

PHY2001 - cours 2.9

Révisions - final

en mode
revision



États de la matière et changements d'état

- **Phase** : Si un système thermodynamique est entièrement homogène, physiquement et chimiquement, on dit qu'il constitue une seule phase. Dans le cas contraire, on appelle phases ses parties homogènes.
- Les substances pures peuvent être en phase **gazeuse**, **liquide**, **solide** (plusieurs phases solides sont possibles), **plasma** et **hypercritique**.
- **Plasma** : Lorsque l'ionisation est suffisamment importante pour que le nombre d'électrons par unité de volume soit comparable à celui des molécules neutres, le gaz devient alors un fluide conducteur qu'on appelle plasma. Exemple : La foudre, le cœur des flammes, traînée des étoiles filantes
- **État hypercritique** : On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique.
- **Enthalpie de changement de phase** : les chaleurs latentes
- **État métastable** : état qui ne correspond pas au maximum d'entropie de l'univers. À pression et température constantes, il ne correspond pas au minimum absolu de l'enthalpie libre mais à un minimum relatif.

États de la matière et changements d'état

- États de la matière
 - Solide, liquide, gazeux et plasma
- Les solides ont des formes plus ou moins rigides comme conséquence des forts liens tridimensionnels entre leurs atomes.
- Les liquides sont des ensembles d'atomes ou de molécules qui peuvent changer de forme tout en conservant leur volume.
- Un gaz est une collection d'atomes ou de molécules qui tendent à occuper tout le volume disponible.
- Quand un gaz est soumis à des températures très élevées, les particules que les forment sont ionisées par les fortes collisions qui se réalisent entre elles. Le plasma constitue l'état de la matière le plus commun dans l'univers. Les lumières fluorescentes sont des exemples des effets lumineux des plasmas.

États de la matière et changements d'état

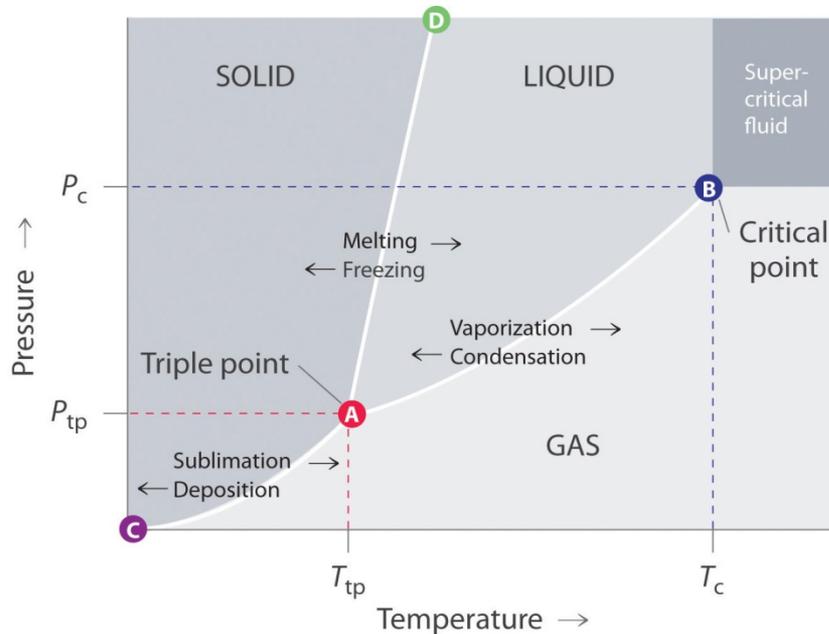
- L'état stable d'une substance pure dépend de la pression et de la température.
- Les changements d'état se réalisent à des conditions bien définies de pression et de température.
- La règle des phases permet de déterminer la variance d'un système :
variance = $c - \varphi + 2$
- Dans le cas d'une substance pure ($c = 1$) le nombre maximum de phases qui peuvent coexister à l'équilibre est 3.
- Les conditions p , T qui permettent la coexistence de deux phases différentes définissent les courbes d'équilibre $p = f(T)$.
- Le diagramme de phase d'une substance pure montre les conditions de pression et de température auxquelles les diverses phases de la substance sont le plus stables (G minimum).
- Une ligne dans un diagramme de phase montre la pression et la température auxquelles deux phases de la substance peuvent coexister à l'équilibre.
- La pente de cette ligne est donnée par l'équation de Clapeyron :

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m} = \frac{\Delta_{trs} H_m}{T \cdot \Delta_{trs} V_m}$$

États de la matière et changements d'état

- La pression de vapeur d'un liquide est la pression de la vapeur en équilibre avec le liquide. Elle dépend de la température du liquide.
- La pression de vapeur d'un solide est la pression de la vapeur en équilibre avec le solide. Elle dépend de la température du solide.
- La température d'ébullition est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à la pression externe exercée sur la surface de celui-ci.
 - Le point d'ébullition normale est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à une atmosphère.
 - Le point d'ébullition standard est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à un bar (la pression standard).
- La température critique est la température à partir de laquelle il est impossible de liquéfier le gaz.
- Le point triple est la condition de pression et température à laquelle trois phases peuvent exister en équilibre.
- Les changements de phase d'ordre 1 impliquent une discontinuité dans l'entropie et dans le volume molaire du système.
- Les changements de phase peuvent être le résultat des variations de pression et / ou de température.

Les diagrammes (p,T)

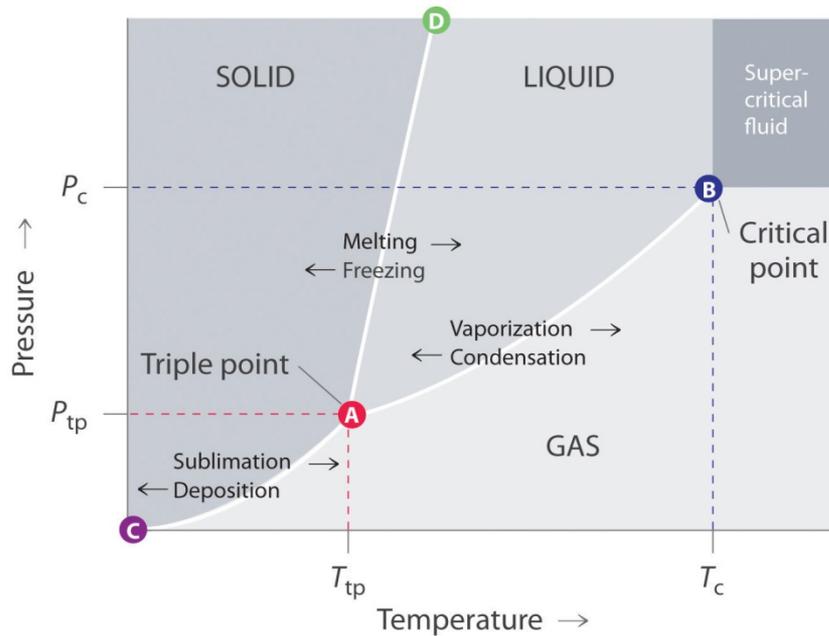


Points importants

- Ce diagramme de phase est relatif à un composé pur dans une enceinte fermée et n'est pas valable pour un système ouvert;
- La connaissance simultanée de T et p détermine complètement l'état du corps pur.
- Pour tout point extérieur aux courbes, le système à l'état d'équilibre est monophasé. Les paramètres p et T sont indépendants.

- **Ligne de transition d'équilibre** : il y a équilibre de 2 phases en présence. Les variables p et T sont liées. La connaissance simultanée de p et T ne permet pas de décrire complètement le système car on ne sait rien sur les proportions relatives des deux phases; Elle nous permet cependant de savoir que deux phases sont à l'équilibre.
- **La traversée d'une des lignes correspond à une transition**. La ligne qui va de A à B sépare les phases liquide et gazeuse et correspond à la ligne de vaporisation. Celle-ci commence au point triple et se termine au point critique au-delà duquel on observe l'état critique.

Les diagrammes (p,T)



Points importants

- Les lignes qui vont de C à A et de A à D séparent la phase solide des phases gazeuse et liquide respectivement. Elles expriment également comment la température de sublimation et de fusion varient avec la pression.

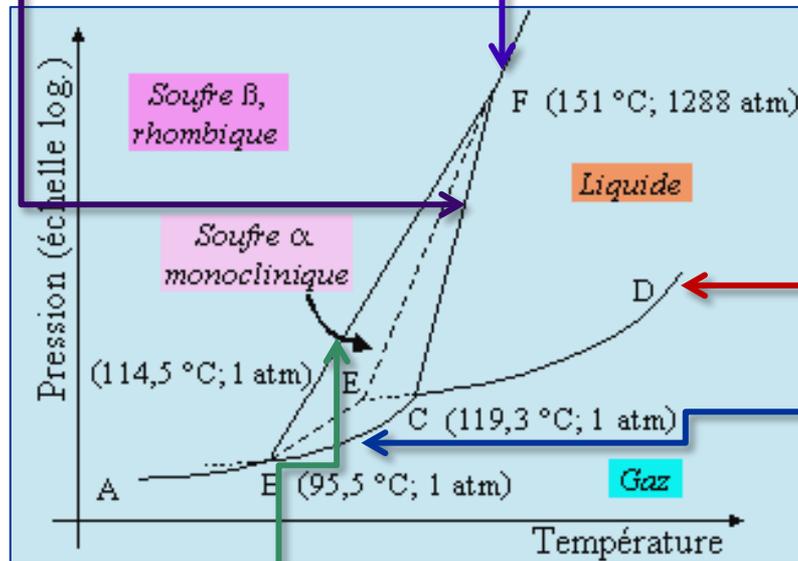
- **Point triple** : coexistence des trois phases. En ce point le corps pur est triphasé : les trois phases, solide, liquide et gazeuse coexistent. Cette coexistence n'est possible que pour une seule valeur du couple (p,T). L'état liquide disparaît pour $p < p_{tp}$ ou $T < T_{tp}$;
- **Point critique** : on est dans l'état hypercritique.

