

## Thermochimie chapitre 2 : Potentiel thermodynamique

| PROGRAMME DE 1ère ANNEE                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 3. L'énergie : conversions et transferts                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |
| Notions et contenus                                                                                                                                                                                                                                                         | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CdE                                 |
| 3.1. Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |
| Corps pur diphasé en équilibre.<br>Diagramme de phases (P,T).<br>Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P,v), titre en vapeur.                                                                                                                         | Analyser un diagramme de phase expérimental (P,T).<br>Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.<br>Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v).<br>Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v).<br><br><b>Mettre en œuvre un protocole expérimental d'étude des relations entre paramètres d'état d'un fluide à l'équilibre (corps pur monophasé ou sous deux phases).</b> | CdE 2 : 13.1 à 13.5                 |
| Équilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte. Humidité relative.                                                                                                                                                                                   | Utiliser la notion de pression partielle pour étudier les conditions de l'équilibre liquide-vapeur en présence d'une atmosphère inerte.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | CdE1 : 18.14 ; 18.15 ; 23.8 à 23.13 |
| Expérience de sublimation du diiode : <a href="https://www.youtube.com/watch?v=dZ2g9p1DMFU">https://www.youtube.com/watch?v=dZ2g9p1DMFU</a><br>Opalescence critique : <a href="https://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdc2E">https://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdc2E</a> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |

## 2. PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

### 2.2 Transfert thermique par conduction

| 2.2.1. Formulation infinitésimale des principes de la thermodynamique                                                                             |                                                                                                                                                                                               | CdE                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Premier principe<br>Deuxième principe : $dS = \delta S_e + \delta S_c$ avec<br>$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_0}$ pour une évolution monotherme. | Énoncer et exploiter les principes de la thermodynamique pour une transformation élémentaire.<br><br>Utiliser avec rigueur les notations $d$ et $\delta$ en leur attachant une signification. | CdE 1 : 20.4 ; 20.5 ; |

## 7. Transformations de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques

| 7.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Enthalpie libre                                                                                                                                                               | Justifier que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.<br>Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                      |
| Identités thermodynamiques.<br>Potentiel chimique.                                                                                                                            | Citer les expressions des différentielles de U, H, G. Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | CdE 1 : 20.3 ; 20.8  |
| Potentiel chimique du corps pur.<br>Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.<br>Paramètres intensifs<br><br>Évolution d'un système sous plusieurs phases. | Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.<br>Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P,T).<br><br>Identifier un jeu de paramètres intensifs indépendants permettant la description d'un système physico-chimique en équilibre.<br><br>Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases. |                      |
| Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange ;<br>enthalpie libre d'un système chimique. Activité                                                                      | Donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.<br>Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | CdE1 : 18.15 ; 23.14 |

## 2. Diagrammes (P,T) :

| domaine                                                    | modélisation                                   | commentaires                                                                                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| au voisinage d'une température $t_0$ °C                    | $P_s = A + B(t - t_0) + C(t - t_0)^2$          | bonne précision dans un domaine de 10 °C autour de $t_0$                                                                                                                                                                                  |
| $t$ °C entre 95 °C et 105 °C                               | $P_s = 760 + 27,13(t - 100) + 0,40(t - 100)^2$ | cette formule donnant $P_s$ en mm Hg permet d'atteindre la précision du millièm                                                                                                                                                           |
| $t$ °C entre 100 °C et 200 °C                              | $P_s = \left(\frac{t}{100}\right)^4$           | formule de DUPERRAY<br>cette formule donnant $P_s$ en bar est précise à 2 % près                                                                                                                                                          |
| $t$ °C entre 0 °C et 150 °C                                | $\log P_s = A - \frac{B}{T}$                   | formule de RANKINE ou de CALLENDAR, en prenant :<br>$P_s = 101\,400$ Pa ; ( $P_s = 760$ mm Hg) ; $T = 373,15$ K<br>$P_s = 13\,340$ Pa ; ( $P_s = 100$ mm Hg) ; $T = 325,05$ K<br>cette formule est correcte avec une précision à 1 % près |
| $t$ °C entre 0 °C et 200 °C<br>$T(K)$ entre 270 K et 470 K | $\log P_s = A - \frac{B}{T} - C \ln T$         | formule de DUPRÉ<br>cette formule est correcte avec une excellente précision sur un large domaine de température                                                                                                                          |

|             | He  | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | NH <sub>3</sub> |
|-------------|-----|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $T_c$ (K)   | 5,2 | 33,2           | 126,2          | 155            | 304,2           | 647              | 405,4           |
| $p_c$ (bar) | 2,3 | 13             | 34             | 51             | 74              | 221              | 113             |

