



Fiche :

Thermodynamique chimique

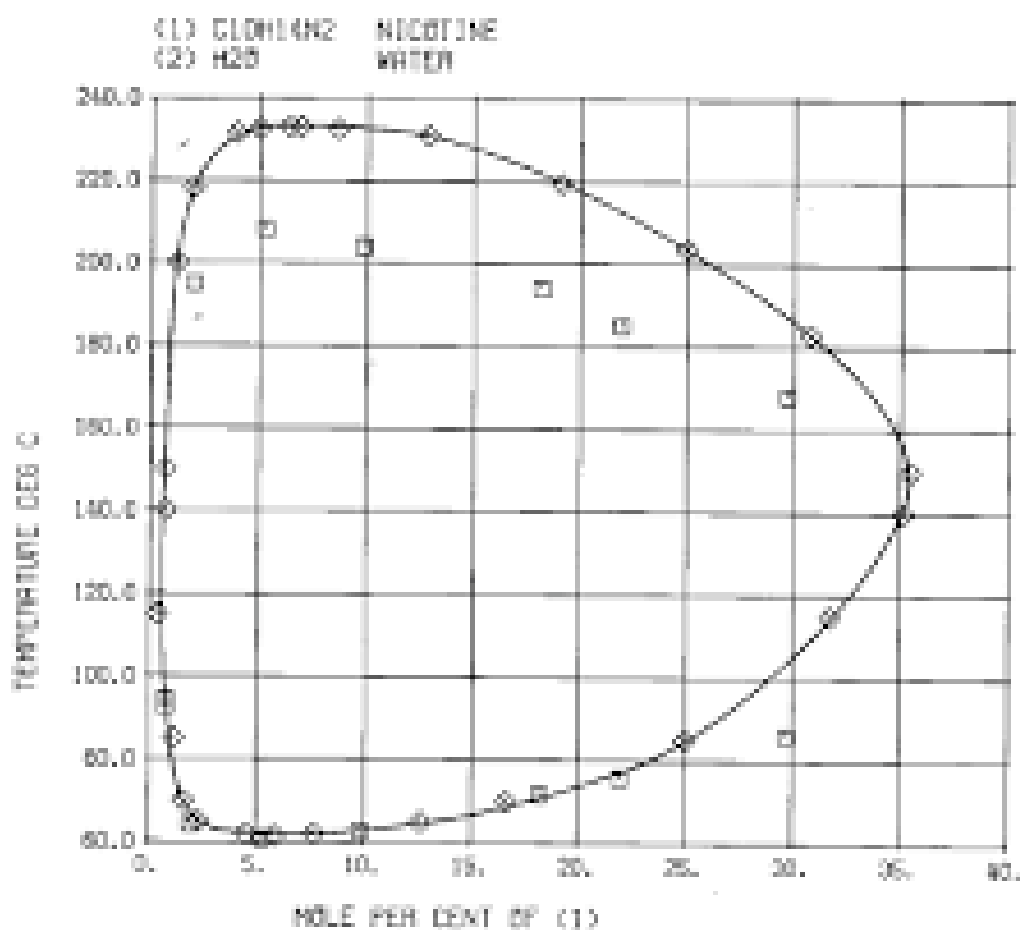


Table des matières

1	Définition relatives au système	4
1.1	Définition d'un système	4
1.2	Les transformations	5
1.3	Grandeur, fonction et équation d'état	5
2	Principes de la thermodynamique	7
2.1	Energie interne et Premier Principe	7
2.1.1	Postulat	7
2.1.2	L'enthalpie H	7
2.2	Second principe de la thermodynamique	8
2.3	Troisième principe : le principe de Nernst	9
3	Les fonctions d'état énergie libre F et enthalpie libre G	10
3.1	Définitions	10
3.2	Variation élémentaire d'enthalpie libre dG	11
3.3	Conséquences pour un système soumis aux seules forces	11
3.3.1	Relations de Maxwell	11
3.3.2	Relation de Gibbs-Helmholtz	12
3.4	Variation d'énergie interne et d'enthalpie d'un corps pur	12
3.4.1	Corps pur monphasé	12
3.4.2	Corps pur diphasé en équilibre	13
3.5	Application aux gaz parfaits	13
4	Potentiel chimique et grandeurs molaires partielles	15
4.1	Grandeurs molaires partielles	15
4.1.1	Définitions	15
4.2	Le potentiel chimique concept et propriétés	16
4.2.1	Définition du potentiel chimique	16
4.2.2	Propriété du potentiel chimique à l'équilibre	17
4.2.3	Evolution de la réaction	17
5	Expressions des potentiels chimiques	19
5.1	Potentiel chimique en phase gazeuse	19
5.1.1	Gaz parfait pur	19
5.1.2	Gaz parfait en mélange idéal	19
5.1.3	Gaz réel pur ou en mélange	20
5.2	Potentiel chimique en phase condensée	20
5.3	Mélange en phase condensée	21
5.3.1	Mélange idéal	21
5.3.2	Mélange non-idéal	21
5.3.3	Constituant soluté d'une solution	21
5.4	Application à l'Osmose	23
5.5	Application aux diagrammes binaires	23

6	Grandeurs de réaction	24
6.1	Définition	24
6.2	Variation des grandeurs standard avec la température	25
6.3	Grandeurs standard de formation	25
6.3.1	Etat standard de référence	25
6.3.2	Réaction de formation	26
6.3.3	Quelques réactions particulières	26
6.4	Application du 1er principe et des grandeurs de réaction au calcul de grandeurs	26
6.5	Application du second principe	27
6.6	Constante d'équilibre	28
6.7	Relation de Guldberg et Waage ou loi d'action des masses	29
6.8	Influence de la température sur la constante d'équilibre	30
6.9	Influence de la pression sur l'équilibre - loi de Le Châtelier	31
6.10	Influence de l'ajout de composé	31
7	Variance	32
7.1	Définition de la variance	32
7.1.1	Modélisation d'un système	32
7.1.2	Variance d'un système physico-chimique	32
7.1.3	Nombre de degré de liberté	33
7.2	Variance et rupture d'équilibre	34
8	Les diagrammes binaires	35
9	Modèle des mélanges	36
9.1	Entropie de mélange	36
9.1.1	Entropie de mélange pour des molécules de gaz	36
9.1.2	Entropie de mélange pour des phases condensées	37
9.1.3	Modèle des solutions idéales	38
9.2	Energie de mélange	38
9.2.1	Décompte des interactions de paires	38
9.2.2	Hypothèse de mélange aléatoire	39
9.2.3	Solutions régulières	39
9.3	critère d'équilibre de phases	40
9.4	Conclusion	40

Introduction

Cette fiche a pour objectif de traiter des différentes notions de thermodynamique chimique. Ces notions seront avant tout théoriques et le fond scientifique. Des exemples devront être considérés pour réaliser une leçon. L'objectif est de balayer un peu tout ce qui a été fait et qui peut être demandé dans une leçon. Nous porterons une attention toute particulière aux notations et aux conventions que nous utiliserons qui peuvent être une source de difficultés à la fois pour des enseignants et des élèves.

Source – Brénon-Audat [1], Durupthy [3], Cours de Marie, Cours BCPST, Cours de Vincent Krakoviack, Cours de Martin Vérot

Chapitre 1

Définition relatives au système

1.1 Définition d'un système

| **Définition** — On appelle système, un ensemble de corps délimités dans l'espace par une surface fermée Σ

Ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**. Il faut donc préciser si la surface fait partie ou non du milieu.

| **Remarque** — Comme dans tout problème de mécanique, il est important en thermodynamique de bien décrire le système au départ.

L'ensemble de la surface et le milieu extérieur forme ce que l'on appelle l'univers.

Dans une approche classique de la thermodynamique, on s'en tient à une description macroscopique au moyen de grandeurs mesurées. On peut définir plusieurs types de systèmes :

- système ouvert : peut tout échanger avec l'extérieur : matière, travail, chaleur.
- système fermé : ne peut pas échanger de matière mais uniquement travail et chaleur
- système isolé : ne peut rien échanger avec l'extérieur.

Dans un système, on peut avoir différentes phases :

| **Définition** — **Phase** : région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

On parle souvent de système physico-chimique, mais qu'est-ce que c'est ?

| **Définition** — **système physico-chimique** : déterminé par la liste des espèces chimiques qu'il renferme et des phases dans lesquelles elles se trouvent, c'est à dire par la liste des espèces physico-chimiques présentes.

| **Définition** — **Espèce physico-chimique** : espèce chimique donnée dans une phase donnée et pour un solide sur un site cristallographique donné.

On dit qu'un système est à l'équilibre s'il ne subit aucune évolution en fonction du temps lorsque les actions extérieures ne varient pas et qu'il n'y a aucun transfert entre le système et le milieu extérieur. L'équilibre implique trois conditions pour des domaines de faible extension :

- Équilibre thermique
- Équilibre mécanique
- Équilibre chimique

Il n'y a pas de gradients dans le milieu.