Les diagrammes (p,T)

Une ligne dans un diagramme de phase montre la température et la pression auxquelles deux phases de la substance peuvent coexister à l'équilibre. La pente de cette ligne est donnée par l'équation de Clapeyron :

$$p_e - p_{e,0} = \frac{\Delta H_{f,m}}{(V_{l,m} - V_{s,m})} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m} = \frac{\Delta_{trs} H_m}{T \cdot \Delta_{trs} V_m}$$

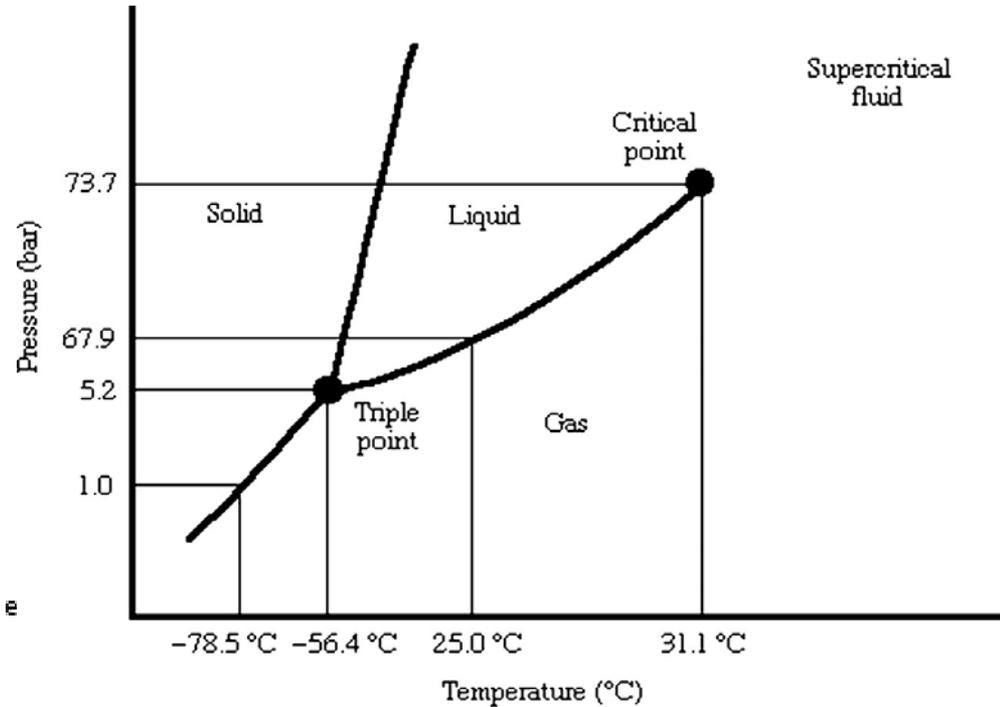
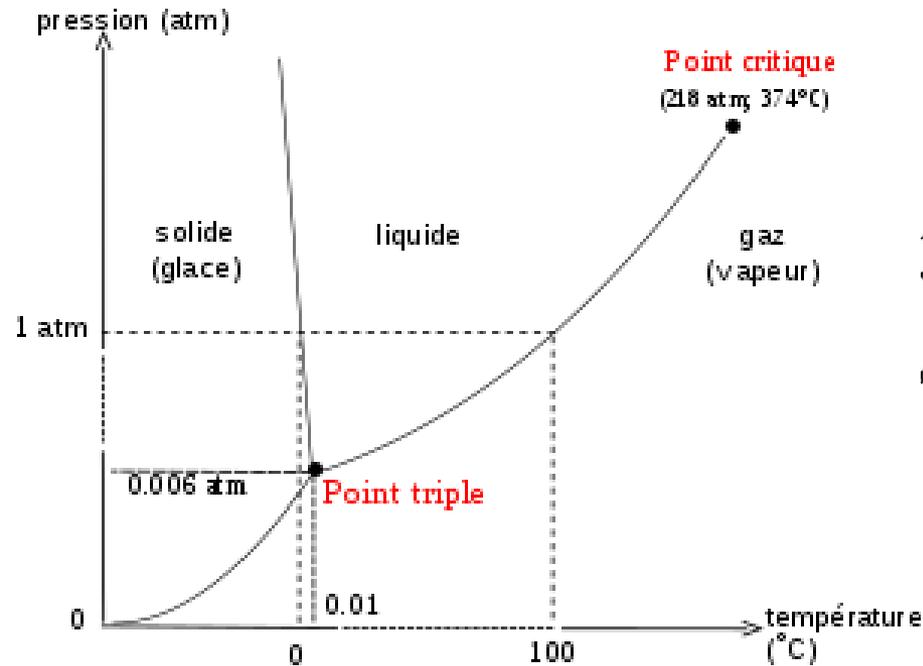


$$\ln \frac{p_e}{p_{e0}} = \frac{H_{v,m}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{p_e}{p_{e0}} = \frac{H_{s,m}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$p_e - p_0 = \frac{\Delta H_{t,m}}{(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Diagrammes (p,T)



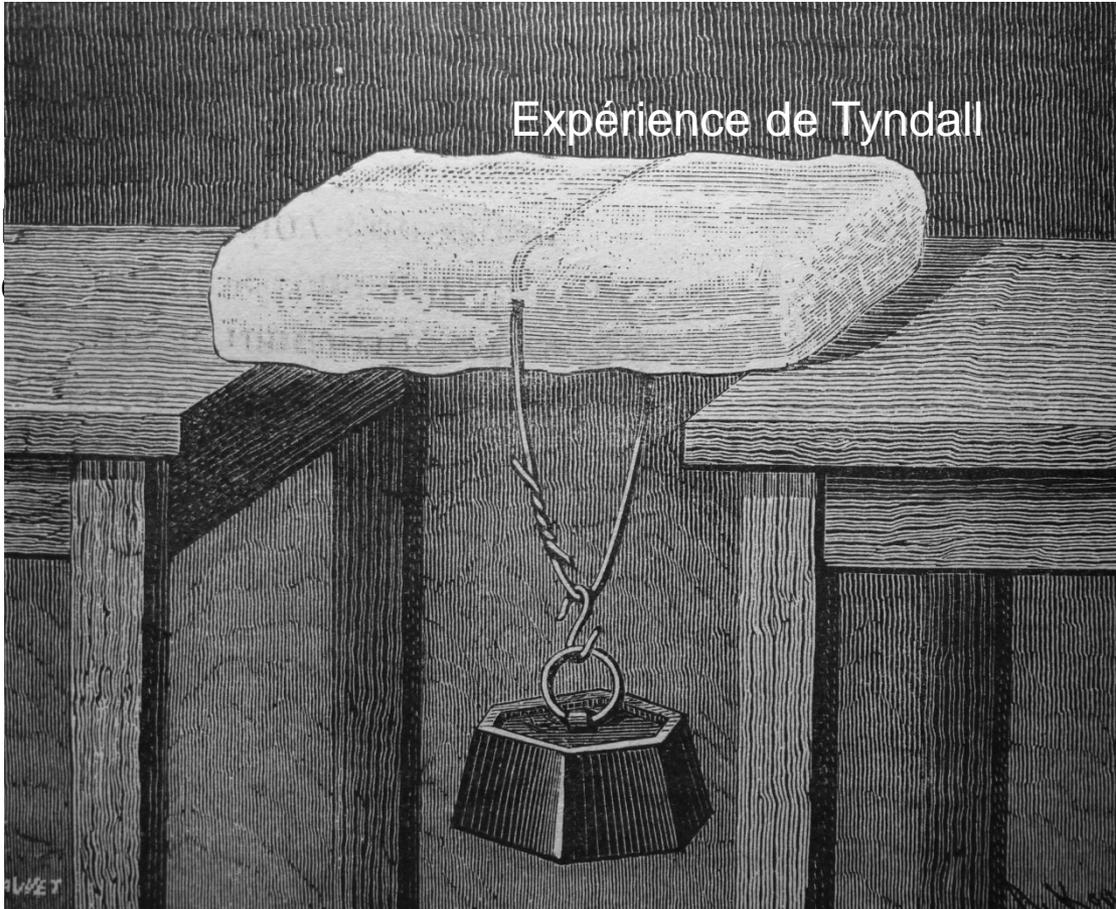
$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} < 0 \Rightarrow V_b < V_a$$

Dans le cas de l'eau le volume de la phase solide est supérieur au volume de la phase liquide.

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} > 0 \Rightarrow V_b > V_a$$

Dans le cas du CO₂ le volume de la phase solide est inférieur au volume de la phase liquide

Un peu de magie



<https://www.youtube.com/watch?v=XpVD2Y0d-Nk>

Diagrammes de phase

Un peu de magie

Un bloc de glace de section droite 20x20 cm maintenu à $-0,5^{\circ}\text{C}$, repose sur deux tréteaux. Un fil d'acier très fin, de section carré de côté $d = 0,75 \text{ mm}$, aux extrémités duquel sont suspendues deux masses identiques de valeur m égale à 100 kg , est positionné sur la face supérieure du bloc. On constate alors que le fil progresse dans le bloc de glace sans que cela n'entraîne la rupture du bloc. En vous appuyant sur le diagramme d'équilibre de l'eau, expliquez le phénomène.

Hypothèses : on néglige les effets de bord et on admet que le fil repose sur la totalité de la largeur du bloc.

