

Devoir maison 1 - à rendre le jeudi 3 octobre 2013 :

Potentiel chimique Diagrammes binaires

1 - MELANGE BINAIRE $O_2 - N_2$ (CCP 2008)

① $\langle O=O \rangle$ et $\langle N \equiv N \rangle$: 2 molécules apolaires

⇓
exclusivement l'interaction
de LONDON.

② Mélange idéal : $\mu_i(T, P, x_{i\phi}) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_{i\phi})$

③ μ_i^* représente le potentiel chimique du corps pur i dans l'état physique ϕ à T et P .

④ a) $\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_{T, n_j} = V_{mi}^*$ (volume molaire)

b) $V_{mi}^* = \frac{RT}{P}$ (relat° GP) \rightarrow à une température T donnée,

$$d\mu_i^* = \frac{RT}{P} dP \Rightarrow \mu_{ig}^*(T, P) = \mu_{ig}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (*)$$

c) $V_{m2}^* \approx$ cte pour un liquide (supposé incompressible donc)

$$d\mu_i^* = V_{mi}^* dP \text{ à une température } T \text{ donnée}$$

$$\mu_{i2}^*(T, P) = \mu_{i2}^0(T) + V_{mi2}^* \int_{P^0}^P dP = \mu_{i2}^0(T) + V_{mi2}^*(P - P^0)$$

En reportant le terme correctif de mélange par rapport au cas du composé pur :

$$\begin{aligned} \mu_{ig}(T, P, x_{ig}) &= \mu_{ig}^*(T, P) + RT \ln(x_{ig}) \\ &= \mu_{ig}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) + RT \ln(x_{ig}) \end{aligned}$$

$$\mu_{ig}(T, P, x_{ig}) = \mu_{ig}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) \text{ avec } P_i = x_{ig} P$$

Et pour le liquide,

$$\mu_{il}(T, P, x_{il}) = \mu_{il}^*(T, P) + RT \ln(x_{il})$$

$$\mu_{il}(T, P, x_{il}) = \mu_{il}^0(T) + V_{mil}^*(P - P^0) + RT \ln(x_{il})$$

⚠ Un moment dipolaire $\neq 0$ nécessite la réalisation de 2 conditions :

- * existence de liaisons polarisées (électronég \neq)
- * et et somme vectorielle des moments de liaisons non nulle (⚠ somme de l'espace, sur une représentation 3D).

⚠ μ_i^* n'est pas le potentiel standard, mais celui du corps pur à T, P .

Expl: $\mu_{ig}^* = \mu_{ig}^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$

$$\mu_{il}^* = \mu_{il}^0 + V_{mil}^*(P - P^0)$$

⚠ Regardez la démarche :
D'abord, établir les expressions pour le corps pur, puis ajout du terme correctif de mélange idéal.

$$(5) (a) G_e(T, P, n_1^e, n_2^e) \Rightarrow dG_e = \left(\frac{\partial G_e}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G_e}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial G_e}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i$$

$$\Rightarrow \begin{cases} dG_e = -S_e dT + V_e dP + \mu_{1e} dn_{1e} + \mu_{2e} dn_{2e} \\ dG_g = -S_g dT + V_g dP + \mu_{1g} dn_{1g} + \mu_{2g} dn_{2g} \end{cases}$$

(b) Dans le cas d'un système fermé $\begin{cases} dn_{1g} = -dn_{1e} \\ dn_{2g} = -dn_{2e} \end{cases}$

(c) à T, P cte: $\begin{cases} dG_e = \mu_{1e} dn_{1e} + \mu_{2e} dn_{2e} \\ dG_g = \mu_{1g} (-dn_{1e}) + \mu_{2g} (-dn_{2e}) \end{cases}$

G est le potentiel thermodynamique adapté à T, P cte.