1.2 Les transformations

Deux états d'un même système physico-chimique sont obtenus lorsque les mêmes espèces physico-chimiques sont présentes mais qu'au moins une grandeur intensive diffère par sa valeur d'un état à l'autre. On parle de transformation physico-chimique lorsqu'il y a soit : un changement de phase des espèces chimiques soit un changement d'espèces chimiques par réaction. Pour passer d'un état A à l'état B, il y a plusieurs transformations possibles ; il peut y avoir ou non transfert avec l'extérieur.

- Pression constante : isobare
- Température constante : isotherme
- volume constant : isochore
- Température du milieu extérieur ne change pas : monotherme
- Pression du milieu extérieur ne change pas : monobare

Dans le cas où la transformation modifie infiniment peu les valeurs des variables du système, la transformation est dite élémentaire. Une transformation **quasi-statique** est une transformation théorique constituée par une suite continue d'états d'équilibre. Elle est en principe réalisable par des modifications continues donc infiniment petites, des actions extérieures appliquées au système. Une transformation réversible est une transformation quasi statique telle que si elle est réalisée en sens opposé, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct. Ceci interdit tout phénomène dissipatif. Ce type de transformation n'est physiquement pas réalisable.

1.3 Grandeur, fonction et équation d'état

Ces définitions sont particulièrement importantes, il faut les avoir en têtes, c'est une difficulté majeur.

Définition – variables d'état : sont les variables extensives ou intensives, indépendantes dont la donnée suffit pour définir l'état macroscopique du système.

Des variables sont indépendantes si la valeur de l'une d'entre elles ne peut être déduite par une relation de la valeur des autres. Ce sont par exemple ; la pression et la température d'un système gazeux.

Ces grandeurs d'états peuvent être de différentes natures :

- **Intensive** : si dans la réunion de n systèmes identiques, elle prend la valeur commune aux n systèmes.
- **Extensive** : si dans la réunion de n systèmes identiques, elle prend une valeur égale à n fois la valeur du système initial.

Définition – Fonction d'état : Les grandeurs d'état qui ne sont pas les variables d'état choisies précédemment sont considérées comme des fonctions d'état. Elles se déduisent des variables d'état par des équations d'état.

La variation d'une fonction d'état X de l'état A à l'état B, $X_B - X_A$, ne dépend pas du chemin suivi (voir Fig. 1.1). La variation élémentaire de la fonction d'état X est alors une différentielle exacte notée dX. L'expression de dX en fonction de toutes les variables d'état z_i est alors :

$$dX = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial z_i} \right)_{j \neq i} dz_i = \sum_i X_i dz_i \quad (1.1)$$

Comme on a une différentielle exacte, le théorème de Schwarz est applicable :

$$\frac{\partial^2 X}{\partial z_j \partial z_i} = \frac{\partial^2 X}{\partial z_i \partial z_j} \quad (1.2)$$

On introduit ici des grandeurs de transfert :

Définition – Certaines grandeurs, comme le travail W et la chaleur Q sont caractéristiques d'une transformation envisagée entre l'état A et l'état B. Ce ne sont pas des fonctions d'état : elles dépendent des transformations on utilise donc pour caractériser une variation élémentaire la notation δ .

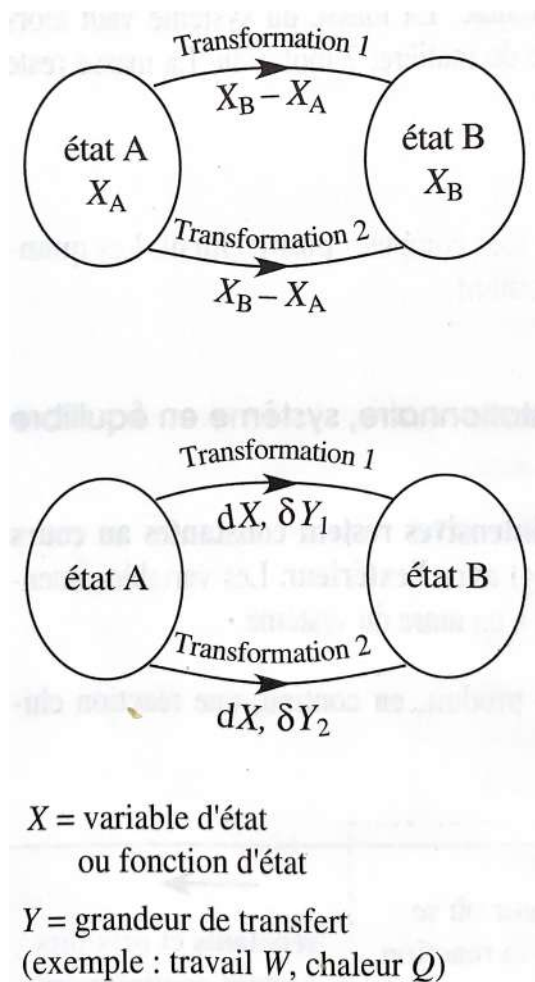


FIGURE 1.1 – Evolutions de systèmes entre un état A et un état B [1]

Chapitre 2

Principes de la thermodynamique

2.1 Energie interne et Premier Principe

2.1.1 Postulat

On postule que pour tout système, il existe une forme d'énergie propre au système U appelée **énergie interne**, fonction d'état extensive du système étudié. L'unité de cette grandeur est le joule. U étant une fonction d'état, sa différentielle est exacte et on l'écrit dU.

Enoncé du premier principe

Soit un système fermé, non soumis à un champ de force volumique, dans un référentiel R_0 l'énergie totale d'un système fermé est la somme de trois termes :

$$E_T = E_c + E_p + U \quad (2.1)$$

Dans le cas d'un système macroscopiquement au repos on a :

$$E_T = U \quad (2.2)$$

Lors d'une transformation d'un état 1 à un état 2 au cours de laquelle le système transfère le travail W et la quantité de chaleur Q, la variation d'énergie interne de ce système est :

$$U_2 - U_1 = \Delta U = W + Q \quad (2.3)$$

où W représente la somme des travaux de toute nature. Pour une transformation élémentaire, la relation devient :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (2.4)$$

Remarque – Pour un système isolé, il n'y a pas de transferts (de travail ou de chaleur) avec le milieu extérieur : la variation d'énergie interne est donc nulle. **L'énergie interne d'un système isolé se conserve**

Exemple – L'univers est un système isolé, donc l'énergie interne de l'Univers se conserve

2.1.2 L'enthalpie H

Lors d'une transformation monobare, on distingue le travail des forces de pression de celui des autres forces que l'on notera $\delta W'$. Dans le cas d'un système fermé :

$$dU = \delta W + \delta Q = -P_{ext}dV + \delta W' + \delta Q \quad (2.5)$$

Ce qui donne en re-organisant :

$$dU + d(PV) = \delta W' + \delta Q \quad (2.6)$$

et on introduit alors une nouvelle grandeur l'enthalpie :

$$dH = dU + d(PV) \quad (2.7)$$

Soit :

$$H = U + PV \quad (2.8)$$

On retrouve dans des conditions isobares (resp. isochores) et sans travail, les relations suivantes :

$$dH = dU + PdV + VdP = \delta W' + \delta Q = \delta Q \quad (2.9)$$

donc :

$$\Delta H = Q_p \quad (2.10)$$

De façon équivalente :

$$\Delta U = Q_v \quad (2.11)$$

On verra que dans certaines conditions :

$$\Delta U \approx \Delta H \approx Q_p \approx Q_h \approx Q \quad (2.12)$$

Remarque — On verra par la suite comment on applique ce principe à l'étude de systèmes physiques

2.2 Second principe de la thermodynamique

On postule qu'il existe une grandeur d'état, **extensive** et **non-conservative** appelée entropie notée **S**. C'est ce caractère non-conservatif de l'entropie qui fait du second principe de la thermodynamique un principe d'évolution. La variation élémentaire d'entropie d'un système fermé échangeant de la chaleur avec une source à la température T_0 est :

$$dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{créé}} \quad (2.13)$$

- δS_{ech} correspond à l'entropie de transfert : résultant des transferts de chaleur avec le milieu extérieur.
- $\delta S_{\text{créé}}$ correspond à l'entropie créée au sein du système à la suite de phénomènes irréversibles internes.

Remarque — Ces deux grandeurs dépendent de la transformation.

L'entropie créée au sein d'un système est toujours positive ou nulle. Cela a pour conséquence que l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter car, $\delta S_{\text{ech}} = 0$ donc $dS \geq 0$. On dit qu'une transformation est réversible quand la variation d'entropie est nulle, sinon on dit qu'elle est irréversible.