Données :

Équation de la courbe équilibre solide/liquide de l'eau :

$$p_e(\text{Pa}) = 611 - 3,606 \times 10^9 \ln \frac{T}{273,16}$$

Accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m/s}^2$

Diagrammes de phase

Un peu de magie (suite)

Pression totale : $p = p_{fil} + p_e$

Pression exercée par le fil :

$$\left. \begin{array}{l} p_{fil} = F / A = mg / A \\ A = d \times L = 0,75 \times 10^{-3} \times 0,2 = 0,00015 \text{ m}^2 \\ m = 200 \text{ kg} \end{array} \right\} p_{fil} = 6,48 \times 10^6 \text{ Pa}$$

Pression d'équilibre de la glace à $-0,5^\circ\text{C}$ (272,65 K) :

$$p_e(\text{Pa}) = 611 - 3,606 \times 10^9 \ln \frac{272,65}{273,16} = 6,7 \times 10^6 \text{ Pa}$$

Pression exercée sur la glace : $p = p_{fil} + p_e = 1,318 \times 10^7 \text{ Pa}$

Diagrammes de phase

Un peu de magie (suite)

Pression d'équilibre à $T = -0,5^{\circ}\text{C}$:

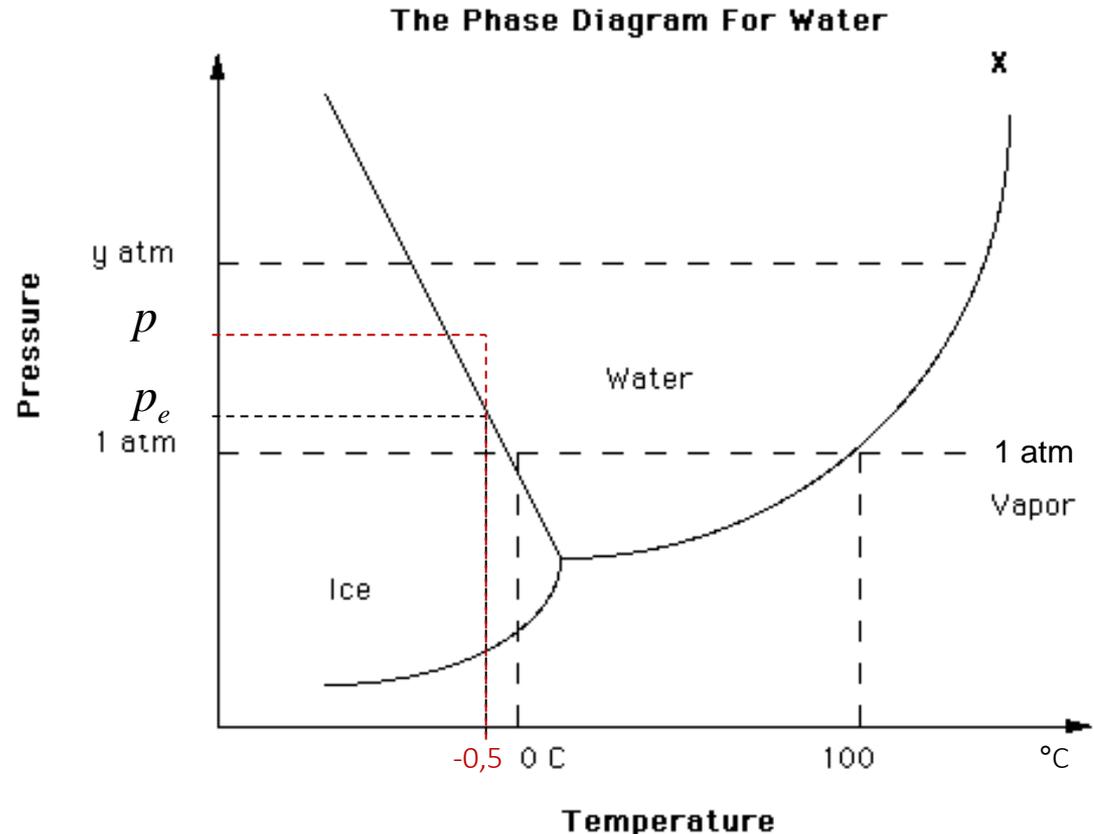
$$p_e = 6,7 \times 10^6 \text{ Pa}$$

Pression exercée sur la glace :

$$p = p_{\text{fil}} + p_e = 1,318 \times 10^7 \text{ Pa}$$

Lorsqu'on **augmente** la pression de la glace pure à température constante, inférieure à $0,1^{\circ}\text{C}$ on peut la fondre. Le fil en exerçant une pression supérieure à la pression d'équilibre de la glace à provoqué la fusion de la glace.

Lorsqu'on **diminue** la pression de l'eau pure à température constante, inférieure à $0,1^{\circ}\text{C}$, on peut la geler. Arrière le passage du fil la pression diminue, retourne à sa valeur initiale, et l'eau regèle.



Discutons...

Attention à vos lèvres! L'hiver s'en vient...

Pourquoi les lèvres gercent en hiver?



Réponse : La pression de vapeur d'équilibre de l'eau à -10°C vaut 2,79 hPa, contre 23,3 hPa à 20°C : L'air est alors très sec par rapport à la température des lèvres. L'humidité des lèvres est diffusée vers l'air. La sécheresse et le froid sont à l'origine des gerçures.

Protection : la baume à lèvres (un peu d'huile).

Pourquoi ça marche?

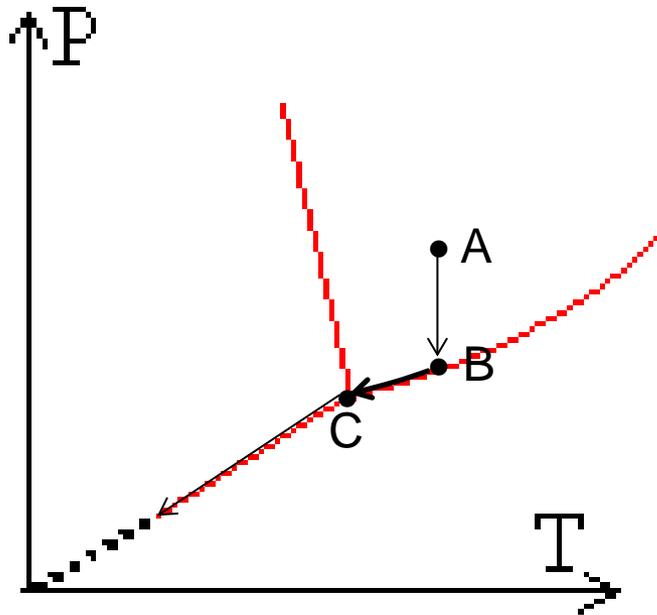
Ordre de grandeur de la pression d'équilibre des huiles aux conditions normales : 10^{-4} hPa.



Diagrammes de phase

- <https://youtu.be/BLRqpJN9zeA>

Exercice 1 : On verse de l'eau dans un récipient de verre qu'on scelle et qu'on relie à une pompe à vide, puis on met la pompe en marche. L'eau commence à bouillir, puis elle gèle. Expliquez ces changements en utilisant le diagramme de phase de l'eau. Dites ce qui arrive à la glace si on laisse fonctionner la pompe indéfiniment.



Avec la chute de la pression, on passe de A à B sur le diagramme de phase.

L'évaporation de l'eau est endothermique et l'eau est refroidie ($B \rightarrow C$), formant de la glace.

Si la pompe demeure en marche, il aura sublimation de la glace jusqu'à sa disparition.

Les diagrammes de phase

Exercice 2 : On donne le diagramme de phase (figure) d'un corps pur:

a. Tracez schématiquement le diagramme de phase $P(T)$ correspondant.

Identification de la ligne triple : coordonnées du point triple ($T = 217 \text{ K}$; $p = 5,18 \text{ bar}$)

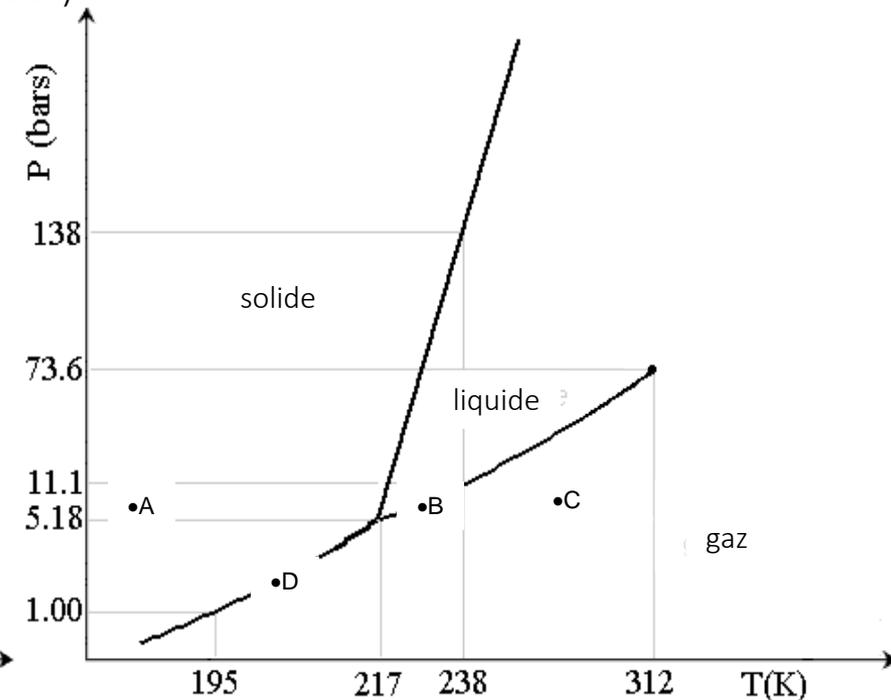
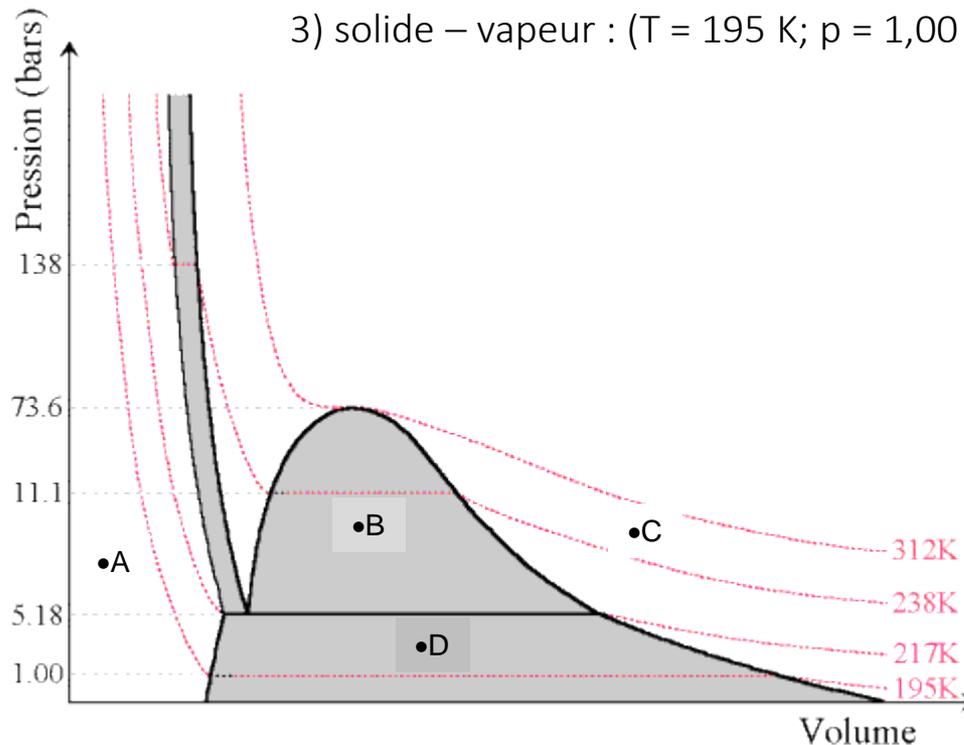
Identification du point critique : coordonnées du point critique ($T = 312 \text{ K}$; $p = 73,6 \text{ bar}$)

