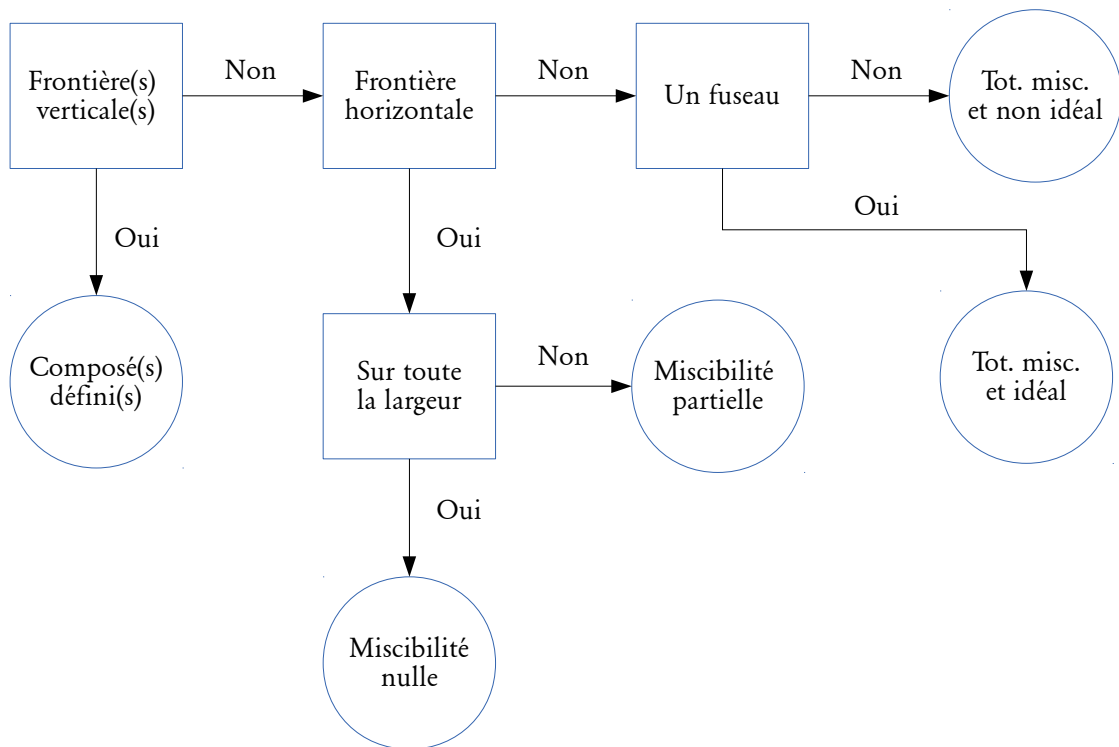

THERMODYNAMIQUE : LE MINIMUM INDISPENSABLE

Binaires

- Arbre de reconnaissance :



Dans le cadre du programme, les questions de miscibilité et d'idéalité ne se posent que pour l'état le plus dense (solide pour un diagramme solide-liquide, liquide pour un diagramme liquide-vapeur). Dans l'autre état, les deux composés sont totalement miscibles et le mélange est idéal.

- Points remarquables :

	Solide-Liquide	Liquide-Vapeur
Totalement miscibles, non idéal	Indifférent	Azéotrope
Non miscibles ou partiellement miscibles	Eutectique	Hétéroazéotrope

- Théorème « de l'horizontale » : à une température donnée, les fractions molaires dans chaque phase sont les abscisses des différentes courbes pour cette température (utile en cas de doute sur la nature des phases dans chaque domaine).
- Théorème des moments chimiques : $n^l \overline{OL} + n^v \overline{OV} = 0$ avec n^l et n^v les quantités de matières **totales** de chaque phase (et non celles d'un constituant). [à adapter pour les domaines autres que L+V]
- Techniques expérimentales associées : Distillation simple, distillation fractionnée, hydro-distillation, distillation hétéroazéotropique (Dean-Stark).

