des phases, établie par Gibbs :

$$v = n - \varphi + 2$$

n est le nombre de constituant ; φ est le nombre de phase en présence ; 2 = nombre de paramètres pouvant varier (pour les corps purs T et P)

La règle des phases ne peut être appliquée uniquement s'il n'y a pas de réaction chimique ou enzymatique. Donc forcément des espèces pures qui n'interagissent pas entre elles.

Au milieu d'un domaine : v = 2 (n=1, ϕ=1) ; Il n'y a qu'une seule phase, d'où v = 2. T peut varier si P est constante et réciproquement. On dit alors que T et P sont indépendants l'un de l'autre (peuvent varier sans quitter le domaine). Il y aura toujours une seule phase observable.

Sur les courbes de transformation : v = 1 (n=1 ; ϕ=2) ; v = 1 (équilibre diphasé) 1-2+2 ; Le nombre de phases en commun est de 2. Si T varie alors P doit varier aussi. Ils sont donc dépendants.

Sur le point triple : v = 0 (ϕ=3) ; T et P sont fixes pour conserver les 3 phases (sinon passage à un autre état).

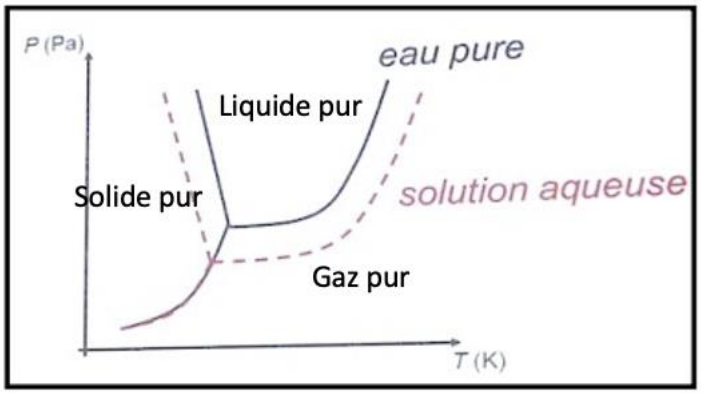
C. Diagramme de phase d'un soluté non volatile.

❖ Cas d'une solution aqueuse : soluté pur non volatil dilué dans son solvant volatil.

Considérons un soluté SOLIDE à l'état pur dans un solvant liquide (ex : eau de mer). Les conditions d'équilibre entre les états ne sont pas les mêmes en fonction des espèces.

- Après vaporisation de la solution diluée, on retrouvera dans ce gaz essentiellement du solvant, puisque le soluté n'est pas volatil. Ce gaz sera alors un corps pur.
- Après vaporisation de la solution → gaz = corps pur : solvant.
- À l'inverse si on effectue une solidification de cette solution, on obtient un corps pur (par refroidissement de la solution) qui ne contient que des cristaux de solvant, puisque ce solvant se retrouve en très large proportion par rapport au soluté.
- Après solidification de la solution → solide = corps pur : solvant.

ObjectifPass MARSEILLE



Courbes de sublimation superposées
→ phases solide et gazeuse «constituées» de solvant pur

La courbe de sublimation est superposée à celle du corps pur car les phases solides et gazeuses ne sont constituées que du solvant pur. Dans ces deux états il n'y a plus que du solvant.

Les courbes de fusion et de vaporisation sont déplacées (du tracé noir aux pointillés rouges) par rapport à celle du corps pur car les phases solides et gazeuses ne sont constituées que de solvant pur (décalées à cause de la présence de soluté).

❖ Pression de vapeur d'une solution aqueuse : première loi de Raoult.

A une température donnée, Psat solvant > Pvap solution

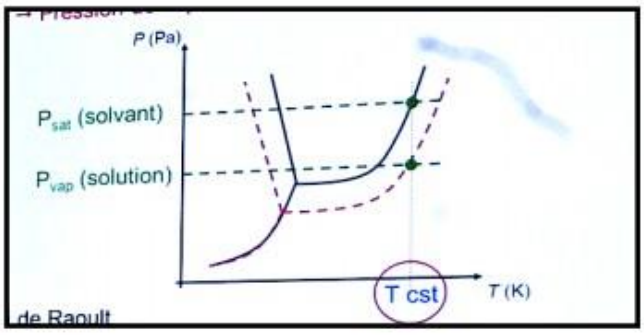
$$P_{vap}(solution) = x(solution).P_{sat}(solvant)$$