Identification d'un point correspondant à chaque transition de phase :

1) liquide – solide : ($T = 238 \text{ K}$; $p = 138 \text{ bar}$)

2) liquide – vapeur : ($T = 238 \text{ K}$, $p = 11,1$)

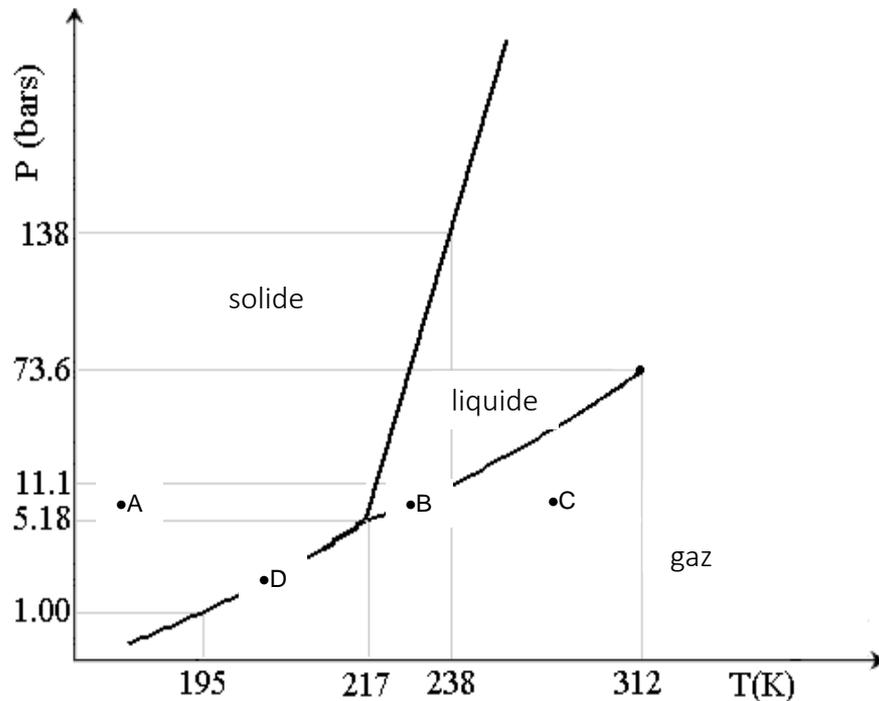
3) solide – vapeur : ($T = 195 \text{ K}$; $p = 1,00 \text{ bar}$)



Les diagrammes de phase

Exercice 2 : On donne le diagramme de phase d'un corps pur suivant:

- Tracez schématiquement le diagramme de phase $P(T)$ correspondant.
- Quel est l'état du corps aux points A, B, C et D.



- A – monophasé à l'état solide
- B – diphasé : liquide + vapeur à l'équilibre
- C – monophasé à l'état gazeux
- D – diphasé : solide + vapeur à l'équilibre

Les diagrammes de phase

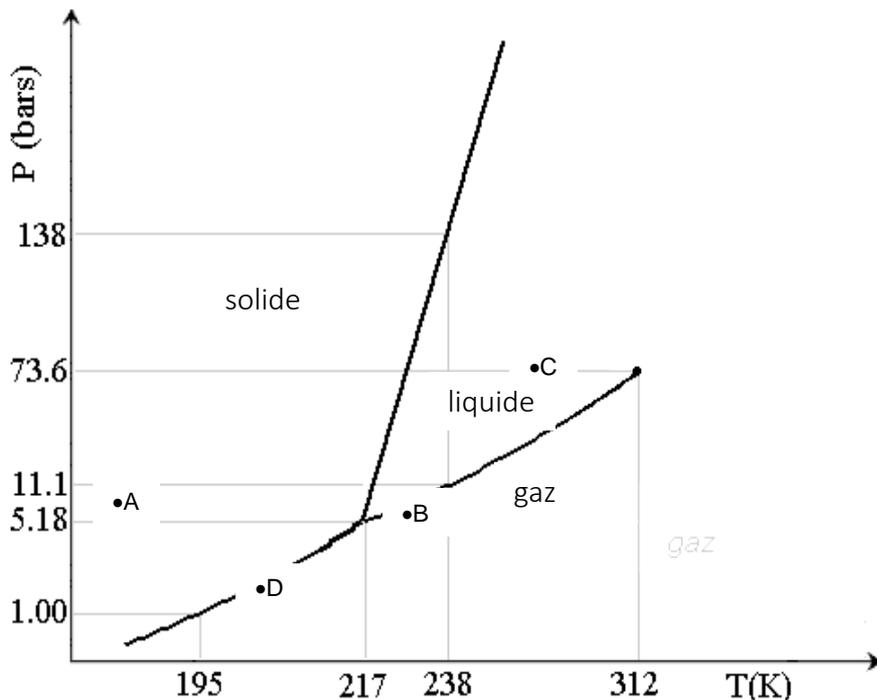
Exercice 2 : On donne le diagramme de phase d'un corps pur suivant:

- Tracez schématiquement le diagramme de phase P(T) correspondant.
- Quel est l'état du corps aux points A, B, C et D?
- Calculez les enthalpies de vaporisation, de sublimation et de fusion. La différence des volumes molaires de la substance due à la fusion est

$$\Delta_{fus} V_m = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

On utilise les équations de Clapeyron :

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m} = \frac{\Delta_{trs} H_m}{T \cdot \Delta_{trs} V_m}$$



Les diagrammes de phase

Exercice 2 : On donne le diagramme de phase d'un corps pur suivant:

- Tracez schématiquement le diagramme de phase P(T) correspondant.
- Quel est l'état du corps aux points A, B, C et D?
- Calculez les enthalpies de **vaporisation**, de sublimation et de fusion. La différence des volumes molaires de la substance due à la fusion est

$$\Delta_{fus} V_m = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

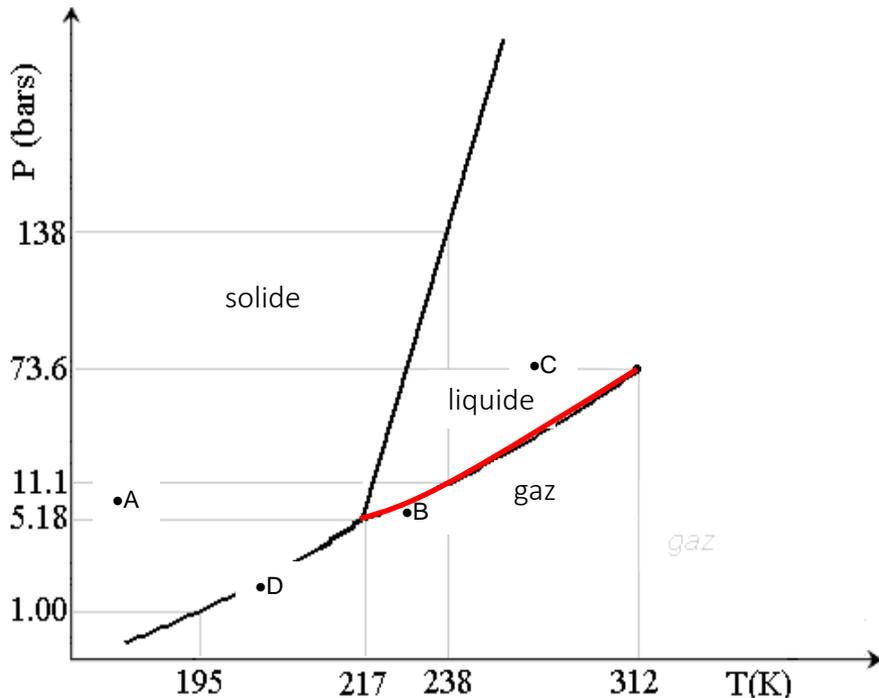
On utilise l'équation de Clapeyron intégrale :
équilibre liquide-vapeur:

$$\ln \left(\frac{p_{e1}}{p_{e0}} \right) = \frac{L_{v,m}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right), \quad L_{v,m} = \Delta H_{v,m}$$

$$\Delta H_{v,m} = \frac{R \ln(p_{e1}/p_{e0})}{\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