Le travail et la chaleur étant équivalents d'après le 1^{er} principe, la chaleur doit pouvoir s'exprimer, comme tout travail, par le produit d'une grandeur intensive et d'une grandeur extensive. La grandeur intensive qui commande les transferts de chaleur est la température. On postule que la grandeur extensive est l'entropie de transfert. Pour la transformation élémentaire d'un système en relation avec une seule source de chaleur à la température T_0 , l'entropie de transfert δS_{ech} est :

$$\delta S_{\text{ech}} = \frac{\delta Q}{T_0} \quad (2.14)$$

Remarque — Attention, un transfert de travail ne s'accompagne pas de variation d'entropie.

Encart — Un système isolé ne transfère ni travail ni chaleur avec le milieu extérieur. En conséquence, l'entropie de transfert (d'échange) est nulle. Il en résulte que l'entropie d'un système isolé ne peut que croître dans une transformation réelle, donc irréversible.

2.3 Troisième principe : le principe de Nernst

Énoncé :

L'entropie de tous les constituants B parfaitement cristallisés est nulle à la température absolue nulle soit :

$$S(0\text{ K}) = 0 \quad (2.15)$$

On pourrait se demander à quoi est-ce que cela sert ? Cela permet de déterminer l'entropie absolue d'un système dans un état donné.

Encart – Interprétation statistique de l'entropie : Une définition statistique de l'entropie a été introduite dans le cours de physique de première année :

$$S = k \cdot \ln(\Omega) \quad (2.16)$$

avec k la constante de Boltzmann, et Ω le nombre de micro-états équiprobables du système dans un état donné. Une augmentation de l'entropie de l'état 1 à l'état 2 s'interprète donc comme une augmentation du désordre spatial et/ou énergétique

Chapitre 3

Les fonctions d'état énergie libre F et enthalpie libre G

3.1 Définitions

Définition – Energie de Helmholtz : ou énergie libre F d'un système d'énergie interne U, d'entropie S et de température absolue T, est par définition

$$F = U - T.S \quad (3.1)$$

Définition – Energie de Gibbs : ou enthalpie libre G d'un système d'enthalpie H, d'entropie S et de température absolue T est, par définition :

$$G = H - T.S = U + P.V - T.S \quad (3.2)$$

Ces fonctions d'état sont donc extensibles ; leurs différentielles sont exactes.

Pour définir ces grandeurs, on se place sous certaines hypothèses de travail.

- le système est **fermé** et de **composition fixe**
- la **pression P** et la **température T** sont **uniformes** dans tout le système.
- la composition de chaque phase est uniforme
- toutes les phases sont **adjacentes**, ce qui permet d'appliquer l'additivité des grandeurs extensives
- transfert de chaleur noté **Q**

Pour l'enthalpie libre on peut différencier deux termes :

- une **composante enthalpique** traduisant à la fois le capital énergétique de la matière et les énergies d'interaction entre les différentes particules composant le système.
- une **composante entropique** traduisant l'état énergétique du système lié à son degré de désordre microscopique.

Remarque – Un moyen pour passer d'une grandeur à l'autre est démontré dans la Fig. 3.1.

Considérons un système fermé subissant une transformation monotherme et monobare.

$$\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) = -P_{ext}\Delta V + W' + Q + P_{ext}\Delta V - T_0\left(\frac{Q}{T_0} + \Delta_i S\right) \quad (3.3)$$

$$\Delta G = W' - T_0\Delta_i S \quad (3.4)$$

Donc : $\Delta G \leq W'$

Ainsi, lors d'une transformation monotherme et monobare :

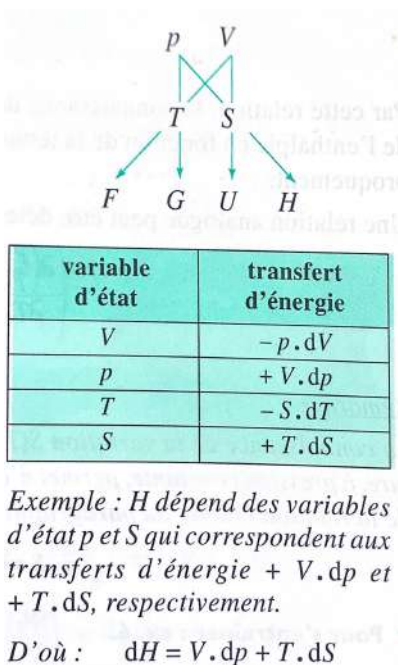


FIGURE 3.1 – Moyen mémotechnique pour circuler entre les grandeurs thermodynamiques [3]

— Si $W' > 0$ (reçu) alors : $\Delta G \leq W'$ l'augmentation de G est inférieure au travail reçu

— Si $W' < 0$ (cédé) alors : $|\Delta G| \geq |W'|$: W' fourni est inférieur à la diminution de G .

Dans le cas particulier où $W' = 0$ alors $\Delta G \leq 0$ ne peut que décroître lors d'une transformation monotherme et monobare spontanée et on atteint l'état d'équilibre lorsque $\Delta G = 0$, c'est à dire lorsque G est minimum.

3.2 Variation élémentaire d'enthalpie libre dG

Par différentiation de $G = H - T \cdot S$, on obtient :

$$dG = dH - d(T \cdot S) = dH - T \cdot dS - S \cdot dT = V \cdot dP + \delta W' + T \cdot dS - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (3.5)$$

D'où :

$$dG = V \cdot dP + \delta W' - S \cdot dT \quad (3.6)$$

Et ainsi :

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT \quad (3.7)$$

Remarque — On rappelle ici :

Pour une transformation élémentaire réversible : $\delta W = -Pdv$ et $dS = \delta Q/T$ donc :

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV \quad (3.8)$$

et :

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP \quad (3.9)$$

3.3 Conséquences pour un système soumis aux seules forces

3.3.1 Relations de Maxwell

Les variations élémentaires des fonctions d'état sont des différentielles exactes. Il en résulte les relations suivantes, connues sous le nom de **relations de Maxwell** :

$P = -(\frac{\partial U}{\partial V})_T = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T$	$V = (\frac{\partial H}{\partial P})_S = (\frac{\partial G}{\partial P})_T$
$S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -(\frac{\partial G}{\partial T})_P$	$T = -(\frac{\partial U}{\partial S})_V = -(\frac{\partial H}{\partial S})_P$

TABLE 3.1 – Relations de Maxwell

3.3.2 Relation de Gibbs-Helmholtz

On remplace par les expressions de Maxwell :

$$G = H - T.S = H + T.(\frac{\partial G}{\partial T})_P \quad (3.10)$$

En multipliant cette relation par $\frac{-1}{T^2}$, on obtient :

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}.(\frac{\partial G}{\partial T})_P = (\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T})_P \quad (3.11)$$

D'où la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$(\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T})_P = -\frac{H}{T^2} \quad (3.12)$$

Par cette relation, la connaissance de la variation $H(T)$, à pression constante, de l'enthalpie en fonction de la température permet d'en déduire $G(T)$ et réciproquement. On peut écrire une relation analogue avec F et U .

3.4 Variation d'énergie interne et d'enthalpie d'un corps pur

3.4.1 Corps pur monophasé

On considère n moles d'un corps pur monophasique dans une enceinte fermée. On choisit d'exprimer son énergie interne en fonction des variables T et V :

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV \quad (3.13)$$

Dans le cas particulier d'une transformation isochore et sans travail.

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT = \delta Q_V \quad (3.14)$$

On définit alors C_V , la capacité calorifique molaire à volume constant :

$$C_V = \frac{1}{n}(\frac{\partial U}{\partial T})_V \quad (3.15)$$

On peut faire la même étude pour une transformation isobare, cette fois ci en prenant non pas U mais H :

$$dH = (\frac{\partial H}{\partial T})_P dT = \delta Q_P \quad (3.16)$$

On définit alors C_P , la capacité calorifique molaire à pression constante :

$$C_P = \frac{1}{n}(\frac{\partial H}{\partial T})_P \quad (3.17)$$

Dans le cas des phases condensées, la pression a peu d'influence sur le volume et on a donc :

$$C_P \approx C_V \quad (3.18)$$

On a donc en prenant les "bons" jeux de variables :

$$\delta Q = n.C_{V,P}dT \quad (3.19)$$

Remarque – Cette expression est une approximation. En effet, il faut corriger par un coefficient de chaleur latente de dilatation/compression que l'on néglige souvent.

3.4.2 Corps pur diphasé en équilibre

Le changement de phase ou changement d'état d'un corps pur est une transformation correspondant au passage d'une quantité de matière n du corps pur de la phase 1 à la phase 2. Nous considérons dans ce qui suit que le changement d'état réalisé à la température T et à la pression P correspondant à l'équilibre. Les transformations sont réversibles.

Les changements d'état sont appelés :

- **fusion** : solide $\rightarrow$ liquide
- **vaporisation** : liquide $\rightarrow$ gaz
- **sublimation** : solide $\rightarrow$ gaz

Chaque changement d'état s'accompagne d'un transfert de chaleur Q qui est aussi la variation d'enthalpie ΔH au cours de la transformation :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q = n \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} H_m \quad (3.20)$$

Avec $\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m$ l'enthalpie molaire de changement d'état.