$P_s(T)$  pour l'eau

Coordonnées du point critique

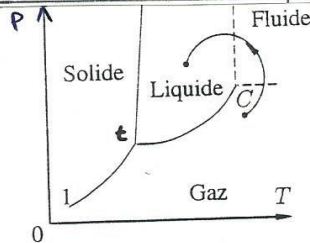
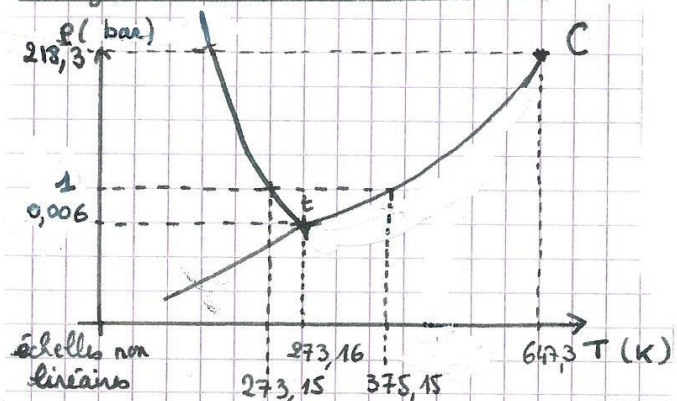


Diagramme (p,T) - courbes de saturation d'un corps pur ne présentent qu'une seule variété allotropique à l'état solide.

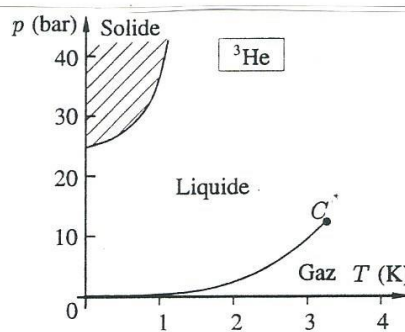
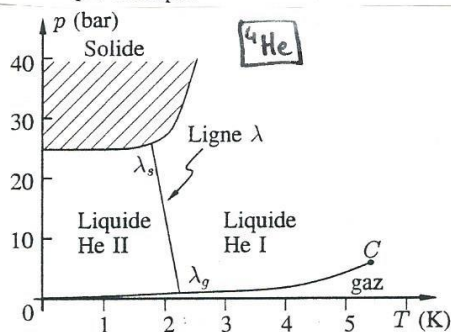
Diagramme (P,T) de l'eau



Coordonnées du point triple

|             | eau    | ammoniac | dioxyde de carbone | oxygène | azote  |
|-------------|--------|----------|--------------------|---------|--------|
| $T_Y$ (K)   | 273,16 | 195,4    | 216,58             | 54,4    | 63,146 |
| $p_Y$ (kPa) | 0,613  | 6,08     | 517,3              | 0,146   | 12,5   |

Remarque : Lorsqu'un corps présente plusieurs variétés allotropiques, on observe plusieurs points triples qui correspondent chacun à l'équilibre entre deux phases solides et une phase liquide par exemple.



Cas singulier de l'hélium 4 : 2 phases liquides

$$T_{\lambda s} = 1,74 \text{ K} \quad p_{\lambda s} = 29,1 \text{ bar}$$

$$T_{\lambda g} = 2,19 \text{ K} \quad p_{\lambda g} = 0,05 \text{ bar}$$

He II = superfluide, brutale chute de la viscosité lors de la transition de phase He I  $\rightarrow$  He II,

<sup>3</sup>He : pas de point triple.

augmentation brutale de la conductivité thermique