On choisit 2 points dans la courbe d'équilibre liquide-vapeur, par exemple ($T_0=217 \text{ K}$; $p_0=5,18 \text{ bar}$) et ($T_1=312 \text{ K}$; $p_1=73,6 \text{ bar}$)

$$\text{Réponse : } \Delta H_{v,m} = 15,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Les diagrammes de phase

Exercice 2 : On donne le diagramme de phase d'un corps pur suivant:

- Tracez schématiquement le diagramme de phase P(T) correspondant.
- Quel est l'état du corps aux points A, B, C et D?
- Calculez les enthalpies de vaporisation, de **sublimation** et de fusion. La différence des volumes molaires de la substance due à la fusion est

$$\Delta_{fus} V_m = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

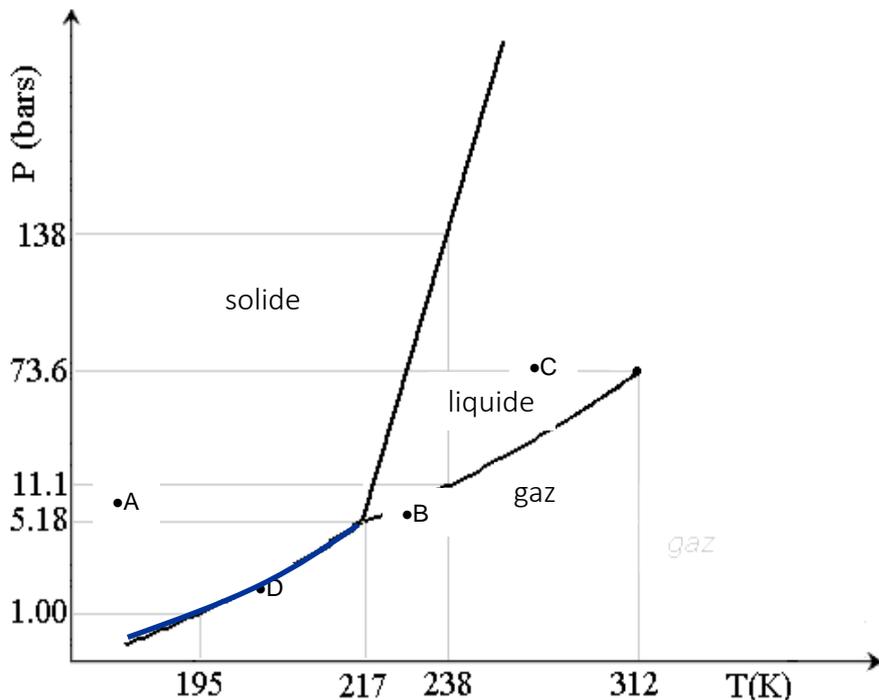
On utilise l'équation de Clapeyron intégrale :
équilibre solide-vapeur:

$$\ln \left(\frac{p_{e1}}{p_{e0}} \right) = \frac{L_{s,m}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right), \quad L_{v,m} = \Delta H_{s,m}$$

$$\Delta H_{s,m} = \frac{R \ln(p_{e1}/p_{e0})}{\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

On choisit 2 points dans la courbe d'équilibre solide-vapeur, par exemple ($T_0=217 \text{ K}$; $p_0=5,18 \text{ bar}$) et ($T_1=195 \text{ K}$; $p_1=1 \text{ bar}$)

$$\text{Réponse : } \Delta H_{s,m} = 26,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Les diagrammes de phase

Exercice 2 : On donne le diagramme de phase d'un corps pur suivant:

- Tracez schématiquement le diagramme de phase P(T) correspondant.
- Quel est l'état du corps aux points A, B, C et D?
- Calculez les enthalpies de vaporisation, de sublimation et de **fusion**. La différence des volumes molaires de la substance due à la fusion est

$$\Delta_{fus} V_m = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

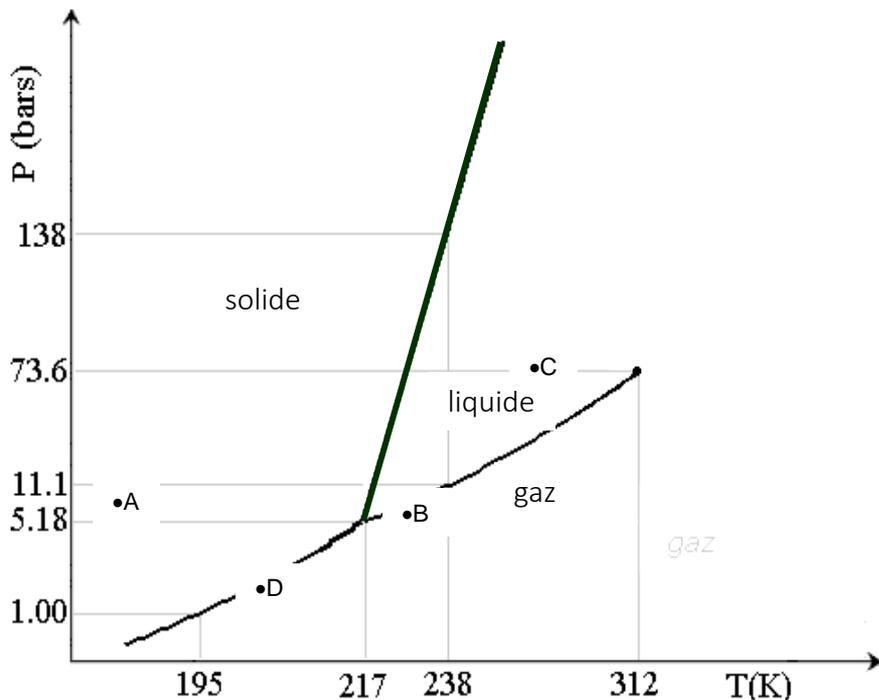
On utilise l'équation de Clapeyron intégrale :
équilibre liquide-vapeur:

$$p_e - p_{e,0} = \frac{\Delta H_f}{(V_l - V_s)} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

$$\Delta H_{f,m} = \frac{(p_{e1} - p_{e0})(V_{l,m} - V_{s,m})}{\ln(T_1/T_0)}$$

On choisit 2 points dans la courbe d'équilibre solide-liquide, par exemple ($T_0=217 \text{ K}$; $p_0=5,18 \text{ bar}$) et ($T_1=238 \text{ K}$; $p_1=138 \text{ bar}$)

$$\text{Réponse : } \Delta H_{f,m} = 10,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Compression isotherme d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau

Exercice 3 - TABLEAU

Un récipient de volume $V_0 = 2,0$ L, contient de l'air sec à la température $T_0 = 303,00$ K et sous la pression de 1,0130 bar. On introduit dans l'enceinte une quantité de vapeur d'eau à la même température jusqu'à que la pression atteigne la valeur de 1,0400 bar. On effectue lors une compression isotherme qui ramène le volume du mélange à $V_1 = 1,0$ L.

- Quelles sont les pressions partielles de l'air et de la vapeur d'eau à la fin de la compression ?
- En déduire la pression finale.
- Quelle est la masse d'eau liquide présente dans le système à la fin ?

On donne la pression de vapeur de l'eau à $T_0 = 303,15$ K : $e_{s0} = 41,32$ hPa et la constante spécifique de la vapeur d'eau $R_v = 561,51$ J.kg⁻¹K⁻¹.

Réponses : a) $p_{d1} = 2016,0$ hPa et $e_1 = 41,32$ hPa; b) $p = 2067,0$ hPa; c) $m_l = 9$ g

Mélanges de gaz parfaits

- La composition d'un mélange gazeux est décrite en termes des fractions massiques ou des fractions molaires des constituants
- On peut définir une masse molaire moyenne du mélange et une constante spécifique (massique) du mélange.
- La **loi de Dalton** stipule que la pression d'un mélange gazeux dans un volume donnée est égale à la somme des pressions que chaque constituant exercerait s'il occupait à lui seul le volume, sa température étant égale à celle du mélange.
- La **pression partielle** d'un constituant du mélange est la pression que ce constituant exercerait s'il était seul à occuper le volume total du système à la température d'équilibre.
- La **loi d'Amagat** stipule que le volume d'un mélange gazeux est égal à la somme des volumes que chaque constituant occuperait s'il se trouvait à la même pression et à la même température que celles du mélange.
- Le volume **partiel** d'un constituant du mélange est le volume qu'il occuperait tout seul à la pression et température d'équilibre du mélange.

Mélanges de gaz parfaits

- Les lois de Dalton et d'Amagat sont exactes pour les gaz parfaits et approximatives pour les gaz réels.
- Pour estimer les variables thermodynamiques extensives d'un mélange gazeux, on additionne les valeurs extensives de chaque constituant.
- L'air atmosphérique est un mélange de gaz constitué d'air sec et de la vapeur d'eau.
- L'air atmosphérique peut être modélisé comme un mélange de gaz parfaits dont la pression est égale à la somme des pressions partielles de l'air sec et de la vapeur.
- L'**humidité spécifique**, q , est définie comme le rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse d'air.
- Le **rapport de mélange**, r , est défini comme le rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse d'air sec.
- L'**humidité relative** U (ou HR%) est le rapport de la quantité d'humidité que l'air contient, à la quantité qu'il devrait contenir pour que la vapeur soit en équilibre avec l'eau liquide à la température de l'air.

Mélanges de gaz parfaits

- Dans l'atmosphère, l'humidité relative varie entre 0% pour l'air sec, à 100% pour l'air saturé. En laboratoire il est possible d'avoir des humidités relatives supérieures à 100 %. La pression de vapeur dans l'air saturé à la température T est $e_s(T)$. Elle ne dépend que de la température.
- La **température virtuelle**, T_v , est la température qui devrait avoir l'air sec, à la même pression que l'air humide pour avoir la même densité que celui-ci.
- Le **point de rosée**, T_D , est défini comme la température à laquelle la condensation commence à se manifester lorsque l'air est refroidit à **pression constante**.

$$T_v \geq T \geq T_D$$

Mélanges de gaz parfaits

Exercice 4

Soit deux chambres parfaitement identiques dont les dimensions sont 3m x 4 m x 2m, séparées par une porte étanche. Dans l'une, la température est de 30°C et l'humidité relative de 40%. Dans l'autre la température est de 20°C et l'humidité relative, de 60%. La pression dans les deux pièces est la même et égale à 1 bar.