Remarque – Les termes chaleur latente molaire ou encore chaleur latente massique sont également rencontrés mais on évitera de les utiliser.

3.5 Application aux gaz parfaits

Remarque – Si on parle de gaz parfait on aura forcément une question sur les hypothèses du modèle :

- Interactions moléculaires du gaz peuvent être négligées à l'exception des chocs.
- Les molécules sont considérées comme des points.

L'équation d'état est :

$$PV = nRT \quad (3.21)$$

Attention, U et H ne dépendent que de la température et de la nature chimique du gaz (1ère Loi de Joule).

$$dU = nC_V dT, dH = nC_P dT \quad (3.22)$$

Par ailleurs :

$$H = U + PV = U + nRT \quad (3.23)$$

Donc :

$$dH = dU + nRdT \quad (3.24)$$

et :

$$nC_P dT = nC_V dT + nRdT \quad (3.25)$$

Ainsi :

$$C_P - C_V = R \quad (3.26)$$

Qui correspond à la relation de Mayer pour un GP.

Lorsque l'on a un mélange de gaz, on peut dire qu'il est **idéal** s'il se comporte comme un gaz parfait.

Définition – Pression partielle : la pression partielle du gaz i dans un mélange est la pression qu'exercerait ce gaz i s'il occupait seul le volume total V : $P_i V = n_i R T$

On a d'après la loi de Dalton :

$$P = \sum_i P_i \quad (3.27)$$

Si on fait le rapport des deux équations d'états on obtient :

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (3.28)$$

La fraction molaire du gaz i dans le mélange d'où :

$$P_i = x_i P \quad (3.29)$$

On peut enfin écrire :

$$P_i = C_i RT \quad (3.30)$$

Chapitre 4

Potentiel chimique et grandeurs molaires partielles

4.1 Grandeurs molaires partielles

Remarque – Si l'élément imposé c'est grandeurs molaires partielles, on peut faire une manip introductive. On prend de l'eau et de l'éthanol. On prélève à la pipette 50 mL d'eau et 50 mL d'éthanol. On voit que ça ne fait pas 100 mL.

4.1.1 Définitions

Considérons une grandeur d'état extensive Z d'un système monophasique ouvert comprenant plusieurs constituants. Un postulat expérimental conduit à poser que toute grandeur extensive Z d'un système uniforme est fonction de T, P et des nombres de moles n_i , ce que l'on notera :

$$Z(T, P, n_1, n_2, \dots) = Z(T, P, n_i) \quad (4.1)$$

Définition – Grandeur molaire : la grandeur molaire est la valeur prise par la valeur extensive divisé par n . On la définit également comme la dérivée partielle.

$$Z_m = \frac{Z}{n} \quad (4.2)$$

$Z(n, T, P)$ est extensive, $Z_m(T, P)$ est intensive.

$$Z(n, T, P) = nZ_m(T, P)$$

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Pour, $Z(n, T, P)$:

$$dZ(n, T, P) = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{P, T} dn$$

$$dZ(n, T, P) = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n} dP + Z_m dn$$

Identité d'Euler

Soit une valeur extensive Z , on a :

$$Z = \sum_i n_i Z_i$$

Equation de Gibbs-Duhem

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.3)$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (4.4)$$

$$dG = d\left(\sum_i n_i z_i\right) = \sum_i z_i dn_i + \sum_i n_i dz_i \quad (4.5)$$

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (4.6)$$

4.2 Le potentiel chimique concept et propriétés

4.2.1 Définition du potentiel chimique

On définit le potentiel chimique comme :

Définition – Soit n_i la quantité de matière du constituant i dans la phase et G l'enthalpie libre de cette phase. Par définition le potentiel chimique du constituant i est :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (4.7)$$

Si on cherche à re-écrire dG en introduisant le potentiel chimique, on a en différenciant :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (4.8)$$

On a donc :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.9)$$

Physiquement qu'est-ce que c'est ? On peut dire que ça correspond à l'énergie molaire nécessaire pour placer l'espèce dans la phase en question en prenant pour référence l'espèce dans le vide. C'est une façon plus avec les doigts de voir les choses.

On peut définir le potentiel chimique à partir des différentes grandeurs thermodynamiques :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} \quad (4.10)$$

En appliquant le théorème d'Euler à la définition du potentiel chimie à partir de G :

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \mu_i \quad (4.11)$$

A partir de la relation précédente :

$$dG = d\left(\sum_i n_i \mu_i\right) = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.12)$$

Donc :

$$-S.dT + V.dP = \sum_i n_i d\mu_i \quad (4.13)$$

Il s'agit de la relation de **Gibbs-Duhem**. Dans le cas particulier fréquent où T et P sont constantes, on obtient :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (4.14)$$

Cette relation traduit physiquement le fait que dans un système monophasique, les potentiels chimiques des différents constituants ne sont pas indépendants. C'est par exemple utile pour expliquer le relargage que l'on fait en chimie expérimentale.

4.2.2 Propriété du potentiel chimique à l'équilibre

Ce potentiel présente différentes propriétés dont une qui va être particulièrement importante dans notre cas :

Propriété : Lorsque deux phases d'un corps pur coexistent, leurs potentiels chimiques sont égaux.

Soit un système composé de deux phases : on se place dans le cas le plus général possible. On considère pour la phase alpha la température T^α , la pression P^α et la quantité de matière n_i^α , ainsi que l'enthalpie libre G^α .

A l'équilibre thermique on a :

$$T^\alpha = T^\beta = T \quad (4.15)$$

A l'équilibre mécanique :

$$P^\alpha = P^\beta = P \quad (4.16)$$

On a un système qui est fermé donc :

$$n_i^\alpha + n_i^\beta = n \quad (4.17)$$

L'enthalpie libre du système est par extensivité :

$$G = G^\alpha + G^\beta \quad (4.18)$$

Ainsi :

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = (V^\alpha + V^\beta)dP - (S^\alpha + S^\beta)dT + \sum_i (\mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta) \quad (4.19)$$

On a également :

$$dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0 \quad (4.20)$$

donc :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i ((\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)dn_i^\alpha) \quad (4.21)$$

A l'équilibre isotherme-isobare : on simplifie les dP et dT donc G minimum implique que :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha} \right)_{P,T,n_j} = 0 \quad (4.22)$$

Donc on trouve que les potentiels chimiques sont égaux dans les deux phases ce qui est particulièrement intéressant dans notre cas.

4.2.3 Evolution de la réaction

La composition d'un système physico-chimique peut varier :

- soit par suite de **transformation physico-chimique** (seule possibilité si le système est fermé)
- soit en plus, par suite d'un **transfert de matière** avec l'extérieur si le système est ouvert.

Pour un système fermé sans variation de composition où le seul travail est celui des forces de pression extérieures. Les fonctions d'état ne dépendent que de deux variables. U(V,S) et G(T,P). Pour un système monophasé, de composition variable comportant N constituants, les quantités n_i des constituants sont aussi des variables d'état. Les fonctions d'état extensives du système dépendent alors de N+2 variables indépendantes.

A partir de là, on peut définir le sens d'évolution d'un système hors équilibre.

$$dG = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)dn_i^\alpha \quad (4.23)$$

Celui-ci évolue spontanément de manière à minimiser dG soit $dG < 0$. Une espèce i se déplace spontanément vers les potentiels chimiques décroissants.

Nous avons dans cette partie défini le potentiel chimique de la manière la plus générale possible et démontré une propriété importante de celui-ci. Nous allons maintenant dans ce cadre nous intéresser au cas des phases condensées.

Remarque – On peut observer l'influence de P et T sur le potentiel chimique. On applique le théorème de Schwarz.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = \frac{\partial(-S)}{\partial n_i} = -S_{m_i} \quad (4.25)$$

Avec S_{m_i} l'entropie molaire du mélange.

Si on fait la même chose pour l'influence de P :

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) \quad (4.26)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right) = V_{m_i} \quad (4.27)$$

En phase gazeuse V_{m_i} dépend de P, on ne s'intéresse pas à ce cas.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial(H - TS)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (4.28)$$

Donc :

$$\mu_i = h_i - T s_i \quad (4.29)$$

et :

$$\left(\frac{\partial(\frac{\mu_i}{T})}{\partial T} \right)_{P,n_j} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_j} - \frac{\mu_i}{T^2} = \frac{1}{T^2} (-T s_i - \mu_i) = -\frac{h_i}{T^2} \quad (4.30)$$

Ce qui correspond à la relation de **Gibbs-Helmholtz pour le potentiel chimique**.

Remarque – L'influence de la température sur le potentiel chimiques est sensiblement la même quel que soit l'état physique des constituants i.e ça reste du même ordre de grandeur.

