

## Thermochimie chapitre 2 : Potentiel thermodynamique

### 2. PHÉNOMENES DE TRANSPORT

#### 2.2 Transfert thermique par conduction

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

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

<b>7.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques</b>	
Enthalpie libre	Justifier que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
Identités thermodynamiques. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de U, H, G. Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
Potentiel chimique du corps pur.  Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.  Paramètres intensifs  Évolution d'un système sous plusieurs phases.	Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire. 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). Identifier un jeu de paramètres intensifs indépendants permettant la description d'un système physico-chimique en équilibre. 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 ; enthalpie libre d'un système chimique. Activité	Donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques.

Expérience de sublimation du diiode : <https://www.youtube.com/watch?v=dZ2g9p1DMFU>

Opalescence critique : <https://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdC2E>

## 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 millième
$t$ °C entre 100 °C et 200 °C	$P_s = \left(\frac{t}{100}\right)^4$	formule de DUPERRAY 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 : $P_s = 101\,400$ Pa ; ( $P_s = 760$ mm Hg) ; $T = 373,15$ K $P_s = 13\,340$ Pa ; ( $P_s = 100$ mm Hg) ; $T = 325,05$ K cette formule est correcte avec une précision à 1 % près
$t$ °C entre 0 °C et 200 °C $T$ (K) entre 270 K et 470 K	$\log P_s = A - \frac{B}{T} - C \ln T$	formule de DUPRÉ 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

Coordonnées du point critique

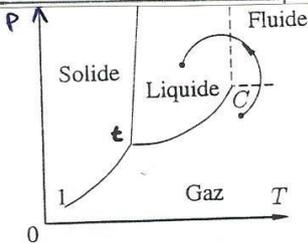
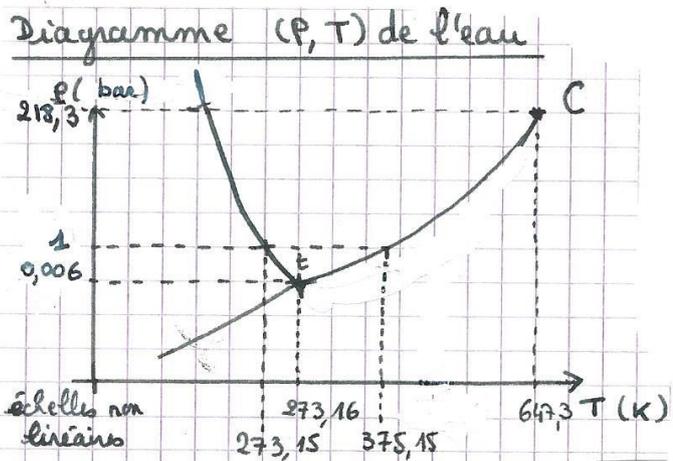


Diagramme (p, T) - courbes de saturation d'un corps pur ne présentent qu'une seule variété allotropique à l'état solide

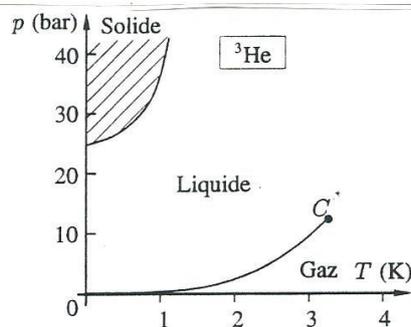
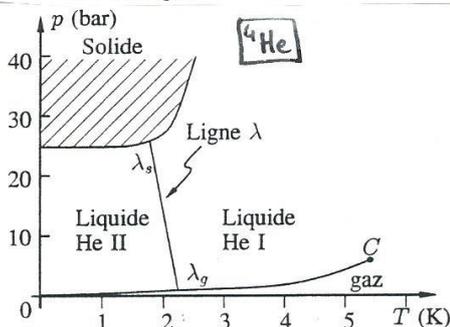
$P_s(T)$  pour l'eau



Coordonnées du point triple

	eau	ammoniac	dioxyde de carbone	oxygène	azote
$T_T$ (K)	273,16	195,4	216,58	54,4	63,146
$p_T$ (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

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

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

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