Loi de Raoult :

$$P_{vap}(solution) = x(solution).Psat(solvant)$$

x(solution) = Fraction molaire du solvant dans le solution : $x(solution) = \frac{n(solvant)}{n(total)}$

→ Applicable aux solutions idéales où le soluté n'est pas dissocié



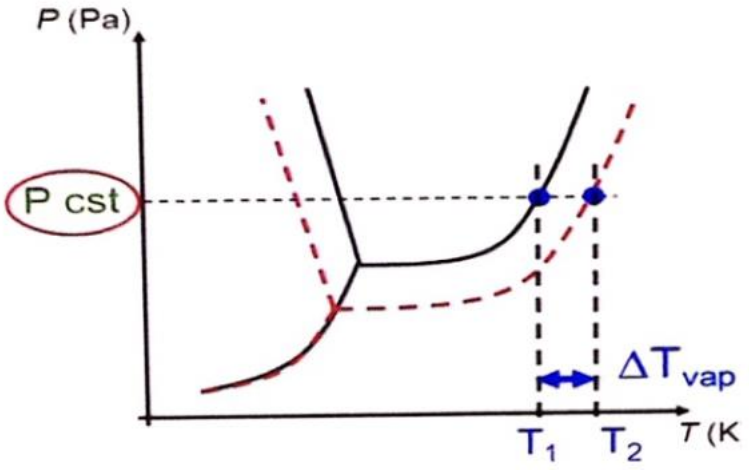
Les solutions réelles ont un comportement quasi-parfait lorsque leur concentration est suffisamment faible.

❖ Température de vaporisation d'une solution aqueuse.

À une pression donnée (constante), la vaporisation d'une solution va avoir lieu à une température plus élevée que si le solvant était à l'état pur (loi de Raoult relative à la vaporisation).

ObjectifPass MARSEILLE

Loi de Raoult : $\Delta T_{vap} = K_{éb}\, m$

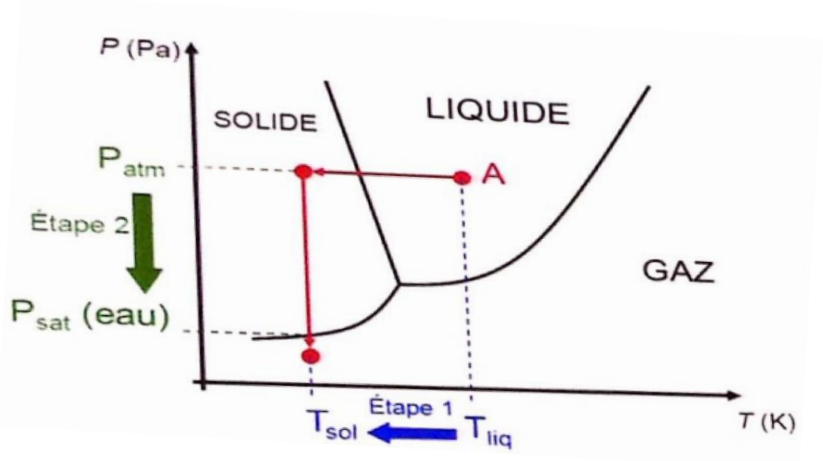


Kéb : constante ébullioscopie (K.kg.mol^{-1}) dépend de la nature du solvant uniquement

m = Molalité (mol.kg^{-1})

Tvap solvant < Tvap solution

D. Exemple d'application : la lyophilisation d'un produit aqueux.



La lyophilisation permet de sécher des produits. La plupart des composés sont sensibles à la T°. Notamment une majorité, voire l'intégralité des médicaments. Étant des substances fragiles, on ne peut donc pas les chauffer pour les sécher, sinon leurs effets seraient altérés.

Pour se débarrasser des molécules d'eau :

- Il faut congeler (étape 1 point A : Liquide à solide).
- Pour évaporer l'eau, il faut diminuer la pression du solide (étape2). On atteint la Psat de l'eau avant celle du soluté donc l'eau solide se vaporise avant le soluté. Il ne reste dans le tube que le composé, on est débarrassé des molécules d'eau.

Il est possible de faire évaporer l'eau en diminuant la température ainsi que la pression.

ObjectifPass MARSEILLE