

Thermodynamique

Applications aux systèmes physicochimiques

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



ÉDITEUR DE SAVOIRS

Jean-Noël Foussard
Edmond Julien
Stéphane Mathé
Hubert Debellefontaine

Thermodynamique

Applications aux systèmes physicochimiques

DUNOD

Illustration de couverture : © Sakkmasterke – Fotolia.com

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	--



DANGER
**LE PHOTOCOPIAGE
TUE LE LIVRE**

© Dunod, 2015

5 rue Laromiguière, 75005 Paris
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-072132-0

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

AVANT-PROPOS

L'étude de la thermodynamique est généralement considérée, à tort, comme difficile. De ce fait, elle est trop souvent abordée avec un manque de confiance totalement injustifié qui peut être générateur d'échec et qui entretient cette réputation infondée de complexité de la discipline.

Dans les disciplines comme les mathématiques, la physique ou la mécanique, les sujets qu'abordent les étudiants de l'enseignement supérieur scientifique et les raisonnements qu'ils utilisent sont généralement dans la continuité de ceux abordés au lycée. Il en va tout autrement de la thermodynamique qui apparaît comme une discipline totalement nouvelle et particulière, car appuyée sur un nombre très restreint de principes dont découlent, en toute logique, les différentes lois. D'autre part, la thermodynamique est présente partout : elle aide à comprendre la vie et le monde qui nous entoure et elle est à la base de très nombreuses industries. La nouveauté et l'universalité du sujet génèrent cette réputation infondée de complexité.

Cet ouvrage a pour objectif principal de fournir les bases fondamentales de thermodynamique que devra maîtriser tout scientifique et tout ingénieur appelé à comprendre, concevoir, améliorer ou mettre en œuvre un procédé de transformation physicochimique ou biologique de la matière ou de l'énergie. Les notions de bases nécessaires pour aborder cet ouvrage sont exposées dans le livre *Les bases de la thermodynamique*, rédigé par les mêmes auteurs et essentiellement consacré à l'étude des systèmes physiques, des corps purs et des machines thermiques. Dans ce nouvel ouvrage, la thermodynamique est appliquée à l'étude des systèmes multiconstituants et multiphasiques.

L'expérience que nous avons de l'enseignement nous a appris que les étudiants restent souvent passifs face à un exposé trop magistral. Nous avons essayé d'éviter, dans la mesure du possible, cet écueil en adoptant un exposé pratique des différentes notions et des conséquences qui en découlent. Des exemples, en cours de chapitre, illustrent les concepts abordés afin de montrer que la thermodynamique n'est pas seulement théorique, mais qu'elle permet d'expliquer de nombreuses situations concrètes. Les notions les plus importantes sont encadrées pour les mettre en évidence. Des exercices d'application directe des notions étudiées sont proposés dans le but d'apporter au lecteur des compléments d'information et d'attirer son attention sur les points les plus importants.

REMERCIEMENTS

Cet ouvrage s'inspire directement de l'enseignement de thermodynamique donné aux élèves-ingénieurs de 2^e et de 3^e année de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse et qui s'orientent vers les domaines de l'ingénierie chimique, biochimique et environnementale. Cet enseignement est le fruit du travail incessant de toute une équipe, encadrée par les auteurs de l'ouvrage, au sein de laquelle les discussions et les remarques ont toujours été fort nombreuses et enrichissantes. Nous tenons également à adresser nos remerciements à toute l'équipe des Éditions Dunod pour la confiance qu'elle nous témoigne et pour son aide lors de la mise en forme de cet ouvrage.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
Chapitre 1. Description des systèmes physicochimiques	3
1.1 Notions générales	3
1.1.1 La notion de solution	3
1.1.2 Les variables de composition	4
1.2 Les grandeurs molaires partielles	6
1.2.1 Grandeurs non conservatives	6
1.2.2 Définition des grandeurs molaires partielles	8
1.2.3 La relation de Gibbs – Duhem	9
1.2.4 Grandeur de mélange et grandeur molaire apparente	11
1.2.5 Détermination des grandeurs molaires partielles	12
1.2.6 Application aux enthalpies de dissolution	16
Exercices	18
Solutions	24
Chapitre 2. Potentiel chimique et fugacité	39
2.1 Définition et propriétés	39
2.1.1 Relations de définition du potentiel chimique	39
2.1.2 La relation de Gibbs – Duhem	42
2.1.3 Influence des facteurs physiques	42
2.2 Fugacité et activité d'un fluide réel pur	43
2.2.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur	43
2.2.2 Fugacité d'un fluide réel pur et coefficient de fugacité	44
2.2.3 Expression de la fugacité à partir des fonctions d'état explicites en pression	50
2.2.4 Activité et états de référence	52
2.2.5 Équilibre multi-phases d'un corps pur et fugacité	54