1. Quelle des deux chambres contient plus de vapeur d'eau (comparer m_{v1} à m_{v2})?
2. Quelle est la masse d'air humide contenue en chacune des chambres?
3. On ouvre la porte. Un nouvel équilibre est atteint. On suppose que le procédé de mélange est **isobarique et adiabatique** et que les capacités calorifiques de l'air humide sont égales aux capacités calorifiques de l'air sec. Déterminez pour l'état final:
 - a. La température
 - b. L'humidité relative
 - c. Le rapport de mélange
 - d. L'humidité spécifique
 - e. La température du point de rosée
 - f. La température virtuelle
 - g. La masse totale de vapeur d'eau contenue dans les deux chambres.

Réponses : 1. La chambre; 2. $m_1 = 27,40$ kg; $m_2 = 27,40$ kg; 3. a. $T = 24,91^\circ\text{C}$; b. HR = 48%;
 $r = 0,016$; $q = 0,015$; $T_D = 13,4^\circ\text{C}$; $m_v = 540$ g.

Les gaz réels

- L'équation d'état des gaz parfait décrit un gaz dont les molécules sont ponctuelles et non inter-agissantes. Cette équation décrit correctement les gaz monoatomiques et relativement bien les gaz poly-atomiques à basse pression, mais à haute densité, l'écart par rapport à l'expérience devient important.
- Le **facteur de compressibilité** $Z = pV/nRT$ est une mesure de l'écart de comportement entre les gaz réels et les gaz idéaux ou parfaits.
- Les coefficients thermoélastiques d'un fluide réel permettent de trouver l'équation d'état de ce fluide.
- Équations d'état théoriques :
 - Équation du viriel : L'**équation** d'état du **viriel** est une **équation** d'état où les coefficients $B_n(T)$ sont ajustés expérimentalement ; en pratique on se limite à $B_2(T)$ et $B_3(T)$.

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_1(T)}{V_m} + \frac{B_2(T)}{V_m^2} + \frac{B_3(T)}{V_m^3} + \dots$$

Les gaz réels

- Équations d'état théoriques (suite) :
 - Équation de Van der Waals : équation d'état où la pression de cohésion et le covolume sont déterminés expérimentalement
 - **Pression de cohésion, a** : due aux forces attractives s'exerçant entre les molécules constituant le gaz
 - **Covolume, b** : tient compte des forces répulsives responsables de la diminution du volume réellement disponible aux molécules.

The diagram illustrates the Van der Waals equation of state, $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$. It features four labeled boxes: 'Pression idéal' (top left), 'Volume molaire idéal' (top right), 'Pression mesurée' (bottom left), and 'Volume mesuré' (bottom right). Red brackets group the terms in the equation to show their correspondence with the ideal gas terms: $p + \frac{a}{V_m^2}$ is linked to 'Pression idéal', and $(V_m - b)$ is linked to 'Volume molaire idéal'. Blue arrows point from 'Pression mesurée' to the p term and from 'Volume mesuré' to the V_m term, indicating that these are the experimentally measured quantities.

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

Les gaz réels

- L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz de Van der Waals et des gaz réels en général dépendent de la **température** ET du **volume**.
- Il est possible de normaliser ou exprimer l'équation d'état d'un gaz en fonction de ses variables réduites T_r , p_r et V_r .
- Des diagrammes thermodynamiques «universels» permettent la détermination des écarts du comportement des gaz réels par rapport aux gaz parfaits
- Les variations d'enthalpie, d'énergie interne et d'entropie des gaz réels peuvent être calculés avec précision à l'aide des expressions :

$$H_{2m} - H_{1m} = (H_{2m} - H_{1m})_{GP} - RT_c (Z_{h2} - Z_{h1})$$

$$U_{m2} - U_{m1} = (H_{2m} - H_{1m}) - R(Z_2T_2 - Z_1T_1)$$

$$S_{m2} - S_{m1} = (S_{m2} - S_{m1})_{GP} - R(Z_{s2} - Z_{s1})$$

- Le facteur de compressibilité, Z , le facteur d'écart enthalpique, Z_h et le facteur d'écart entropique, Z_s , sont relevés dans leurs diagrammes respectifs.

Les gaz réels

Exercice 5

Le volume massique de l'eau à l'état gazeux à la température de 400 °C est de 0,02 m³kg⁻¹.

1. Déterminez la pression de la vapeur d'eau à l'aide :
 - a. De l'équation des gaz parfait.
 - b. Du diagramme généralisé de compressibilité (figure 1 en annexe).
2. Quels sont les forces intermoléculaires prédominantes dans les conditions données, les forces répulsives ou les forces attractives? Justifiez votre réponse
3. Peut-on condenser cette vapeur par compression isotherme? Justifiez votre réponse.

Propriétés de l'eau : La constante spécifique de la vapeur d'eau $R_v = R/M_{\text{H}_2\text{O}}$, la pression critique et la température critique sont respectivement :

$$R_v = 461,5 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{K}, \quad T_{\text{cr}} = 647,1 \text{ K}, \quad p_{\text{cr}} = 22,06 \text{ MPa}$$

Les gaz réels

Exemple 5

Le volume massique de l'eau à l'état gazeux à la température de 400 °C est de 0,02 m³kg⁻¹.

1. Déterminez la pression de la vapeur d'eau à l'aide :

a) De l'équation des gaz parfaits

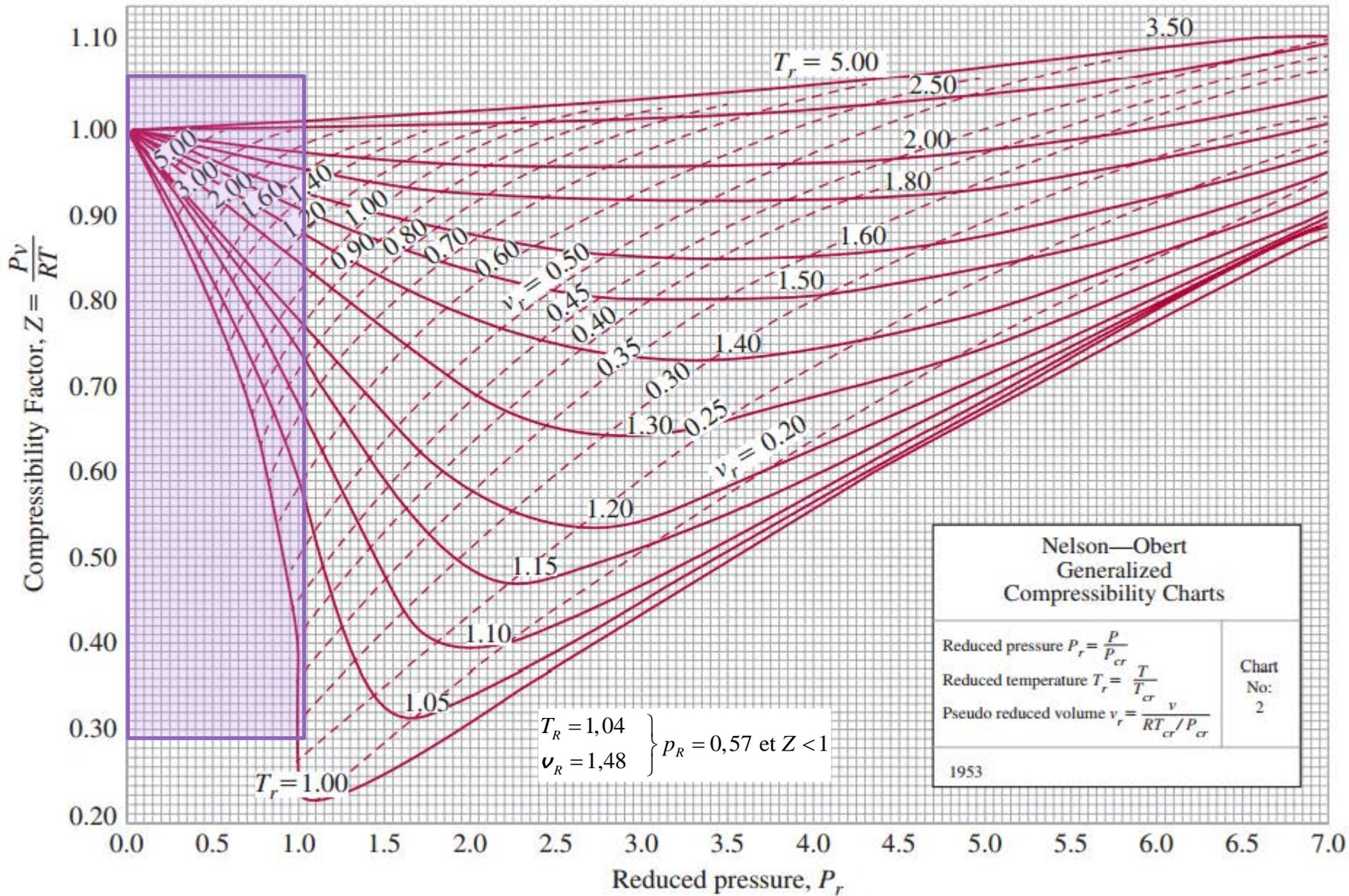
$$P = \frac{R_v T}{\nu} = \frac{(461,5 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})(673 \text{ K})}{0,02 \text{ m}^3/\text{kg}} = \mathbf{15529 \text{ kPa}}$$