Variance

Nombre de paramètres intensifs descriptifs du système - Nombre de relation entre ces paramètres

- Paramètres intensifs : $T, P, x_{\text{espèce}}^{\text{phase}}$,
- Relations : $\sum_{\text{esp. dans ph.}} x_{\text{espèce}}^{\text{phase}} = 1, \mu_{\text{espèce}}^{\text{phase 1}} = \mu_{\text{espèce}}^{\text{phase 2}}, K^\circ = Q_{r,eq}$.

La variance fournit le nombre de degrés de liberté que possède l'opérateur.

Les paramètres ne peuvent pas toujours être choisis librement (notion de facteurs d'équilibre).

Premier principe

- Notion de cycle thermodynamique et de fonction d'état : la variation ne dépend pas du chemin suivi, on construit donc le chemin le plus judicieux compte-tenu des données.
- Variation d'enthalpie associée à une réaction chimique : $\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_r H^\circ \times \xi$ (et non $\Delta_r H^\circ$ seulement, attention à l'homogénéité).
- Variation d'enthalpie associée à une variation de température : $\Delta H_{\text{échauf.}} = C_p \Delta T$ avec C_p la capacité thermique du milieu dont la température varie, souvent calculée avec $C_p = \sum_{\text{espèces}} n_{\text{espèce}} \times c_{p,\text{espèce}}$ (tout ceci indépendamment de toute réaction chimique).
- Pour une transformation isobare $\Delta H = W' + Q$, s'il n'y a pas de travaux autres que ceux des forces de pression $\Delta H = Q$.
 - ◊ La relation précédente permet de calculer le transfert thermique à un thermostat par exemple (cas d'une transformation monotherme).
 - ◊ Pour une transformation adiabatique $Q = 0$ donc $\Delta H = 0$ (utilisée pour calculer une température finale en présence d'une réaction chimique).

Potentiel chimique

$$\mu_i(T, P, \text{compo.}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \text{ avec } a_i \text{ l'activité}$$

Etat	a_i	Etat standard
<i>Gaz parfait</i>		
Pur	$\frac{P}{P^\circ}$	GP pur à la pression standard
Au sein d'un mélange parfait de gaz	$\frac{P_i}{P^\circ}$	GP pur à la pression standard
<i>Phase condensée</i>		
Pure	1	Corps pur à la pression standard
Constituant d'un mélange idéal	x_i^{cd}	Corps pur à la pression standard
<i>Solution</i>		
Solvant	1	Corps pur à la pression standard
Soluté	$\frac{C_i}{C^\circ}$	Soluté à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, se comportant comme dans une solution infiniment diluée, à la pression standard

Enthalpie libre

- $dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$
- Relation d'Euler : $G = \sum_{\text{espèces}} n_{\text{espèce}} \times \mu_{\text{espèce}}$

Conditions d'évolution et d'équilibre

- Cas général : lors d'une évolution spontanée à T et P fixées $dG < 0$.
- Equilibre d'une espèce i entre deux phases : $\mu_{\text{espèce}}^{\text{phase 1}} = \mu_{\text{espèce}}^{\text{phase 2}}$
- Système soumis à une réaction chimique : $\mathcal{A}d\xi > 0$

Equilibres chimiques

- Calcul de l'enthalpie standard de réaction / Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{espèces}} \nu_{\text{espèce}} \times \Delta_f H_{\text{espèce}}^\circ$$

- Calcul de l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{espèces}} \nu_{\text{espèce}} \times S_{\text{m,espèce}}^\circ$$

- Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

- Calcul de la constante d'équilibre thermodynamique

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

- Effet de la température sur la valeur de la constante d'équilibre / Relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Evolution d'un système et déplacement d'équilibre

- Affinité chimique :

$$\mathcal{A} = RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q_r}\right)$$

- Si $Q_r < K^\circ$, $\mathcal{A} > 0$ le système évolue dans le sens direct.
- Déplacement d'équilibre par modification de Q_r : on part d'un état d'équilibre ($Q_r = K^\circ$), on modifie Q_r (par ajout d'un constituant ou modification de la pression) et on calcule le signe de l'affinité chimique pour savoir si cela est favorable ou non aux produits.
- Déplacement d'équilibre par modification de K° : on part d'un état d'équilibre ($Q_r = K^\circ$), on modifie K° (par modification de la température) et on calcule le signe de l'affinité chimique pour savoir si cela est favorable ou non aux produits.