Table des matières

2.2.6	Expressions de la fugacité d'un corps pur en phase liquide	57
2.2.7	Influence de la température sur la fugacité	59
2.3	Thermodynamique des solutions	61
2.3.1	Potentiel chimique et mélange idéal de gaz parfaits	61
2.3.2	Fugacité et activité d'un constituant en solution non idéale	62
2.3.3	Expression de la fugacité à partir des fonctions d'état explicites en pression	68
2.3.4	Équilibre multi-phases d'un mélange de constituants et fugacité	72
2.3.5	Expression de la fugacité d'un constituant en phase liquide	78
2.3.6	Influence de la pression et de la température	78
2.3.7	Grandeurs de mélange et activité	79
2.3.8	La règle des phases	81
	Exercices	82
	Solutions	86
	Annexe	96

Chapitre 3. Les solutions réelles 101

3.1	Le concept de solution idéale	101
3.1.1	Caractéristiques physiques d'une solution idéale	101
3.1.2	Définition d'une solution idéale. Loi de Lewis – Randall	102
3.1.3	Propriétés d'une solution idéale	103
3.2	Les solutions liquides réelles non électrolytiques	105
3.2.1	Solutions liquides réelles et écarts à l'idéalité	105
3.2.2	Les solutions liquides diluées – loi de Henry	106
3.2.3	Extension du concept de solution liquide idéale	109
3.2.4	Expressions de la fugacité et de l'activité d'un constituant en solution liquide	113
3.3	La notion de coefficient d'activité	115
3.3.1	Les grandeurs d'excès	115
3.3.2	Définition des coefficients d'activité	116
3.3.3	Expression des coefficients d'activité à T et P fixées et valeurs limites	117
3.4	Détermination des coefficients d'activité	122
3.4.1	Coefficients d'activité et relation de Gibbs – Duhem	122
3.4.2	Cohérence des données	124
3.4.3	Modélisation de coefficients d'activité	127

3.5	Caractérisation d'un équilibre liquide-vapeur	130
3.5.1	Traitement classique d'un équilibre liquide-vapeur	131
3.5.2	Traitement d'un équilibre liquide-vapeur par équation d'état	132
	Exercices	133
	Solutions	137
Chapitre 4.	Grandeurs de réaction	153
4.1	Notions préliminaires	153
4.1.1	La notion de schéma réactionnel	153
4.1.2	La notion d'avancement de réaction	155
4.1.3	La notion d'état standard	158
4.1.4	Conditions d'étude des échanges énergétiques liés aux réactions chimiques	160
4.2	Bases de la thermochimie	161
4.2.1	Grandeurs de réaction	161
4.2.2	Réaction isotherme et isobare – enthalpie de réaction	165
4.2.3	Réaction isotherme et isochore – énergie interne de réaction	168
4.2.4	Relation entre énergie interne idéale de réaction et enthalpie standard de réaction	171
4.2.5	Entropie de réaction	172
4.2.6	Influence de la température sur les grandeurs de réaction – lois de Kirchhoff	176
4.3	Détermination des grandeurs de réaction	180
4.3.1	Enthalpie standard de formation d'un composé	181
4.3.2	Combinaison de réactions – loi de Hess	182
4.3.3	Entropie dans l'état standard et entropie standard de formation	185
4.4	Exemples particuliers d'application	185
4.4.1	Énergie de liaison covalente	185
4.4.2	Énergie réticulaire d'un cristal ionique	187
	Exercices	188
	Solutions	194
Chapitre 5.	Les équilibres chimiques	207
5.1	La loi d'action de masse	207
5.1.1	La notion d'état d'équilibre chimique	207
5.1.2	Enthalpie libre de réaction et enthalpie libre standard de réaction	209
5.1.3	La loi de Guldberg et Waage	211

Table des matières

5.1.4	La loi de Van't Hoff	212
5.1.5	Calcul d'une constante d'équilibre	213
5.2	Application aux divers équilibres	216
5.2.1	Équilibres chimiques homogènes en phase gazeuse	216
5.2.2	Équilibres chimiques homogènes en phase condensée	218
5.2.3	Équilibres chimiques hétérogènes	222
5.2.4	Équilibres chimiques simultanés	223
5.2.5	Cas particulier des équilibres physiques	224
5.2.6	Règle des phases et équilibres chimiques	228
5.3	Déplacement d'un équilibre chimique	230
5.3.1	La loi de modération de Le Chatelier	231
5.3.2	Équations générales du déplacement des équilibres	232
5.3.3	Application à l'étude de l'influence des facteurs de l'équilibre	235
	Exercices	243
	Solutions	250
	Bibliographie	265
	Index	267

INTRODUCTION

La compréhension de nombreux phénomènes de la vie courante fait appel aux bases de la thermodynamique des systèmes physiques, physicochimiques et chimiques. Il en est de même pour de nombreux procédés industriels où l'apport de la thermodynamique, et particulièrement de l'*enthalpie libre*, joue un rôle majeur. À titre d'exemple on peut citer :

- La compréhension des phénomènes de solubilité des gaz dans les liquides : elle permet de maîtriser les phénomènes de décompression (boissons gazeuses, accidents de plongée...). Elle permet de comprendre les conditions de l'oxygénation des micro-organismes dans un fermenteur ou un système de traitement des eaux usées...
- La compréhension des équilibres liquide-vapeur : elle permet d'expliquer la distillation, qu'il s'agisse du pétrole ou des alcools de bouche. Elle permet d'expliquer l'obtention des essences de parfum et la purification des composés pharmaceutiques et cosmétiques par entraînement à la vapeur...
- La compréhension des réactions chimiques et des équilibres : elle permet de quantifier le pouvoir calorifique d'un combustible et le pouvoir énergétique des aliments. Elle est le fondement de la notion de pH et de la chimie des solutions. Elle est à la base de toutes les synthèses chimiques, qu'elles conduisent à un médicament ou à n'importe quel autre produit de la vie courante...