b) Du diagramme généralisé de compressibilité

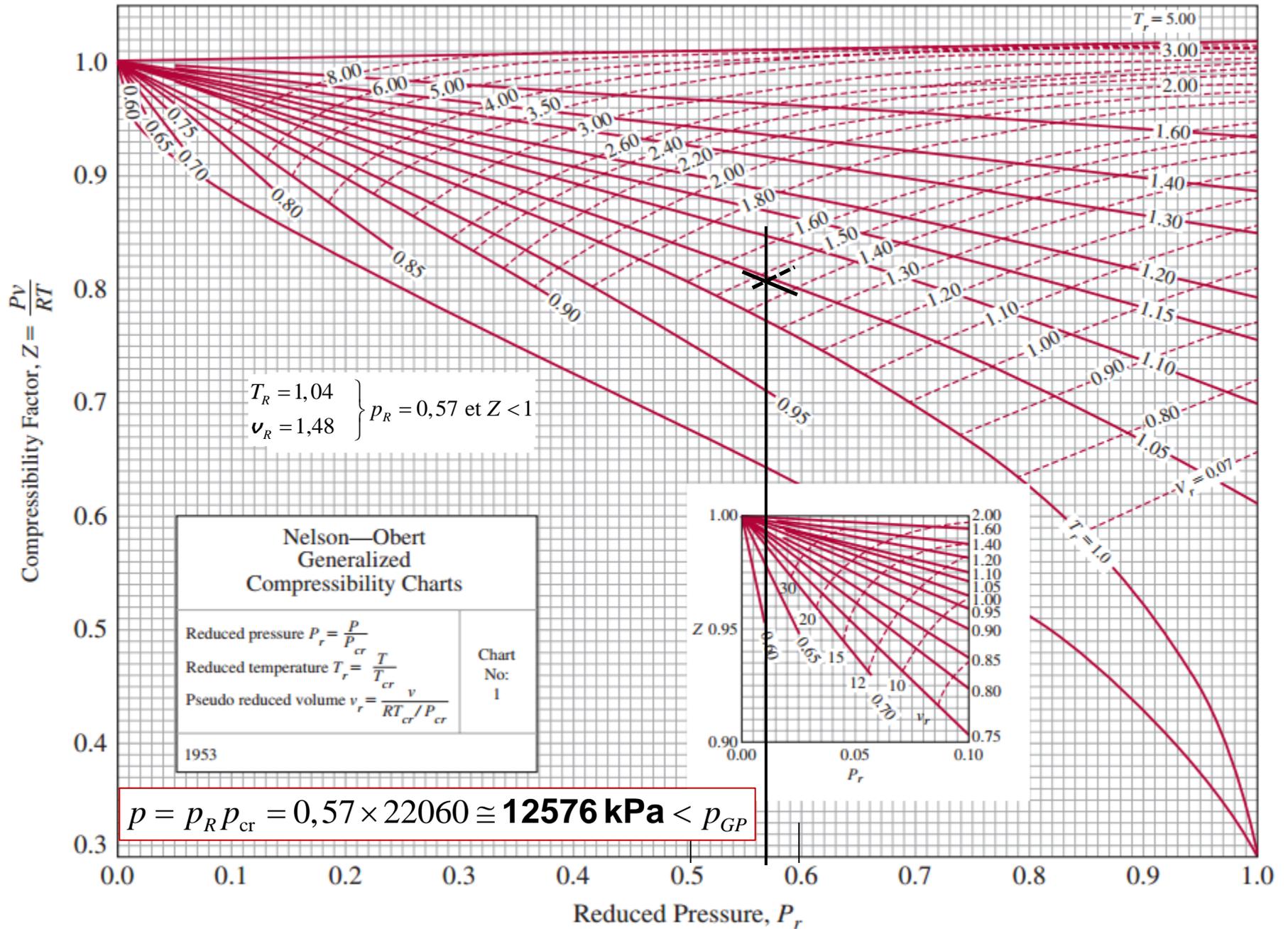
$$T_R = \frac{T}{T_{cr}} = \frac{673 \text{ K}}{647,1 \text{ K}} = 1,04$$

$$\nu_R = \frac{\nu_{\text{actual}}}{RT_{cr} / P_{cr}} = \frac{(0,02 \text{ m}^3/\text{kg})(22060000 \text{ Pa})}{(461,5 \text{ J}/\text{kg} \cdot \text{K})(647,1 \text{ K})} = 1,48$$

(b) $0 < P_r < 7$



(a) $0 < P_r < 1.0$



Les gaz réels

Exercice 5

2) Quels sont les forces d'interaction moléculaires prédominantes ? Justifiez votre réponse.

Puisque la pression réelle est inférieure à celle d'un gaz parfait qui occupe le même volume à la même température, les forces prédominantes sont les forces attractives. On peut arriver à la même conclusion en utilisant le diagramme de compressibilité. $Z < 1$, donc les forces attractives sont prédominantes.

3) Est-il possible de liquéfier la vapeur d'eau par un procédé de compression isotherme ?

Justifiez votre réponse. Non, la température du gaz $T = 400^\circ\text{C} = 673,15\text{ K}$ est supérieure à la température critique de la vapeur d'eau $T_{cr} = 647,1\text{ K}$. L'eau est dans un état supercritique. Il est donc impossible de liquéfier l'eau qui est dans sa phase gazeuse, sans refroidir le gaz.

La thermochimie

- Thermochimie : science qui étudie les échanges énergétiques qui accompagnent les réactions chimiques
- Critères de spontanéité ou d'équilibre
 - V et T constants : $\Delta F \leq 0$ ($F = U - TS$)
 - p et T constants : $\Delta G \leq 0$ ($G = H - TS$)
- Enthalpie et énergie interne de réaction
 - Réaction exothermique : dégagement de chaleur vers l'environnement
 - Réaction endothermique : absorption de chaleur
 - Réaction isochore : $Q_v = \Delta U$
 - Réaction isobare : $Q_p = \Delta H$
 - Loi de Lavoisier et Laplace : par conservation d'énergie (premier principe de la thermodynamique), la chaleur mise en jeu dans une réaction à volume ou pression constante est égale et de signe contraire à celle de la réaction inverse.

La thermochimie

- État standard : état d'une substance pure à la pression de 1 bar
- État standard de référence
 - Solide et liquide pur : la phase la plus stable, à la pression de 1 bar et à la température sous laquelle les mesures ont été faites
 - Gaz : le gaz parfait sous pression de 1 bar.
- Changement d'enthalpie standard : la variation d'enthalpie pendant un processus dans le quel les constituants sont à leur état standard initialement et finalement.
- Enthalpie standard de formation d'un composé : est égale, par définition, au ΔH de la réaction, effectuée à température constante, au cours de laquelle on obtient ce composé dans son état standard à partir de ces éléments dans leur état standard de référence.
- Enthalpie standard de réaction : est définie, pour chaque réaction à une température donnée, comme la chaleur de réaction échangée à pression standard (1 bar).
- On peut généraliser ces définitions à d'autres variables d'état, comme l'énergie interne, l'entropie et l'enthalpie de Gibbs

La thermochimie

- Enthalpie de changement de phase : le changement d'enthalpie qui accompagne les changements d'état physique d'une substance . Ex.: enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, etc.
- Loi de Hess : puisque la chaleur échangée à pression ou à volume constants est une variable d'état (ΔH ou ΔU), elle est indépendante du nombre et de la nature des états intermédiaires entre l'état initial et l'état final.
- Équation thermochimique : une combinaison d'équation chimiques et de leur changement d'enthalpie.
- L'enthalpie varie avec la température, d'où l'importance de savoir à quelle température les enthalpies ont été évaluées.
- Loi de Kirchhoff : $(\partial\Delta H/\partial T)_p = \Delta C_p$. Cette loi donne la variation de l'enthalpie avec la température T à pression p constante.

$$\Delta H = \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

La thermochimie

- Enthalpie de réaction : Applications
 - **Température de flamme** : température de flamme, la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique isobare
 - **Température d'explosion** : température d'explosion, la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique isochore.
- Entropie standard de réaction : est définie, pour chaque réaction à une température donnée, comme la différence d'entropie à pression standard (1 bar) entre les produits (état final) et les réactifs (état initial)
- La variation de l'entropie avec la température dépend de la différence des capacités calorifiques des produits et de réactifs.
- Entropie de changement de phase : le changement d'entropie qui accompagne les changements d'état physique d'une substance qui est égale à l'enthalpie de changement de phase divisée par la température à laquelle le changement de phase se réalise (pendant un changement de phase réversible, cette température dépend rien que de la pression).

Thermochimie

Exercice 6 - Calculez l'entropie de la réaction de formation de la forstérite (Mg_2SiO_4) à $T = 1000K$. Cette température est supérieure au point de fusion du magnésium métallique (Mg), 923 K, et inférieure au point de fusion du silicium (Si), 1687 K.



$$\Delta_r S_{1000}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{923} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{923}^{1000} \frac{\Delta C'_p}{T} dT - 2\Delta_{fus} S_{923, Mg}^0$$

$$\Delta C_p = C_{pm}(Mg_2SiO_4(s)) - 2C_{pm}(Mg(s)) - 2C_{pm}(O_2(g)) - C_{pm}(Si(s))$$

$$\Delta C'_p = C_{pm}(Mg_2SiO_4(s)) - 2C_{pm}(Mg(l)) - 2C_{pm}(O_2(g)) - C_{pm}(Si(s))$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298, Mg_2SiO_4(s)}^0 - 2S_{298, O_2(g)}^0 - S_{298, Si(s)}^0 - 2S_{298, Mg(s)}^0$$

$$\Delta_{fus} H_{923, Mg} = 8477 \text{ J mol}^{-1}$$

Thermochimie

Exercice 6 (suite)

$$\Delta C_p = C_{pm}(Mg_2SiO_4(s)) - 2C_{pm}(Mg(s)) - 2C_{pm}(O_2(g)) - C_{pm}(Si(s))$$

$$\Delta C_p = 31,975 - 25,985 \times 10^{-3}T - 30,952 \times 10^5 T^{-2} + 9,666 \times 10^{-6}T^2 \text{ (Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta C'_p = C_{pm}(Mg_2SiO_4(s)) - 2C_{pm}(Mg(l)) - 2C_{pm}(O_2(g)) - C_{pm}(Si(s))$$

$$\Delta C'_p = -48,173 + 79,227 \times 10^{-3}T - 31,356 \times 10^5 T^{-2} - 15,734 \times 10^{-6}T^2 \text{ (Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_f S_{298, Mg_2SiO_4(s)}^0 = S_{298, Mg_2SiO_4(s)}^0 - 2S_{298, O_2(g)}^0 - S_{298, Si(s)}^0 - 2S_{298, Mg(s)}^0$$

$$\Delta_f S_{298, Mg_2SiO_4(s)}^0 = 94,1 - 2(205,15) - 18,81 - 2(32,67)$$

$$\Delta_f S_{298, Mg_2SiO_4(s)}^0 = -400,35 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{fus} H_{923, Mg}^0 = 8477 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{fus} S_{923, Mg}^0 = \frac{\Delta_{fus} H_{923, Mg}^0}{T_{fus}} = \frac{8477}{923} \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{fus} S_{923, Mg}^0 = 9,18 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Thermochimie