$\Rightarrow dG = 0$ à l'équilibre du système (G minimum)

$\Rightarrow dG_g + dG_e = 0$ (car $G = G_e + G_g$ par extensivité de G)

$$\Rightarrow \mu_{1e} dn_{1e} + \mu_{2e} dn_{2e} - \mu_{1g} dn_{1e} - \mu_{2g} dn_{2e} = 0$$

$$\Rightarrow dn_{1e} (\mu_{1e} - \mu_{1g}) + dn_{2e} (\mu_{2e} - \mu_{2g}) = 0$$

Cette expression devant être vraie quelles que soient les valeurs de dn_{1e} et dn_{2e} , il vient que:

$$\boxed{\text{Equilibre} \Leftrightarrow \begin{cases} \mu_{1e} = \mu_{1g} \\ \mu_{2e} = \mu_{2g} \end{cases}}$$

(6) Démonstration de la loi de Raoult

Exp par le constituant 1:

$$\mu_{1e} = \mu_{1g} \quad (\text{liquide en mélange et gaz en mélange})$$

$$(a) \underbrace{\mu_{1e} + V_{m1}^* (P - P^0)}_{\text{négligeable}} + RT \ln(x_f) = \mu_{1g}^0 + RT \ln\left(\frac{P_1}{P^0}\right)$$

or, quand le liquide est pur (1) pur, alors la pression partielle d'équilibre est $P_{sat,1}$ (pression de vapeur saturante)

$$(b) \text{ si } x_f = 1, \text{ on obtient: } \mu_{1e}^0 + 0 = \mu_{1g}^0 + RT \ln\left(\frac{P_{sat,1}}{P^0}\right)$$

$$(a)-(b) \text{ aboutit à } RT \ln(x_f) = RT \ln\left(\frac{P_1}{P^0}\right) - RT \ln\left(\frac{P_{sat,1}}{P^0}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{P_1 = x_f P_{sat,1}} \quad \left(P_{sat,1} = P^0 \exp\left(\frac{\mu_{1e}^0 - \mu_{1g}^0}{RT}\right) \right)$$

Système fermé: donc la quantité totale n_2 est constante ($n_2 = n_{1g} + n_{2g}$)
 $\Rightarrow dn_2 = 0 = dn_{1g} + dn_{2g}$

Equilibre d'un constituant sous 2 phases: égalité des potentiels chimiques à savoir démontrer. Ce résultat démontré par corps pur se retrouve ici.

Equilibre du système à T, P cte $\Leftrightarrow G$ minimum
 + dérivée: $\frac{dG}{d...} = 0 \Rightarrow dG = 0$

$x_f = 1 \Rightarrow (1)$ est pur en phase liquide

Δ ne pas remplacer P^0 par 1 au risque de perdre l'homogénéité de la formule.

⑦ a) Courbe d'ébullition:

$$P = P_1 + P_2 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Raoult}}}{x_1^l} P_{\text{sat}1} + x_2^l P_{\text{sat}2} \quad \left. \vphantom{P = P_1 + P_2} \right\} x_1^l + x_2^l = 1$$

$$\boxed{P = x_1^l (P_{\text{sat}1} - P_{\text{sat}2}) + P_{\text{sat}2}}$$

⑧ Courbe de rosée:

Il faut exprimer x_1^l en fonction de x_1^g .

Phase liquide idéale: $P_1 = x_1^l P_{\text{sat}1}$ (Raoult)

Phase vapeur idéale: $P_1 = x_1^g P$ (Dalton)

$$x_1^l = x_1^g \frac{P}{P_{\text{sat}1}}$$

→ en réinjectant dans l'expression établie en ⑦ a):

$$\boxed{P = \frac{P_{\text{sat}1} \cdot P_{\text{sat}2}}{P_{\text{sat}1} - x_1^g (P_{\text{sat}1} - P_{\text{sat}2})}}$$

⑧

x_1^g	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$P_{\text{rosée}}$	1,00	1,17	1,40	1,75	2,33	3,50

(bar)

⑨ L'air commence à devenir liquide à 2,3 bar ($x_1 = 0,80$) sous 90K. (courbe de rosée)
(voir diagramme) 1^{ère} goutte contient 53% de N_2 ($x_1^g = 0,53$)

⑩ la fin de la liquéfaction se lit sur la même verticale, au niveau de la courbe d'ébullition.
 $P_{\text{finale}} = 3,0$ bar et dernière goutte contient 93% de N_2 ($x_1^v = 0,93$)