Dans la majorité des cas, les phénomènes à étudier mettent en jeu des systèmes constitués par des mélanges où les constituants sont répartis dans plusieurs phases et à l'intérieur desquelles des réactions chimiques peuvent se produire. L'étude de ces systèmes fait l'objet de cet ouvrage :

- Le premier chapitre met en évidence que les propriétés de ces mélanges ne sont pas la simple addition des propriétés de leurs constituants ;
- Le deuxième chapitre, en introduisant la notion de *fugacité*, montre que la description de ces systèmes ne peut pas se satisfaire de la notion de *mélange de gaz parfaits* ou de *solution idéale* et l'exposé s'appuie en partie sur les équations d'état des fluides réels. En ne retenant que les plus simples d'entre elles, facilement manipulables avec un simple tableur, nous fournissons au lecteur une compréhension globale de leur apport sans qu'aucun logiciel spécialisé ne soit nécessaire ;
- Le troisième chapitre est spécifique des solutions liquides qu'il décrit en s'appuyant sur la loi de Lewis – Randall ou sur celle de Henry. Il introduit la notion de *coefficients d'activité* et montre leur lien avec l'*enthalpie libre molaire d'excès* des mélanges. Les diverses façons de décrire un équilibre liquide-vapeur sont également exposées,

Introduction

en s'appuyant sur les résultats des deuxième et troisième chapitres, et le cas particulier de la loi de Raoult est présenté ;

- Le quatrième chapitre est consacré aux grandeurs de réaction et à leur utilisation dans les bilans d'énergie et d'entropie des systèmes chimiques ;
- Enfin, le cinquième chapitre rassemble les notions de grandeur de réaction, de fugacité et d'activité pour décrire les *équilibres chimiques* de toute nature, qu'ils soient établis en phase gaz ou dans des solutions liquides.

L'ouvrage est enrichi de 40 exercices originaux corrigés, choisis pour leur valeur pédagogique, qui permettent au lecteur de s'approprier progressivement les notions exposées.

DESCRIPTION DES SYSTÈMES PHYSICOCHIMIQUES

1

On aborde le plus souvent la thermodynamique par l'étude des systèmes dont la composition reste constante ; ces systèmes, dits *physiques*, peuvent être décrits à l'aide des seules variables physiques, la température T , la pression P , le volume V , etc. Cependant, en génie des procédés chimiques ou biochimiques, on a surtout affaire à des systèmes *physicochimiques* dont la composition varie suite à des transferts entre phases ou à des réactions chimiques. Pour décrire correctement ces systèmes, les variables physiques ne suffisent plus et il faut introduire des variables de composition, c'est-à-dire la quantité de matière n_i de chaque constituant. De plus, dans un mélange, les propriétés des constituants diffèrent de celles des corps purs correspondants.

1.1 NOTIONS GÉNÉRALES

L'objet du paragraphe est de voir comment il convient de décrire un système physicochimique constitué de plusieurs espèces chimiques en vue d'appliquer les lois de la thermodynamique.

1.1.1 La notion de solution

Définition d'une solution

On appelle *solution* toute phase homogène qui peut être solide, liquide ou gazeuse et qui comporte plusieurs constituants. Les propriétés intensives d'une solution ne dépendent pas de la quantité de matière dont on dispose mais sont fonction de sa composition.

En pratique, l'appellation *solution* est plutôt réservée aux systèmes homogènes liquides (les saumures...) ou solides (les verres...) à plusieurs constituants ; dans le cas des gaz (l'air...), il est d'usage de parler de mélange gazeux.

Chapitre 1 • Description des systèmes physicochimiques

Une solution peut faire partie d'un système globalement hétérogène comme l'indiquent les exemples suivants :

- Solution saturée d'un sel insoluble en contact avec ce dernier ;
- Équilibre liquide-vapeur d'un système binaire ;
- Équilibre liquide-liquide lors d'un phénomène de démixtion.

Définition d'un solvant

On appelle *solvant* le constituant majoritaire d'une solution. L'eau est le solvant le plus courant et conduit à des solutions aqueuses.

Définition d'un soluté

À l'opposé, les constituants minoritaires d'une solution, dilués dans le solvant, sont appelés *solutés*.

Remarque

Les solutés présents dans une solution peuvent être différents des espèces utilisées pour préparer la solution. C'est notamment le cas des solutions électrolytiques (cf. exercice d'application 1.1) où, lors de sa mise en solution, un sel se dissocie en anions et en cations qui sont les solutés.