Chapitre 5

Expressions des potentiels chimiques

Remarque — Attention, dans cette partie les conventions seront particulièrement importantes. On prendra un soin tout particulier aux notations

Remarque — Ici, le 0 correspondra à l'état standard : ce qui correspond à la pression de 1 bar soit 10^5 Pa. Cette convention a été posée en 1982. L'état standard en solution est celui qui est exprimé en terme de molalité. Les autres sont des cas particuliers.

5.1 Potentiel chimique en phase gazeuse

5.1.1 Gaz parfait pur

La relation donnant la variation du potentiel chimique avec la pression est :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V_{m_i}^* \quad (5.1)$$

Or on a grâce à l'équation des gaz parfaits :

$$V_{m_i}^* = \frac{RT}{P} \quad (5.2)$$

En intégrant :

$$\int_{\mu_i^0}^{\mu_i^*} d\mu_i^* = \int_{P^0}^{P^*} RT \cdot \frac{dP}{P} \quad (5.3)$$

Soit en intégrant :

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (5.4)$$

Remarque — L'état standard d'un GP est l'état de ce gaz pur à la pression standard.

5.1.2 Gaz parfait en mélange idéal

L'équation d'état d'un mélange idéal de gaz parfaits est :

$$PV = \left(\sum_i n_i\right)RT \quad (5.5)$$

On peut montrer (voir Durupthy p.38) que :

$$\mu_i(T, P, y_i) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \cdot \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) \quad (5.6)$$

Soit en re-écrivant la pression partielle :

$$\mu_i(T, P, y_i) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) + RT \ln(y_i) \quad (5.7)$$

Ici le potentiel $\mu_i^0(T, P^0)$ correspond au potentiel chimique du gaz parfait pur à la température T et sous la pression P^0 .

5.1.3 Gaz réel pur ou en mélange

L'écart à l'idéalité dans le comportement du gaz réel par rapport au gaz parfait peut être décrit en utilisant une nouvelle grandeur f_i , nommée **fugacité**. C'est une grandeur qui dépend de la température T, de la pression et de la composition. L'expression du potentiel chimique du gaz réel, proposé par analogie avec celle du GP en mélange idéal est :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{f_i}{P^0}\right) \quad (5.8)$$

Fugacité et pression ont les mêmes dimension et unité. La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz s'il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède réellement sous la pression partielle P_i . Les valeurs de la fugacité et de la pression partielle restent très proches, en dehors du domaine des pressions élevées (voir Fig. 5.1).

$p(\text{bar})$	$f(\text{bar})$	ϕ
1	1	1,00
50	49	0,98
100	97	0,97
400	424	1,06
800	1 190	1,49
1 000	1 830	1,83

FIGURE 5.1 – Pression, fugacité et facteur de fugacité [3]

On définit le facteur de fugacité ou coefficient de fugacité comme :

$$\Phi_i(T, P, y_i) = \frac{f_i(T, P, y_i)}{P_i} \quad (5.9)$$

Pour un gaz parfait ce coefficient est égal à 1.

5.2 Potentiel chimique en phase condensée

Définition – Corps pur : unique constituant de la phase

Des phases condensées sont considérées indépendantes de la pression. On définit l'état corps par une astérisque

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V_m^* = \frac{M}{\rho} \quad (5.10)$$

A T constante

$$d\mu^* = \frac{M}{\rho} dP \quad (5.11)$$

On intègre entre une pression P^0 de référence et la pression P

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + \frac{M}{\rho} (P - P^0) \quad (5.12)$$

On considère qu'en chimie la variation $\frac{M}{\rho}(P - P^0)$ est très faible. Sauf justement dans le cas de l'osmose que l'on considérera après.

$$\mu^*(T, P) \approx \mu^0(T) \quad (5.13)$$

5.3 Mélange en phase condensée

Attention, dans un premier temps on doit faire attention aux conventions que l'on utilise parce que ça va donner une signification physique différente.

Définition — En "convention mélange", les expressions du potentiel chimique des constituants font référence aux corps purs ; en "convention solution", les expressions du potentiel chimique font référence au comportement infiniment dilué en solution.

Remarque — En convention "mélange", tous les constituants ont des rôles symétriques alors qu'en convention "solution", on fait jouer à l'un des constituants, **le solvant** un rôle particulier. Les autres constituants sont appelés **solutés**

5.3.1 Mélange idéal

Un mélange est idéal si, pour tout constituant i , le potentiel chimique est relié au potentiel chimique du constituant i pur et à sa fraction molaire x_i par l'expression :

$$\mu_i^{id}(T, P, cd, x_i) = \mu_i^*(T, P, cd) + RT \ln(x_i) \quad (5.14)$$

Convention mélange $\mu_i^*(T, P, cd)$ potentiel chimique du composant pur dans l'état physique considéré pour le mélange, sous la pression P et à la température T .

5.3.2 Mélange non-idéal

Une solution idéale implique des conditions impossibles à atteindre, on utilise en pratique uniquement des solutions non idéales. On approxime le comportement non idéal en introduisant un facteur de non idéalité.

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(a_i) \quad (5.15)$$

ou en négligeant l'influence de la pression on a :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(a_i) \quad (5.16)$$

avec :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (5.17)$$

Dans le cas idéal on a ce facteur d'activité qui est égal à 1.

5.3.3 Constituant soluté d'une solution

Pour exprimer le potentiel chimique d'un soluté dans une solution, il est fait référence à un état infiniment dilué. On peut décrire les états en fonction de la concentration molaire, molalité ou fraction molaire.

Encart — molalité : la molalité d'un constituant est le rapport de la quantité n_i du constituant de à la masse m_s du solvant.

$$m_i = \frac{n_i}{m_s} \quad (5.18)$$

Si on écrit en fonction de la concentration, l'expression générale du potentiel chimique en solution est :

$$\mu_i(T, P, c_i) = \mu_{i, c_{inf}}^{ref}(T, P, c^0) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right) + RT \ln(\gamma_{i,c}) \quad (5.19)$$

Avec $\gamma_{i,c}$ le coefficient d'activité :

$$a_{i,c} = \gamma_{i,c} \cdot \frac{c_i}{c^0} \quad (5.20)$$

$\mu_{i,c_{\text{inf}}}^{\text{ref}}(T, P, c^0)$ est le potentiel chimique du constituant B_i lorsque simultanément :

— $\gamma_{i,c} = 1$ c'est à dire lorsque le soluté se comporte comme en solution infiniment diluée (d'où l'indice inf).

— $c_i = c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration de référence. C'est le potentiel chimique d'un état hypothétique du soluté.

Ce potentiel chimique de référence est défini pour la pression P . Il est relié au potentiel chimique de référence noté $\mu_{i,c_{\text{inf}}}^0(T, P^0)$ pour une pression donnée par :

$$\mu_{i,c_{\text{inf}}}^{\text{ref}}(T, P, c^0) = \mu_{i,c_{\text{inf}}}^0(T, P^0) + \int_{P^0}^P V_i dP \quad (5.21)$$

En pratique on considérera qu'en phase condensée les deux sont égales.

Les différentes expressions des potentiels chimiques pour les différentes grandeurs sont présentées dans la Fig. 5.2.

échelle de concentration	expression du potentiel chimique	activité et coefficient d'activité
concentration molaire c_i	$\mu_i(T, p, \text{soluté}, c_i) = \mu_{i,c,\infty}^0(T, \text{soluté}) + RT \cdot \ln a_{i,c} \quad (\text{II.40})$	$a_{i,c} = \gamma_{i,c} \cdot \frac{c_i}{c^0}$ $\lim_{\sum c_i \rightarrow 0} \gamma_{i,c} = 1$
molalité m_i	$\mu_i(T, p, \text{soluté}, m_i) = \mu_{i,m,\infty}^0(T, \text{soluté}) + RT \cdot \ln a_{i,m} \quad (\text{II.41})$	$a_{i,m} = \gamma_{i,m} \cdot \frac{m_i}{m^0}$ $\lim_{\sum m_i \rightarrow 0} \gamma_{i,m} = 1$
fraction molaire x_i	$\mu_i(T, p, \text{soluté}, x_i) = \mu_{i,x,\infty}^0(T, \text{soluté}) + RT \cdot \ln a_{i,x} \quad (\text{II.42})$	$a_{i,x} = \gamma_{i,x} \cdot x_i$ $\lim_{\sum x_i \rightarrow 0} \gamma_{i,x} = 1$

FIGURE 5.2 – Tableau des potentiels chimiques [3]

Un tableau récapitulatif complet des formules des potentiels chimiques est donnée dans la Fig. 5.3.