⑪ a) L'équation de Clapeyron devient, si $V_{\text{mig}}^* \gg V_{\text{mie}}^*$,

$$\Delta_{\text{vap}} H_i^0 = T V_{\text{mig}}^* \frac{dP_{\text{si}}}{dT} \quad \text{or} \quad V_{\text{mig}}^* = \frac{RT}{P_{\text{si}}} \quad (\text{loi of})$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H_i^0 = \frac{RT^2}{P_{\text{si}}} \frac{dP_{\text{si}}}{dT} \Rightarrow \frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^0}{R} \frac{dT}{T^2} = \frac{dP_{\text{si}}}{P_{\text{si}}} = dh(P_{\text{si}})$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d \ln(P_{\text{si}})}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^0}{RT^2}} \rightarrow \ln \left(\frac{P_{\text{si}}(T_1)}{P_{\text{si}}(T_2)} \right) = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

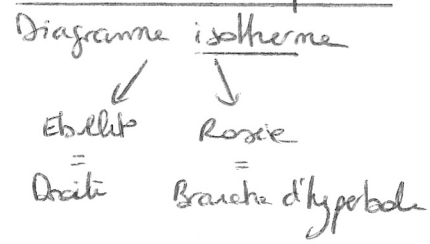
⑫ à 90K, $P_{\text{si}} = 3,5$ bar
à 77K, $P_{\text{si}} = 1,0$ bar (P^0) $\Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H_{N_2}^0 = R \ln \left(\frac{P_{\text{si}}(T_1)}{P_{\text{si}}(T_2)} \right) \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$

AN: $\Delta_{\text{vap}} H_{N_2}^0 = 5,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

△ $x_1^l + x_2^l = 1$ car les 2 fractions molaires sont relatives à la même phase.

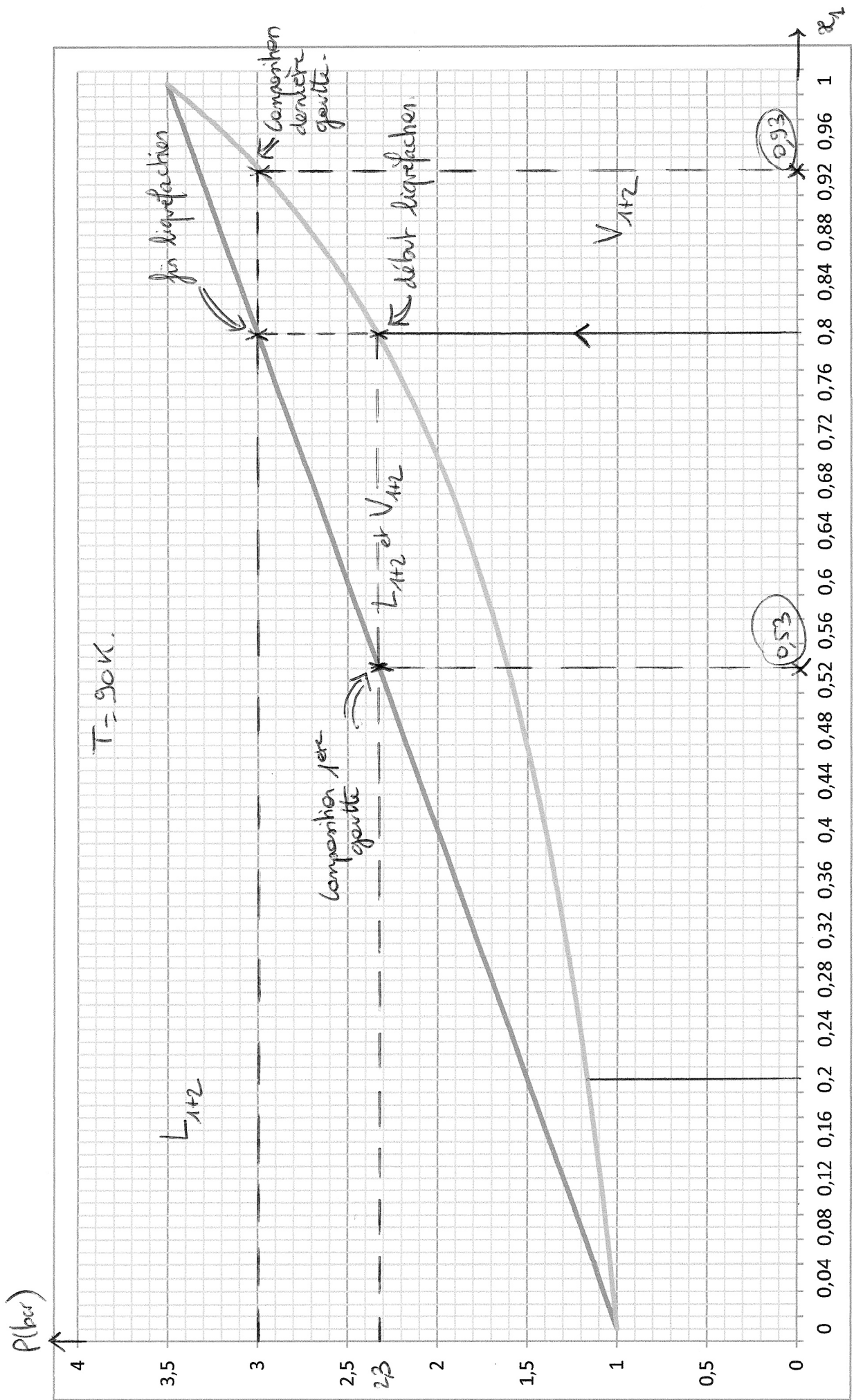
mais $x_1^l + x_2^g \neq 1$
 $x_1^l + x_1^g \neq 1$.