1.1.2 Les variables de composition

La teneur en constituant i dans une solution s'exprime en utilisant une des variables de composition définies ci-après :

Définition des variables de composition

- La *fraction molaire* x_i est définie par la relation $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ où n_i est la quantité de matière de chacun des constituants ;
- La *fraction massique* w_i est définie par la relation $w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ où m_i est la masse de chacun des constituants ;
- La *concentration massique* est définie par la relation $C_{m,i} = \frac{m_i}{V}$ où V est le volume de solution. Dans le système international, on l'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ mais aussi, plus couramment, en $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- La *concentration molaire* ou molarité est définie par la relation $C_i = [i] = \frac{n_i}{V}$ où V est le volume de solution. Dans le système international, on l'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ mais aussi, plus couramment, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- La *molalité* m_i est la quantité de matière n_i du soluté i pour 1 kg de solvant.



Attention ! La notation m_i peut désigner la *molalité* d'un soluté ou la *masse* d'un constituant. Le contexte permet cependant de lever facilement cette ambiguïté apparente.

Remarques

Dans une solution, la somme des fractions massiques ou molaires est évidemment égale à 1. De ce fait, pour n constituants présents dans la solution, on a seulement $(n - 1)$ variables de composition indépendantes.

Les variables de composition molaires sont essentiellement utilisées en thermodynamique chimique. Les grandeurs massiques sont plus adaptées aux applications techniques.

Fréquemment utilisée pour les solutions liquides, la molalité est la variable de composition la plus pratique pour l'étude des grandeurs molaires partielles.

La concentration molaire dépend de la température T et de la pression P du système. Pour les liquides, l'influence est souvent faible (faible influence de la température et pratiquement pas d'influence de la pression) mais, par contre, elle est toujours importante dans le cas des mélanges gazeux.

Exercice d'application 1.1 : Expressions de la teneur en soluté d'une solution

Une solution aqueuse, prise à 20 °C, contient 192,6 g de nitrate de potassium par litre. Donner la valeur des différentes variables de composition pour la solution.

- Masse molaire de KNO_3 : $0,101\ 11\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire de l'eau : $0,018\ 015\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique, à 20 °C, de la solution : $1\ 143,2\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

SOLUTION

Bien que les espèces présentes en solution soient les ions K^+ et NO_3^- , la solution a été préparée en pesant le sel KNO_3 ; cette situation justifie que les calculs soient menés en considérant le sel.

Le passage d'une variable de composition à une autre s'appuie sur les définitions ci-dessus. Il est nécessaire de disposer de la masse volumique de la solution et des masses molaires des constituants. La concentration massique en nitrate de potassium, $C_{m,\text{KNO}_3} = 0,192\ 6\ \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$, est donnée ; on en déduit directement la concentration molaire :

$$C_{\text{KNO}_3} = \frac{C_{m,\text{KNO}_3}}{M_{\text{KNO}_3}} = \frac{0,192\ 6}{0,101\ 11} = 1,905\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La détermination de la molalité nécessite de connaître la masse de solvant en regard de la quantité de matière de soluté. Le raisonnement est établi pour 1 L de solution ; la masse de solution est 1,143 2 kg, la masse de sel est 0,192 6 kg et la masse de

Chapitre 1 • Description des systèmes physicochimiques

solvant est donc $(1,143\ 2 - 0,192\ 6) = 0,950\ 6$ kg. Conformément à sa définition, la molalité s'obtient en ramenant ensuite à 1 kg de solvant :

$$\text{molalité } m_{\text{KNO}_3} = C_{\text{KNO}_3} \left(\frac{1}{0,950\ 6} \right) = 2,004 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La fraction massique est donnée par :

$$w_{\text{KNO}_3} = \frac{\text{masse}_{\text{KNO}_3}}{\text{masse}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{masse}_{\text{KNO}_3}} = \frac{0,192\ 6}{1,143\ 2} = 0,168\ 5 = 16,85 \%$$

Pour déterminer la fraction molaire, le raisonnement est établi pour 1 L de solution dans laquelle on détermine la quantité de matière de chacun des constituants :

$$n_{\text{KNO}_3} = \frac{\text{masse}_{\text{KNO}_3}}{M_{\text{KNO}_3}} = \frac{0,192\ 6}{0,101\ 11} = 1,905 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{masse}_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,950\ 6}{0,018\ 015} = 52,767 \text{ mol}$$

La fraction molaire est donc :

$$x_{\text{KNO}_3} = \frac{n_{\text{KNO}_3}}{n_{\text{KNO}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,905}{1,905 + 52,767} = 0,034\ 84 = 3,48 \%$$

1.2 LES GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES

Dans le cas d'un système à plusieurs constituants, les grandeurs extensives ne s'obtiennent pas, dans la très grande majorité des cas, par la simple addition des grandeurs des constituants pris à l'état pur dans les mêmes conditions de température et de pression. Ces *grandeurs* sont dites *non conservatives* et, pour décrire ces systèmes à plusieurs constituants, il faut faire appel à la notion de *grandeurs molaires partielles*. Deux phénomènes, qui se cumulent dans la plupart des cas, sont responsables de cette situation :

- La mise en solution conduit le plus souvent à une modification des interactions moléculaires ;
- La mise en solution est une opération de mélange, donc irréversible, qui conduit toujours à une production d'entropie et donc toujours à une diminution de l'enthalpie libre pour un système à température et pression constantes (cf. *Les bases de la thermodynamique*, § 5.4.4).