état physique	référence	variable de composition	potentiel chimique	activité a_i et fugacité	état standard	cas limites	
gaz	gaz pur sous pression nulle	pression partielle $p_i = y_i \cdot p$	$\mu_i(T, p, \text{g réel}, y_i) = \mu_i^0(T, \text{g}) + RT \cdot \ln \frac{f_i}{p^0}$ $= \mu_i^0(T, \text{g}) + RT \cdot \ln \frac{\phi_i p_i}{p^0}$	$f_i = \phi_i p_i$ f_i fugacité ϕ_i coefficient de fugacité $\lim_{p \rightarrow 0} \phi_i = 1$	gaz parfait pur de même formule chimique à T sous $p^0 = 1 \text{ bar}$	$\phi_i = 1$ $f_i = p_i$	gaz parfait $\mu_i(T, p, \text{gp}, y_i) = \mu_i^0(T, \text{g}) + RT \cdot \ln \frac{p_i}{p^0}$
• mélange condensé (solide ou liquide) • solide ou liquide pur • solvant d'une solution	corps pur (même état physique)	fraction molaire x_i	$\mu_i(T, p, \text{cd}, x_i) = \mu_i^*(T, p, \text{cd}) + RT \cdot \ln a_i$ $\mu_i^*(T, p, \text{cd}) = \mu_i^0(T, \text{cd}) + \int_{p^0}^p V_i^* dp$	$a_i = \gamma_i \cdot x_i$ $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$	corps pur à T sous $p^0 = 1 \text{ bar}$ (même état physique que dans le mélange à T et p)	$a_i = 1$ $x_i = 1$ $\gamma_i = 1$ $a_i = x_i$	• corps pur • solvant (solution diluée) constituant en mélange idéal $\mu_i(T, p, \text{cd}, x_i) = \mu_i^0(T, \text{cd}) + RT \cdot \ln x_i$
solution (aqueuse ou organique), diluée (en pratique) (indépendance entre les deux solutions)	solution infiniment diluée	molalité m_i	$\mu_i(T, p, \text{soluté}, m_i) = \mu_{i,m,\infty}^0(T, \text{soluté}) + RT \cdot \ln a_{i,m}$	$a_{i,m} = \gamma_{i,m} \cdot \frac{m_i}{m^0}$ $\lim_{\sum m_i \rightarrow 0} \gamma_{i,m} = 1$	état à T , $p^0 = 1 \text{ bar}$ du soluté infiniment dilué extrapolé à $m^0 = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$	$\gamma_{i,m} = 1$ $a_{i,m} = \frac{m_i}{m^0}$	$\mu_i(T, p, \text{soluté}, m_i) = \mu_{i,m,\infty}^0(T, \text{soluté}) + RT \cdot \ln \frac{m_i}{m^0}$
		concentration molaire c_i	$\mu_i(T, p, \text{soluté}, c_i) = \mu_{i,c,\infty}^0(T, \text{soluté}) + RT \cdot \ln a_{i,c}$	$a_{i,c} = \gamma_{i,c} \cdot \frac{c_i}{c^0}$ $\lim_{\sum c_i \rightarrow 0} \gamma_{i,c} = 1$	état à T , $p^0 = 1 \text{ bar}$ du soluté infiniment dilué extrapolé à $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$	$\gamma_{i,c} = 1$ $a_{i,c} = \frac{c_i}{c^0}$	solutions très diluées : solutions diluées idéales $\mu_i(T, p, \text{soluté}, c_i) = \mu_{i,c,\infty}^0(T, \text{soluté}) + RT \cdot \ln \frac{c_i}{c^0}$
		fraction molaire x_i	$\mu_i(T, p, \text{soluté}, x_i) = \mu_{i,x,\infty}^0(T, \text{soluté}) + RT \cdot \ln a_{i,x}$	$a_{i,x} = \gamma_{i,x} \cdot x_i$ $\lim_{\sum x_i \rightarrow 0} \gamma_{i,x} = 1$	état à T , $p^0 = 1 \text{ bar}$ du soluté infiniment dilué extrapolé à $x_i = 1$	$\gamma_{i,x} = 1$ $a_{i,x} = x_i$	$\mu_i(T, p, \text{soluté}, x_i) = \mu_{i,x,\infty}^0(T, \text{soluté}) + RT \cdot \ln x_i$

FIGURE 5.3 – Tableau récapitulatif des différentes expressions du potentiel chimique [3]

5.4 Application à l'Osmose

On a du solvant dans deux compartiments donc on a :

$$\mu_{\text{solvant}}^A(T, P, x_1 = 1) = \mu_{\text{solvant}}^B(T, P + \Pi, x_1) \quad (5.22)$$

$$\mu_{\text{solvant}}^*(T, P) = \mu_{\text{solvant}}^*(T, P + \Pi) + RT \ln(x_1) \quad (5.23)$$

$$-\mu_{\text{solvant}}^*(T, P) + \mu_{\text{solvant}}^*(T, P + \Pi) = -RT \ln(x_1) \quad (5.24)$$

On sait qu'on a :

$$d\mu = V_m dP \quad (5.25)$$

On intègre entre P et P+Π.

$$\int_P^{P+\Pi} d\mu^*(T, P) = V_m \int_P^{P+\Pi} dP \quad (5.26)$$

$$-\mu_{\text{solvant}}^*(T, P) + \mu_{\text{solvant}}^*(T, P + \Pi) = V_m \times (P + \Pi - P) \quad (5.27)$$

Ce qui donne finalement :

$$v_{\text{solvant}}^* \Pi = -RT \ln(x_1) \quad (5.28)$$

N'oublions pas ici notre objectif, obtenir à partir de la mesure de la pression osmotique la masse molaire.

On a par conservation de la matière : $x_1 = 1 - x_2$.

On se place dans l'approximation des solutions infiniment diluées où on peut dire que $x_2 \ll 1$ d'où :

$$\ln(x_1) = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 \quad (5.29)$$

On a dans ce régime là également :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \quad (5.30)$$

En appliquant l'identité d'Euler on a :

$$V = n_{\text{solvant}} v_{\text{solvant}}^* + n_{\text{solute}} v_{\text{solute}}^* \quad (5.31)$$

$$V = n_1 v_1^* + n_2 v_2^* \quad (5.32)$$

$$V \approx n_1 v_1^* \quad (5.33)$$

En injectant dans l'équation obtenue précédemment :

$$v_{\text{solvant}}^* \Pi = -RT \ln(x_1) \quad (5.34)$$

$$v_{\text{solvant}}^* \Pi = RT x_2 \quad (5.35)$$

$$v_{\text{solvant}}^* \Pi = RT \frac{n_2}{n_1} \quad (5.36)$$

$$V \Pi = RT n_2 \quad (5.37)$$

$$\Pi = RT [\text{solute}] \quad (5.38)$$

5.5 Application aux diagrammes binaires

Voir autre fiche.

Chapitre 6

Grandeurs de réaction

6.1 Définition

Soit une grandeur X extensive. Pour une transformation élémentaire d'un système ouvert :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i X_i \cdot dn_i \quad (6.1)$$

On introduit la variation de l'avancement comme :

$$dn_i = \nu_i \cdot d\xi \quad (6.2)$$

De cette manière on peut re-exprimer dX :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\sum_i \nu_i \cdot X_i\right) d\xi \quad (6.3)$$

Dans cette expression, on a :

$$\sum_i \nu_i \cdot X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad (6.4)$$

Qui est appelé grandeur de réaction et notée $\Delta_r X$. L'opérateur Δ_r est appelé opérateur de Lewis.

Remarque — Il est particulièrement important de noter que les grandeurs de réaction dépendront toujours de T et de P .

Exemple — On peut par exemple citer :

- l'enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$
- l'enthalpie de réaction est : $\Delta_r H = \sum_i \nu_i \cdot H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$
- l'entropie de réaction est : $\Delta_r S = \sum_i \nu_i \cdot S_i = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}$

On peut alors trouver les relations entre $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S \quad (6.5)$$

On peut ainsi définir la relation de **Gibbs-Helmholtz réactionnelle** :

$$\left(\frac{\partial(\frac{\Delta_r G}{T})}{\partial T}\right)_{T,\xi} = -\frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (6.6)$$

On peut définir de la même manière les grandeurs standard de réaction en se plaçant dans les conditions standards. On rajoute un ⁰ partout.

6.2 Variation des grandeurs standard avec la température

Prenons l'expression suivante :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T) \quad (6.7)$$

On utilise régulièrement l'expression d'Ellingham qui consiste à considérer que les enthalpies et entropies molaires de réaction sont indépendantes de la température. Il peut nous être demandé de justifier cela. Pour cela, on peut utiliser les relations de Kirchhoff. Comment les utiliser ?

On considère la capacité calorifique molaire à pression constante qui caractérise la variation d'enthalpie molaire.

$$c_{P,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P \quad (6.8)$$

Ou dans les conditions standards :

$$c_{P,m}^0 = \left(\frac{\partial H_m^0}{\partial T} \right)_P \quad (6.9)$$

Pour l'enthalpie la relation est :

$$\left(\frac{d\Delta_r H^0}{dT} \right) = \sum_i \nu_i c_{P,i}^0 = \Delta_r C_P^0(T) \quad (6.10)$$

Pour l'entropie on a :

$$\left(\frac{d\Delta_r S^0}{dT} \right) = \sum_i \nu_i c_{P,i}^0 = \frac{\Delta_r C_P^0(T)}{T} \quad (6.11)$$

Ainsi, on peut montrer que le $\Delta\Delta_r$ est très petit et que donc c'est négligeable. En pratique c'est toujours valide dans nos conditions (sauf voir sujet année dernière) et dans nos conditions de températures.