Exercice 6 (suite)

$$\Delta_f S_{1000}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{923} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{923}^{1000} \frac{\Delta C'_p}{T} dT - 2\Delta_{fus} S_{923, Mg}^0$$
$$\Delta_f S_{1000}^0 = -400,35 + 7,99 + 0,80 - 2(9,18)$$
$$\Delta_f S_{1000}^0 = -409,92 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Si on néglige la variation de l'entropie avec la température c'est-à-dire si ΔC_p et $\Delta C'_p$ sont négligeables (petits) et que la variation de l'entropie due à la fusion est aussi négligeable, on obtient :

$$\Delta_r S_{1000}^0 = \Delta_r S_{298}^0$$
$$\Delta_r S_{1000}^0 = -400,35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Erreur commise quand on néglige la variation de l'entropie de formation de la forstérite avec la température : 2,33%

Équilibre

■ Première loi de la thermodynamique

- Selon cette loi la quantité d'énergie présente dans l'Univers est constante.
- Elle permet de dresser un bilan des changements de forme de l'énergie.
- Elle ne fournit aucune indication sur la raison pour laquelle un certain processus a lieu dans une direction donnée.

■ Deuxième loi de la thermodynamique

- Selon cette loi tout processus spontané est accompagné d'une augmentation de l'entropie de l'Univers.
- L'entropie, S , est une fonction thermodynamique qui permet de décrire le nombre d'arrangements (position ou niveaux d'énergie, ou les deux) que peut prendre un système dans un état thermodynamique (macroscopique) donné.

Équilibre

■ Deuxième loi de la thermodynamique (suite)

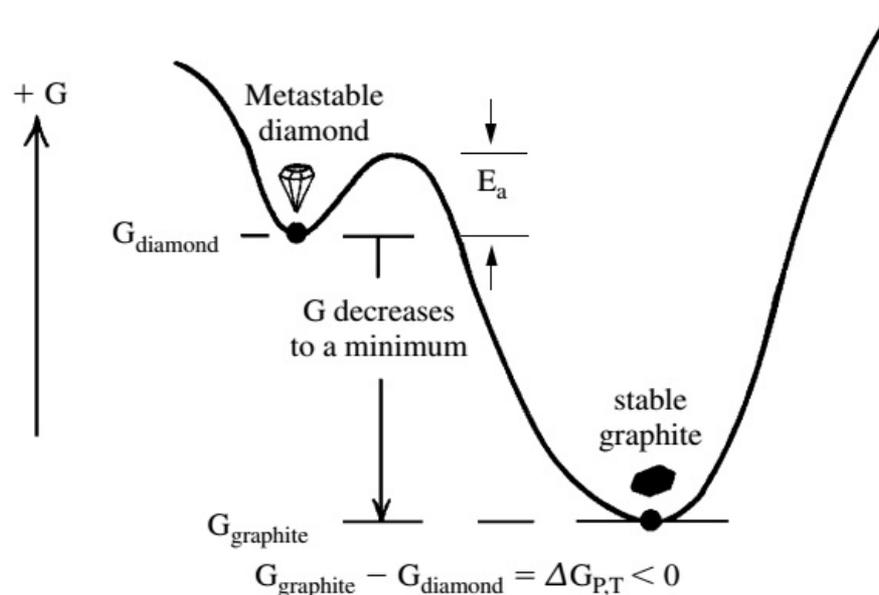
- La nature recherche spontanément les états les plus probables.
- En utilisant l'entropie, la thermodynamique permet de prédire dans quelle direction un processus aura lieu spontanément :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

- Pour un processus spontané ΔS_{univ} doit être positive.
- Pour un processus qui a lieu à une température et pression constantes :
 - ΔS_{sys} dépend surtout de la variation d'entropie de position;
 - Pour une réaction chimique, ΔS_{sys} dépend de la variation du nombre de molécules gazeuses;
 - ΔS_{ext} dépend du transfert de chaleur : $\Delta S_{\text{ext}} = -\Delta H_{\text{sys}}/T$.
 $\Delta S_{\text{ext}} > 0$ pour un processus exothermique.
 - Étant donnée que ΔS_{ext} est inversement proportionnelle à T, exothermicité en tant que force agissante devient plus importante à basse température.

Équilibre

- Deuxième loi de la thermodynamique (suite)
 - La thermodynamique ne permet pas de prédire la vitesse à laquelle un système changera spontanément; les principes de cinétique sont nécessaires pour le faire. D'où la présence d'état métastables : états dont la transformation vers la forme plus stable est lente à cause de la présence de barrières d'énergie (énergie d'activation)



Équilibre

■ Troisième loi de la thermodynamique

- À LA LIMITE DU ZÉRO ABSOLU, TEMPÉRATURE QUI NE SAURAIT ÊTRE ATTEINTE, L'ENTROPIE D'ÉQUILIBRE D'UN SYSTÈME TEND VERS UNE CONSTANTE INDÉPENDANTE DES AUTRES PARAMÈTRES INTENSIFS. Cette constante est nulle si la substance pure se présente sous forme d'un cristal parfait. l'entropie d'un cristal parfait à 0 K est nulle.
- Cette loi permet l'évaluation de l'entropie absolue d'une substance pure

Équilibre

■ Enthalpie libre, G

- L'enthalpie libre de Gibbs est une fonction d'état : $G \equiv H - TS$
- Un processus qui a lieu à pression et température constantes est spontané dans la direction pour laquelle il y a une diminution de l'enthalpie libre, $\Delta G < 0$.
- Pour une réaction chimique, la variation de l'enthalpie libre standard, ΔG^0 , est la variation d'énergie libre pour une réaction à partir des énergies libres standard de formation, $\Delta_f G^0$, des réactifs et des produits :

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{i,T}^0 (\text{produits}) - \sum_j \nu_j \Delta_f G_{j,T}^0 (\text{réactifs})$$

Équilibre

■ Enthalpie libre, G (suite)

- L'enthalpie libre dépend de la température et de la pression :

$$G_{p,T} = \Delta_f G_{T_0}^0 - S_{T_0}^0 (T - 298) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T C_p^0 dT + \int_{p_0}^p V(p,T) dp$$

- À partir de cette relation on établit la dépendance de l'enthalpie libre de réaction et la température et pression :

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_{298}^0 - \Delta_r S_{298}^0 (T - T_0) - T \int_{298}^{T_0} \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT + \int_{298}^{T_0} \Delta_r C_p^0 dT + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp$$

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT - T \left(\Delta_r S^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT \right) + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp$$

Si on néglige la variation de l'enthalpie et de l'entropie avec la température ($\Delta_r C_p$ négligeable) :

$$\Delta_r G_T^p \cong \Delta_r G_{T_0}^0 - \Delta_r S_{T_0}^0 \cdot (T - T_0) + \Delta_r V \cdot (p - p_0)$$

$$\Delta_r G_T^p \cong \Delta_r H_{T_0}^0 - T \Delta_r S_{T_0}^0 + \Delta_r V \cdot (p - p_0)$$

$$\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_{T_0}^0 - T \Delta_r S_{T_0}^0$$

Équilibre

■ Enthalpie libre, G (suite)

- Quand il y a des constituants gazeux dans une réaction, les changements dues aux variations de pression sont essentiellement dues aux changements de volume du système dus à la présence des gaz.

$$\Delta_r G = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q_p \qquad Q_p = \frac{p_G^g p_H^h \cdots}{p_A^a p_B^b \cdots}, p \text{ en bar}$$

- À l'équilibre

$$0 = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K_p \qquad K_p = \frac{p_G^g p_H^h \cdots}{p_A^a p_B^b \cdots} \Big|_{\text{Équilibre}}$$

- Quand $\Delta G^0 = 0$ $K_p = 1$
- Quand $\Delta G^0 < 0$ $K_p > 1$
- Quand $\Delta G^0 > 0$ $K_p < 1$

Équilibre

- Constante d'équilibre K_p en fonction de l'enthalpie libre de la réaction

- $$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}$$

- Loi qualitative de Van't Hoff (à pression constante)
 - Une élévation de température produit une évolution spontanée du système, dans le sens de la réaction, qui, à $p = \text{constante}$, est endothermique
- Loi quantitative de Von't Hoff (cas où les enthalpie et entropie de la réaction ne dépendent pas de la température)

- $$\ln \left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = -\frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Voir les exemples dans le cours 06-ConditionsEquilibre.pdf

Pensez y!

« Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you any more.»

Akira

<http://xhackerz.wordpress.com/2008/05/22/final-exam-6th-paper-last-paper-me-thermodynamics-i/>



L'examen de 2016 est disponible
(solutions incluses)

- Je suis disponible par courriel pour répondre à toutes vos questions.
Courriel : monteiro.eva_rosa@uqam.ca
- Je serai à l'UQÀM lundi le 10 décembre de 9h à 18h. Bureau : PK-7220

bon courage



pour les examens