1.2.1 Grandeurs non conservatives

a) Modification des interactions

À titre d'exemple, on peut étudier une *solution d'eau et d'éthanol* ; à 15 °C et 1 atm, le volume molaire de l'eau pure est $v_a^* = 18,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et celui de l'éthanol pur est

$v_b^* = 57,97 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Si on ajoute 1 mole d'éthanol à 2 moles d'eau, le volume final du mélange est $V = 90,80 \text{ cm}^3$ au lieu de $94,03 \text{ cm}^3$ attendus s'il y avait eu additivité des volumes des corps purs. Cet écart s'explique par une organisation moléculaire différente, dans le système *eau — éthanol*, de celles dans les systèmes *eau — eau* et *éthanol — éthanol* car les molécules d'eau sont entourées de molécules d'éthanol avec lesquelles elles interagissent et réciproquement. De ce fait, le volume final réel du mélange est donné par :

$$V = n_a \bar{v}_a + n_b \bar{v}_b \neq n_a v_a^* + n_b v_b^* \quad (1.1)$$

Les termes \bar{v}_a et \bar{v}_b sont les *volumes molaires partiels* de l'eau et de l'éthanol dans le mélange final. Leurs valeurs, respectivement égales à $17,11 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $56,58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, diffèrent de celles des volumes molaires des constituants purs pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

Remarque

Les propriétés des constituants purs sont notées avec un indice * supérieur.

Dans le cas général, cette modification des interactions moléculaires liée à la mise en solution peut conduire soit à une augmentation, soit à une diminution de la grandeur extensive volume V . Cette modification des interactions, donc des énergies des liaisons intermoléculaires, s'accompagne d'un effet thermique ; la mise en solution étant effectuée à T et P constantes, il s'ensuit un échange de chaleur, endothermique ou exothermique selon les cas. On a donc une variation des grandeurs extensives enthalpie H et entropie S (cf. *Les bases de la thermodynamique*, § 4.1.1 et § 5.2.4) et de toutes les grandeurs liées : énergie interne U , enthalpie libre G et énergie libre F .

Définition d'une solution idéale

Dans le cas particulier où la mise en solution ne modifie pas les interactions moléculaires, la solution est dite *idéale* et les grandeurs extensives volume V , énergie interne U et enthalpie H ne sont pas modifiées.

Cette situation particulière est étudiée au § 3.1.

b) Opération irréversible de mélange

Comme indiqué en introduction, la situation de *l'entropie est particulière* ! La mise en solution est une *opération de mélange*, donc *irréversible*, qui conduit forcément à une production d'entropie σ , même en l'absence d'une modification des interactions moléculaires. Évidemment, toutes les fonctions dérivées de l'entropie, et notamment l'enthalpie libre G , sont également modifiées dans le même temps. Les expressions caractéristiques de l'augmentation de l'entropie et de la diminution de l'enthalpie libre liées à ce seul phénomène, donc dans le cas d'un mélange idéal, sont développées dans la suite de cet ouvrage (cf. § 3.1.3).

c) Association des deux phénomènes à T et P constantes

Dans le cas de l'entropie, si la mise en solution à température et pression constantes s'accompagne d'un échange de chaleur exothermique, le terme d'échange d'entropie du système est négatif et on ne peut donc pas prévoir a priori le signe de la variation d'entropie (cf. *Les bases de la thermodynamique*, § 5.2.2).

Mais dans le cas de l'enthalpie libre, la simple application des relations caractéristiques (cf. *Les bases de la thermodynamique*, § 5.4.4) au système global, pour l'opération de mise en solution, implique $\Delta G_{T,P} < 0$. La mise en solution se traduit donc, dans tous les cas, par une *diminution de l'enthalpie libre* du système.

1.2.2 Définition des grandeurs molaires partielles

a) Théorème d'Euler

Énoncé du théorème d'Euler

Le théorème d'Euler indique qu'une fonction de plusieurs variables réelles, continue, dérivable et vérifiant la relation $f(kx, ky, kz, \dots) = k^p f(x, y, z, \dots)$, est homogène de degré p . Pour une telle fonction, on montre que la relation (1.2) ci-après, entre la fonction et ses dérivées partielles, est vérifiée :

$$f(x, y, z, \dots) = \frac{1}{p} \left(x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z,\dots} + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z,\dots} + z \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y,\dots} + \dots \right) \quad (1.2)$$

b) Définition des grandeurs molaires partielles

Soit $Z=f(T,P,n_1,n_2,\dots,n_i,\dots)$ une grandeur extensive d'un système homogène à plusieurs constituants. C'est une fonction homogène de degré 1 par rapport aux quantités de matière ; en d'autres termes, Z est proportionnelle aux quantités de matière. L'application de la relation d'Euler, à température T et pression P constantes, conduit donc à écrire la relation (1.3). Nous remarquons que l'équation (1.1) apparaît comme un cas particulier de cette équation (1.3) :

$$Z = \sum_{i=1}^n n_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^n (n_i \bar{z}_i) \quad (1.3)$$



Attention ! La quantité de matière du constituant i est notée n_i (italique) et le nombre de constituants présents dans le système est désigné par n (droit). Veillez à ne pas confondre la variable de composition n_i et le nombre de constituants n .