Dans les approximations que l'on fait communément il y a également : pour une réaction entre constituants condensés ou plus généralement pour une réaction ne comportant pas que des constituants gazeux parfaits :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \approx \Delta_r H^0(T) \quad (6.12)$$

Remarque — Pour une transformation isotherme et isobare $dH = \Delta_r H \cdot d\xi$ devient : $dH = \Delta_r H^0 \cdot d\xi$ ce qui fait que l'on a par intégration :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta_r H^0(\xi_2 - \xi_1) \quad (6.13)$$

6.3 Grandeurs standard de formation

6.3.1 Etat standard de référence

Définition — **Etat de référence** : il s'agit en général de son état d'agrégation thermodynamiquement le plus stable à la température et sous la pression considérées. L'état standard de référence correspond à l'état standard de cet état d'agrégation.

Définition — **Etat d'agrégation** : d'un élément recouvre son état physique, sa structure à l'état solide ou son atomicité à l'état gazeux ou liquide. C'est un corps simple de l'élément.

Définition — **Corps simple** : est constitué d'atomes d'un même élément

Définition — **Corps composé** : est constitué d'atomes d'éléments différents

Remarque — Quand il existe à l'état gazeux plusieurs corps simples pour un même élément, c'est le corps simple de plus faible atomicité et présent en quantité notable qui est choisi comme état de référence

6.3.2 Réaction de formation

Définition – La réaction de formation d'une espèce physico-chimique est la réaction de formation de cette espèce à partir des éléments dans leur état de référence à la température et sous la pression considérées; le nombre stoechiométrique de cette espèce dans l'équation bilan est égal à 1.

Exemple – $Ca_{(s)} + C_{(s)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} = CaCO_{3(s)}$

On peut à partir de cela définir les grandeurs standard de formation : il s'agit des grandeurs $\Delta_r X^0$ d'une espèce physico-chimique qui est la grandeur standard de réaction de la réaction de formation de cette espèce physico-chimique.

Remarque – L'enthalpie (libre) standard d'une espèce dans son état de référence est nulle

La grandeur standard de réaction et de formation sont reliées par l'expression suivante :

$$\Delta_r X^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f X_j^0 \quad (6.14)$$

Remarque – C'est une relation particulièrement importante que l'on utilise très souvent. En effet, on peut à partir de cela remonter à l'enthalpie libre standard de réaction.

6.3.3 Quelques réactions particulières

Définition – **enthalpie standard de dissociation de la liaison A-B** : enthalpie standard associée à la réaction :



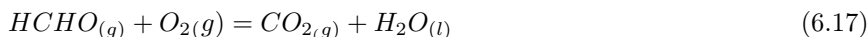
Définition – **enthalpie standard d'ionisation d'une espèce M** : enthalpie associée à la réaction :

$$M_{(g)} = M_{(g)}^+ + e_{(g)}^- \quad (6.16)$$

Bien faire attention, on peut avoir plusieurs ionisations successives. On peut définir à l'inverse l'enthalpie standard d'attachement électronique. A partir de l'opposée de cette grandeur on définit l'affinité électronique.

Définition – **énergie réticulaire d'un cristal ionique** : il s'agit de l'énergie interne standard OK, de la réaction où le cristal est dissocié en ses ions constitutifs

Encart – Le combustion traduit l'oxydation complète de la substance. L'équation bilan peut être écrit de la sorte :



6.4 Application du 1er principe et des grandeurs de réaction au calcul de grandeurs

Le premier principe de la thermodynamique permet de faire des bilans. On arrive toujours à se ramener à une équation de la forme :

$$\Delta X = W + Q \quad (6.18)$$

On s'intéresse particulièrement aux transformations adiabatiques monobares, pour lesquelles, l'enthalpie est la fonction d'état privilégiée.

$$\Delta H = W_{press} + W_{autre} + Q + P\Delta V + V\Delta P \quad (6.19)$$

Ce qui donne :

$$\Delta H = \sum_i \int \Delta_r H_i^0(\xi) d\xi + \sum_i n_i \int_T c_p^0(i) dT + W_{autre} = 0 \quad (6.20)$$

On suppose que $\Delta_r H_i^0(\xi)$ est indépendant de l'avancement et les c_p indépendants de la température et $W_{autre} = 0$. Ainsi :

$$0 = \xi \Delta_r H^0 + \sum_i n_i c_p^0(i) \Delta T \quad (6.21)$$

On peut remonter selon les besoins à la température ou à $\Delta_r H^0$.

Exemple – On va s'intéresser ici à la température de flamme pour un chalumeau à l'acétylène.

On peut calculer n'importe quelle enthalpie en utilisant un cycle de Hess. En effet, comme l'enthalpie est une fonction d'état on peut passer par n'importe quel chemin et le résultat final n'en dépendra pas.

Exemple – Dans notre exemple on va d'abord considérer qu'on réalise la réaction chimique et qu'ensuite il y aura une augmentation de température (voir Fig. 6.1).

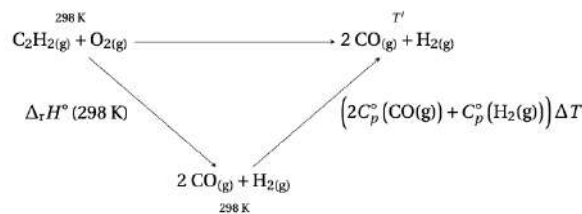


FIGURE 6.1 – Cycle de Hess pour la combustion de l'acétylène, source : Cours Thermodynamique Martin Vérot.

Exemple – En appliquant le premier principe on a donc :

$$\Delta H = W + Q \quad (6.22)$$

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^0 + (2 c_p^0(CO_{(g)}) + c_p^0(H_2O_{(g)})) \Delta T \quad (6.23)$$

Soit :

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^0}{2 c_p^0(CO_{(g)}) + c_p^0(H_2O_{(g)})} \quad (6.24)$$

Attention, lorsque que l'on considère les capacités calorifiques, il faut aussi prendre en compte celle des composés non actifs.

6.5 Application du second principe

On a explicité précédemment le premier principe de la thermodynamique. En écrivant la différentielle exacte de G on a :

$$dG = V.dP - S.dT - \delta_{cree} S.T \quad (6.25)$$

On sait que la différentielle de G est également égale à :

$$dG = V.dP - S.dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.26)$$

Ce qui donne pour une réaction :

$$dG = V.dP - S.dT + \Delta_r G.d\xi \quad (6.27)$$

L'égalité de ces deux expressions impose un critère d'évolution lié aux transformations chimiques :

$$\delta_{cree} S.T = \Delta_r G.d\xi \quad (6.28)$$

Comme $\delta_{cree} S.T$ ne fait que croître jusqu'à un état d'équilibre, le critère d'évolution est donc :

$$\Delta_r G.d\xi < 0 \quad (6.29)$$

Ce critère d'évolution est défini pour une évolution monobare et monotherme, mais on pourrait être dans d'autres conditions ce qui pourrait introduire des critères d'évolution différents. Cette difficulté nécessite l'introduction d'une nouvelle grandeur : **l'affinité chimique**. On la définit comme :

$$A = -\frac{\partial G}{\partial \xi}_{T,P} = -\frac{\partial H}{\partial \xi}_{P,S} = -\frac{\partial U}{\partial \xi}_{V,Q} = -\frac{\partial F}{\partial \xi}_{V,T} \quad (6.30)$$

Le critère d'évolution est alors pour n'importe quel type de transformation :

$$A.d\xi \geq 0 \quad (6.31)$$

On remarque que l'on peut également écrire avec la définition précédente :

$$A = -\Delta_r G = -\sum_i \nu_i \mu_i \quad (6.32)$$

Lorsque le système ne peut plus évoluer, on arrive alors à l'équilibre et on a les conditions d'équilibre :

$$\Delta_r G.d\xi = 0 \quad (6.33)$$

ou

$$A.d\xi = 0 \quad (6.34)$$

On peut récapituler les différentes conditions dans la Fig. 6.2.

$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i$	< 0	> 0	$= 0$
$\mathcal{A} = -\Delta_r G$	> 0	< 0	$= 0$
$d\xi$	> 0	< 0	
sens d'évolution	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{-1}$	équilibre

FIGURE 6.2 – Conditions d'évolution et d'équilibre [3]

Remarque – Dans le programme de PC, tout se fait avec l'affinité chimique, on n'utilise pas du tout le $\Delta_r G$. En BCPST c'est l'inverse.