Ideal des les 2 phases:



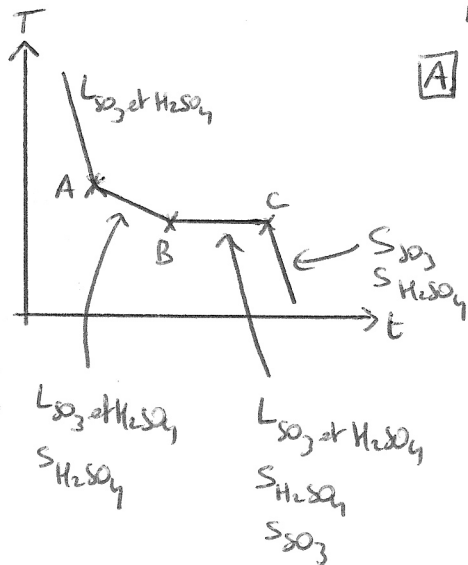
1 mole de O_2 (gaz) occupe 1 volume environ 10^3 plus important qu'une mole de O_2 (liquide).
 $\Rightarrow V_{\text{mie}}^* \ll V_{\text{mig}}^*$.
(Valable & constant tant qu'on est loin de point critique où se convergent les propriétés de ces 2 phases)

$\Delta_{\text{vap}} H^0$ supposé de être 77 et 90K pour intégrer. (3)



BINAIRE SOLIDE - LIQUIDE $SO_3 - H_2SO_4$

① Rupture de pente \Leftrightarrow début ou fin d'un changement d'état (liquide \rightarrow solide : solidification).



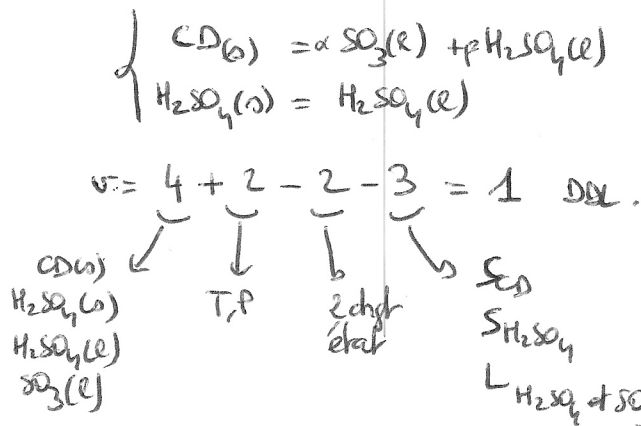
A) début de la solidification de H_2SO_4 : phénomène exothermique qui libère de la chaleur et ralentit donc le refroidissement.