Définition d'une grandeur molaire partielle

Conformément à la relation (1.4), on appelle *grandeur molaire partielle* du constituant i dans le mélange, la dérivée partielle de Z par rapport à la quantité de matière n_i à température, pression et quantités de matière des constituants autres que i constantes.

$$\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1.4)$$

Remarque

La fonction $Z = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ est homogène de degré 1 (proportionnelle) aux quantités de matière qui sont des variables extensives. À l'inverse, T et P sont des variables intensives (cf. *Les bases de la thermodynamique*, § 1.1.4) pour lesquelles la relation d'Euler n'est donc pas vérifiée ; c'est la raison pour laquelle elles doivent être maintenues constantes lors de l'écriture de la relation (1.3).

D'après le théorème d'Euler, la grandeur molaire partielle \bar{z}_i est une fonction homogène de degré 0 vis-à-vis des quantités de matière et donc une *grandeur intensive, fonction de la composition du mélange*. Physiquement, elle représente la variation de la grandeur Z lors de l'ajout d'une mole du constituant i à une très grande quantité de solution, de façon à ne pas modifier la composition de cette dernière lors de l'ajout. La figure 1.3, tracée à T et P constantes, à n_1 constant et en quantité telle que la quantité de matière n_2 du soluté soit égale à sa molalité, illustre cette définition et montre un exemple de détermination directe de \bar{z}_2 par mesure de la pente de la courbe $Z = f(n_2)$.

Remarque

Dans les solutions salines et notamment dans l'exemple de la figure 1.3, il y a évidemment dissociation du sel en cations et anions. La nature des espèces utilisées et l'électroneutralité de la solution imposent cependant que l'ajout des deux ions en solution soit toujours simultané. La même variable de composition est donc utilisée pour les deux. Pour cette raison, on détermine une grandeur molaire partielle représentative de l'ensemble, donc du sel, et non pas de chacun des ions.

1.2.3 La relation de Gibbs – Duhem

En considérant une grandeur extensive Z quelconque, on peut écrire :

$$Z = \sum_{i=1}^n n_i \bar{z}_i \Rightarrow dZ = \sum_{i=1}^n n_i d\bar{z}_i + \sum_{i=1}^n \bar{z}_i dn_i \tag{1.5}$$

Le vecteur n désignant l'ensemble des quantités de matière $n_1, \dots, n_i, \dots, n_n$, la différentielle de $Z=f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ s'écrit :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^n \bar{z}_i dn_i \tag{1.6}$$

La comparaison de ces deux relations conduit à la relation (1.7), désignée sous le nom de *relation de Gibbs – Duhem* :

$$\sum_{i=1}^n n_i d\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n} dP \tag{1.7}$$



Attention ! Le vecteur des quantités de matière $n_1, \dots, n_i, \dots, n_n$ est noté n (italique) et le nombre de constituants présents dans le système est désigné par n (droit). Veillez à ne pas confondre l'ensemble des variables de composition n et le nombre de constituants n .

Énoncé de la relation de Gibbs – Duhem

À température T et pression P constantes, la relation (1.7) devient :

$$\sum_{i=1}^n n_i d_{T,P} \bar{z}_i = 0 \quad (1.8)$$

On montre ainsi que *les grandeurs molaires partielles des divers constituants d'un mélange sont liées les unes aux autres*. En particulier, dans un mélange binaire, la grandeur molaire partielle du constituant 1 s'exprime en fonction de celle du constituant 2 selon la relation :

$$d_{T,P} \bar{z}_1 = - \left(\frac{n_2}{n_1} \right) d_{T,P} \bar{z}_2 \quad (1.9)$$

Si on connaît la loi de variation de \bar{z}_2 en fonction de la composition, soit $\bar{z}_2 = f(n_1, n_2)$, ainsi qu'une valeur particulière de \bar{z}_1 , on peut déterminer la valeur de \bar{z}_1 pour n'importe quelle composition. Par exemple, on peut considérer, à T et P données, une solution du constituant 2 à dilution infinie dans le constituant 1 pratiquement pur où les grandeurs molaires partielles sont donc \bar{z}_2^∞ et z_1^* . Si on connaît ces deux valeurs particulières, l'intégration à partir de cette borne conduit, pour une composition quelconque notée N_1 à :

$$\bar{z}_1(N_1) = z_1^* - \int_{\bar{z}_2^\infty(1 \text{ pur})}^{\bar{z}_2(N_1)} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) d_{T,P} \bar{z}_2 \quad (1.10)$$

Le calcul de cette intégrale fait habituellement appel à une méthode planimétrique ou numérique et est illustré sur la figure 1.1. Il est facilité si on utilise la *molalité* du constituant 2 comme variable de composition, car dans ce cas n_1 est constant. Dans la suite de cet ouvrage (cf. § 3.4.1.b), on montrera que, malgré son allure asymptotique verticale, l'aire sous la courbe demeure finie même si on poursuit l'intégration jusqu'à $n_1 = 0$.