B) En supplément de la solidification de H_2SO_4 qui se poursuit, commence celle de SO_3 : 2 solidifications exothermiques \rightarrow ralentissement + imp. du refroidissement.

C) Arrêt simultané des 2 changements d'état : il n'y a plus de refroidissement : perte charge. ralentissement du

- ②
- a) ce sont des eutectiques.
 - b) Propriété d'un mélange eutectique : changement d'état à température constante sous P fixée.
 - c) Pendant le palier, 2 constituants changent d'état simultanément :

en $w_{SO_3} = 0,19$, les 2 changements d'état sont :

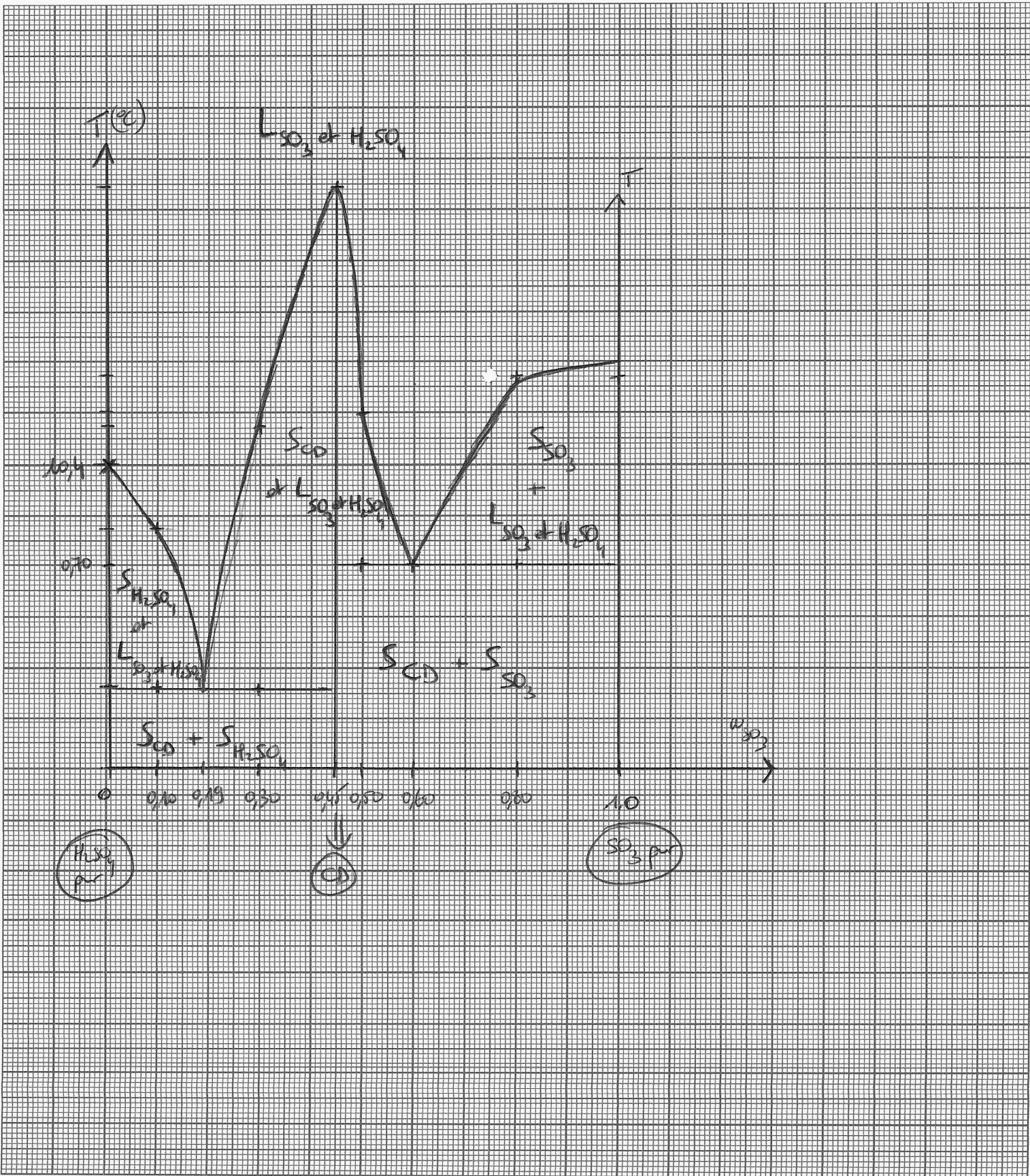


Comme P est fixée, il reste 0 DDL pour la température : elle reste constante au cours du changement d'état du mélange eutectique

Δ Il faut apporter de la chaleur par faire fondre 1 solide
 Sol $\xrightarrow{\text{fusion}}$ Liq : endotherm
 Liq $\xrightarrow{\text{solid}}$ Sol : exotherm

le mélange eutectique et ici le seul mélange par lequel les 2 chgt d'états sont synchrones (même début, même fin).

α et β sont des nombres stoechiométriques pas oux déterminés à ce stade.



③ Pendant le changement d'état du composé défini, il

y a 2 phases: S_{CD} et $L_{SO_3 \text{ et } H_2SO_4}$
 1 équilibre: $CD(s) = \alpha SO_3(l) + \beta H_2SO_4(l)$.
 3 constituants: $CD(s)$, $SO_3(l)$ et $H_2SO_4(l)$.

⇒ Règle de Gibbs:

$$\nu = N + 2 - R - \varphi = 3 + 2 - 1 - 2 = 2.$$

P fixée ⇒ il reste 1 DDL.

En revanche, la composition de la phase liquide est fixée: la fraction molaire en phase liquide de SO_3 est donc fixée à 1 valeur, car la phase liquide obtenue est le reflet des proportions des 2 constituants dans la phase solide.

⇒ $x_{SO_3}^l$ fixé (paramètre intensif)

⇒ il reste 0 DDL par T qui est donc constante au cours du chgt d'état isobare

Expl: Si le composé défini a pour formule $AB(s)$, sa fusion s'écrit $AB(s) = A(l) + B(l)$
 ⇒ $x_{A(l)} = \frac{1}{2}$.

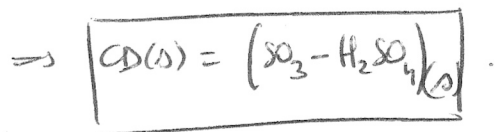
Pour des mélanges quelconques, la composition du liquide n'est pas forcément le reflet du mélange solide. La compo de cette phase n'est alors pas fixée.

$$④ \quad x_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_3} + n_{H_2SO_4}} = \frac{m_{SO_3}/\pi_{SO_3}}{\frac{m_{SO_3}}{\pi_{SO_3}} + \frac{m_{H_2SO_4}}{\pi_{H_2SO_4}}} = \frac{m_{SO_3} \pi_{H_2SO_4}}{m_{SO_3} \pi_{H_2SO_4} + m_{H_2SO_4} \pi_{SO_3}}$$

comme $m_{SO_3} = w_{SO_3} \cdot (m_{SO_3} + m_{H_2SO_4})$
 et $w_{SO_3} + w_{H_2SO_4} = 1$

$$\Rightarrow x_{SO_3} = \frac{w_{SO_3} \cdot \pi_{H_2SO_4}}{w_{SO_3} (\pi_{H_2SO_4} - \pi_{SO_3}) + \pi_{SO_3}}$$

$$\left. \begin{array}{l} w_{SO_3} = 0,45 \\ \pi_{SO_3} = 80,1 \text{ g.mol}^{-1} \\ \pi_{H_2SO_4} = 98,1 \text{ g.mol}^{-1} \end{array} \right\} x_{SO_3} = 0,50 \Rightarrow \text{autant de molécules de } SO_3 \text{ que de } H_2SO_4$$



sa fusion s'écrit donc: $(SO_3 - H_2SO_4)_s = SO_3(l) + H_2SO_4(l)$

△ la formule chimique du composé défini nécessite la connaissance du % molaire (et non massique) car 1 formule rend compte du nombre d'atomes de chaque type (et non de leur poids)

$\alpha = \beta = 1$ ici.