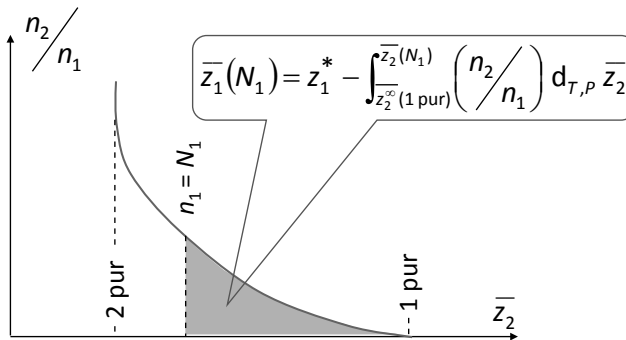


Figure 1.1 – Intégration graphique de la relation de Gibbs – Duhem dans le cas d'un mélange binaire.

1.2.4 Grandeur de mélange et grandeur molaire apparente

Définition d'une grandeur de mélange

Conformément à la relation (1.11), on appelle *grandeur de mélange* $\Delta_m Z$ la différence entre les valeurs prises par la grandeur Z après et avant mélange des constituants, la température et la pression étant maintenues constantes.

S'il y avait eu, dans le mélange, additivité des propriétés des constituants i purs, la valeur de Z aurait été égale à $Z^* = \sum_{i=1}^n n_i z_i^*$, par conséquent :

$$\Delta_m Z = Z - Z^* = \sum_{i=1}^n n_i (\bar{z}_i - z_i^*) \quad (1.11)$$

a) Solutions diluées

Considérons un *système binaire* où un constituant, le solvant 1, est en grand excès par rapport à l'autre, le soluté 2. Dans une telle *solution diluée*, le solvant se comporte quasiment comme s'il était seul et ses propriétés en solution sont donc pratiquement identiques à celles du constituant pur. À l'inverse, le comportement du soluté est modifié par la mise en solution.

Définition de la grandeur molaire apparente d'un soluté

Conformément à la relation (1.12), on définit la *grandeur molaire apparente d'un soluté*, notée $\Phi_{2,z}$ et associée à la grandeur Z , en considérant que la mise en solution a affecté les propriétés du soluté mais pas celles du solvant.

$$Z = n_1 \bar{z}_1 + n_2 \bar{z}_2 = n_1 z_1^* + n_2 \Phi_{2,z} \quad (1.12)$$

Pour une solution infiniment diluée, on écrit donc simultanément $\bar{z}_1 \rightarrow z_1^*$ pour le solvant et $\Phi_{2,z} \rightarrow \bar{z}_2 = \bar{z}_2^\infty$. Dans le cas où plusieurs solutés sont dilués dans un même solvant, on généralise cette expression en écrivant $\bar{z}_i \rightarrow z_i^*$ pour le solvant et $\Phi_{j \neq i, z} \rightarrow \bar{z}_{j \neq i} = \bar{z}_{j \neq i}^\infty$ pour chacun des solutés.

Remarque

Quand, dans un mélange, la fraction molaire du constituant i tend vers 1 et donc que celle de tous les autres constituants j tend vers 0 (dilution infinie), on a $\bar{z}_i \rightarrow z_i^*$ et donc $\Delta_m Z \rightarrow 0$. Cependant, pour chacun des solutés j , la grandeur molaire partielle $\bar{z}_j = \bar{z}_j^\infty$ est différente de z_j^* .

b) Solutions non diluées

La notion de grandeur molaire apparente du soluté peut aussi être utilisée pour caractériser le comportement d'une solution non diluée, dans laquelle on a donc $\bar{z}_i \neq z_i^*$ pour

Chapitre 1 • Description des systèmes physicochimiques

le solvant. Dans ce cas, l'application de la définition d'une grandeur molaire partielle donne, pour le soluté :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \bar{z}_2 = \Phi_{2,z} + n_2 \left(\frac{\partial \Phi_{2,z}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (1.13)$$

L'avantage de cette grandeur réside dans le caractère immédiat de son calcul à partir des données expérimentales et dans le fait qu'on utilise un seul paramètre pour caractériser le comportement d'une solution binaire au lieu de deux. L'équation (1.13) indique que la grandeur molaire apparente diffère de la grandeur molaire partielle, sauf à dilution infinie. La figure 1.2, tracée avec une quantité de matière n_1 constante, illustre la relation existant entre les deux grandeurs.

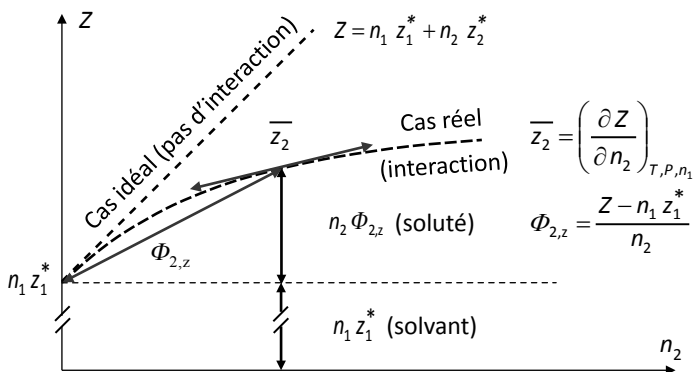


Figure 1.2 - Illustration de la comparaison entre grandeur molaire apparente et grandeur molaire partielle (le tracé est effectué à n_1 constant).

1.2.5 Détermination des grandeurs molaires partielles

Les méthodes qui suivent sont applicables aux systèmes binaires. Toutes les données sont obtenues à température T et pression P constantes.

a) Emploi des molalités

On accède directement à la grandeur molaire partielle d'un soluté si on trace la grandeur z (Z ramenée à 1 kg de solvant) en fonction de la molalité m_2 de ce soluté, comme le montre la figure 1.3 qui a trait au volume total d'une solution aqueuse de sulfate de magnésium à 20 °C et sous 1 atmosphère. Compte tenu du mode opératoire, la quantité de matière du solvant, $n_1 = 1/M_1$, est constante.

Pour une solution de composition donnée, la grandeur molaire partielle \bar{z}_2 du soluté, conformément à la relation (1.4), est la valeur de la tangente à la courbe en ce point. La figure 1.3 montre que la détermination graphique des grandeurs molaires partielles est immédiate, la seule difficulté étant l'imprécision du tracé de la tangente. On notera aussi que ce tracé, qui est un cas particulier de la figure 1.2, permet aussi d'accéder à la grandeur molaire apparente du soluté.

1.2. Les grandeurs molaires partielles

On a déjà indiqué, au § 1.2.2, que dans le cas des sels, la nature des espèces utilisées et l'électroneutralité de la solution imposent que l'ajout des anions et des cations dans la solution soit toujours simultané. La même variable de composition est utilisée pour les deux et on détermine donc une grandeur molaire partielle représentative de l'ensemble, donc du sel, et non pas de chacun des ions.

Même si cela est assez rare, rien ne s'oppose à ce qu'une grandeur molaire partielle, ou une grandeur molaire apparente, ait une *valeur négative*. C'est le cas notamment sur l'exemple de la figure 1.3 où les molalités en sulfate de magnésium inférieures à $0,07 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ conduisent à un volume molaire partiel négatif et où les molalités inférieures à environ $0,17 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ conduisent à un volume molaire apparent négatif. Ainsi, lors de la dissolution de 0,1 mole de MgSO_4 dans un kilogramme d'eau pure, le volume de la solution finale est inférieur, non seulement à la somme $n_1 v_1^* + n_2 v_2^*$, mais aussi à celui de l'eau pure $n_1 v_1^*$. Il se produit donc une contraction volumique du système initial lors de la mise en solution.

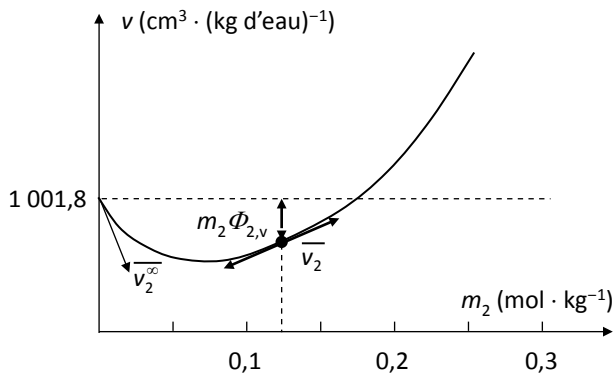


Figure 1.3 - Emploi de la molalité pour la détermination directe de \bar{v}_2 .
Exemple du mélange eau + MgSO_4 à 20 °C et 1 atm.

Exercice d'application 1.2 : Solutions aqueuses d'acide acétique

L'expérience montre que le volume d'une solution d'acide acétique dans l'eau est donné, à 25 °C et sous 1 atm, par la relation ci-après. Dans cette relation, v est le volume exprimé en cm^3 et m est la molalité en acide acétique (moles d'acide pour 1 kg d'eau).

$$v = A + Bm + Cm^2 \text{ avec } A = 1\,002,935 ; B = 51,832 \text{ et } C = 0,1394$$

L'expression est valide quand $0,16 < m < 2,5$.

Quelle est l'expression du volume molaire partiel de l'acide acétique en fonction de m ?

Quelle est l'expression du volume molaire partiel de l'eau en fonction de m ?

Quelle est l'expression du volume molaire apparent de l'acide acétique en fonction de m ?