6.6 Constante d'équilibre

On peut à partir de ce qu'on a fait re-écrire l'expression de l'affinité chimique en fonction du potentiel chimique :

$$-A = \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (6.35)$$

$$-A = \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln(a_i)) = \Delta_r G^0 + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) = \Delta_r G^0 + RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \quad (6.36)$$

On introduit ici le quotient de réaction Q :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (6.37)$$

Remarque – Pour un gaz, on ne parle normalement pas d'activité, mais c'est du pinailage.

Pour une équation donnée, d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$, la constante d'équilibre thermodynamique $K^0(T)$ est définie par la relation :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln(K^0(T)) = 0 \quad (6.38)$$

Cette constante standard ne dépend que de la température. Si on se place dans des conditions réelles, on a K qui dépend de P .

Remarque – Pour des réactions en solution, K^0 dépend également du solvant.

6.7 Relation de Guldberg et Waage ou loi d'action des masses

Si on reprend la condition d'équilibre et la définition de l'affinité chimique.

$$-A = \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q) = RT \cdot (\ln(Q) - \ln(K^0)) = RT \ln\left(\frac{Q}{K^0}\right)$$

Donc à l'équilibre :

$$0 = RT \ln\left(\frac{K^0}{Q_{eq}}\right) \quad (6.39)$$

Donc :

$$K^0(T) = Q_{eq} \quad (6.40)$$

Cette équation correspond à la **loi de Guldberg et Waage** et est particulièrement importante.

Remarque – C'est un résultat très puissant : il montre qu'à une température donnée, la valeur K^0 ne changera pas (en négligeant les effets de la pression sur les phases condensées) mais par contre cela peut correspondre à une infinité de composition de systèmes

Plusieurs cas sont possibles :

- $Q < K^0(T)$ alors la réaction est dans le sens direct jusqu'à atteindre un état d'équilibre
- $Q > K^0(T)$ alors la réaction est dans le sens indirect jusqu'à atteindre un état d'équilibre
- Si $Q = K^0(T)$ alors la réaction est à l'équilibre

Remarque – Atteindre un état d'équilibre n'est pas forcément possible

Remarque – Le fait d'avoir un K^0 élevé ne signifie pas que l'on va aller dans le sens direct. Tout dépend de la valeur du coefficient de réaction.

On peut traduire cela graphiquement en terme d'affinité dans la Fig. 6.3 :

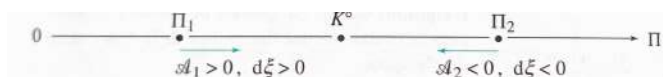


FIGURE 6.3 – Evolution du système en fonction de l'affinité

Une représentation plus complète et plus complexe permettant de déterminer le sens d'évolution de la réaction est présentée dans la Fig. 6.4.

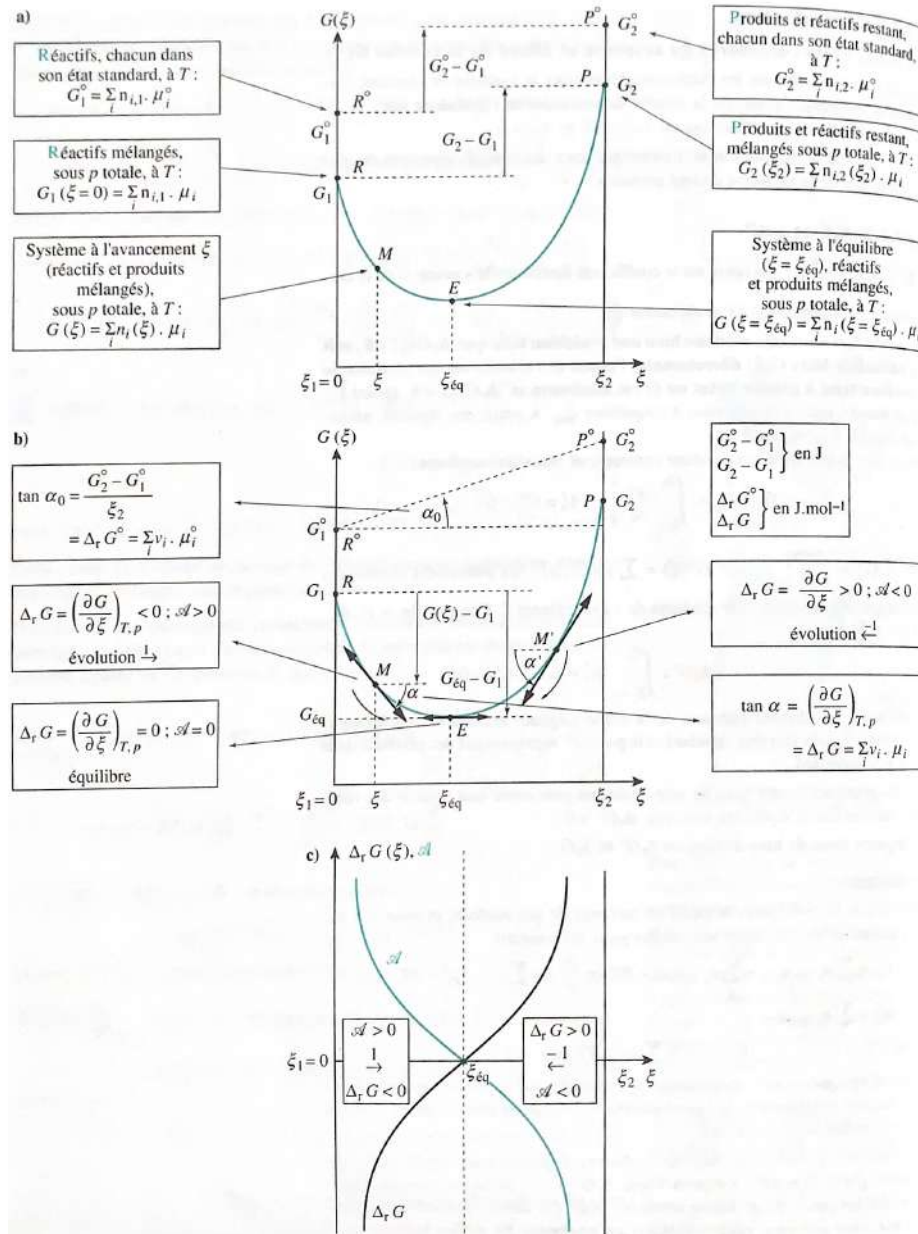


FIGURE 6.4 – Récapitulatif en enthalpie et en affinité des sens d'évolution d'un système [3]

Remarque – Pour avoir des exemples sur cette partie : s'appuyer sur Cours de Martin de Thermodynamique, Durupthy chapitre 4

6.8 Influence de la température sur la constante d'équilibre

Compte tenu de la relation :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \quad (6.41)$$

Compte tenu de la constante d'équilibre :

$$\frac{\Delta_r G^0}{T} = -R \ln(K^0(T)) \quad (6.42)$$

Il en résulte la relation de Van't Hoff qui donne la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température :

$$\frac{d(\ln(K^0(T)))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} \quad (6.43)$$

En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham et en intégrant, on obtient :

$$\ln(K^0(T)) = \ln(K^0(T_0)) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (6.44)$$

Dans certains cas, on peut trouver une température T_i ou température d'inversion pour laquelle $\ln(K^0(T_i)) = 0$.

Remarque – C'est super important dans les processus industriels. La température d'inversion c'est vraiment central. On peut montrer pour le processus de synthèse de l'ammoniac que on chauffe au-delà de la température d'inversion mais que cinétiquement c'est cool.

Cette évolution fait partie de la loi générale de modération : lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.

6.9 Influence de la pression sur l'équilibre - loi de Le Châtelier

Une augmentation de pression appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à température constante provoque un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens pour lequel la réaction s'accompagne à température et pression constantes, d'une diminution de volume. Si dans le système, il existe une phase gazeuse, le volume des phases condensées est alors négligeable devant celui de la phase gazeuse et pratiquement inchangé. L'équilibre évolue alors dans le sens d'une diminution de la quantité de matière de gaz.

A l'inverse, une diminution de pression dans les mêmes conditions provoque un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens correspondant à un accroissement de volume. On peut résumer cela dans la Fig. 6.5.

augmentation de pression	
signe de $\left(\sum_{j,g} \nu_j\right)$	sens de l'évolution
< 0	$\xrightarrow{1}$
> 0	$\xleftarrow{-1}$
$= 0$	aucune évolution

FIGURE 6.5 – Récapitulatif de l'influence de la pression sur l'évolution d'un équilibre [3]

6.10 Influence de l'ajout de composé

Remarque – Cette partie est déjà décrite dans ma fiche sur les réacteurs, c'est bien abordé dans le Durupthy p.149, Cours de Martin.

On notera que deux cas s'offrent à nous :

- cas où on rajoute un composé actif
- cas où on rajoute un composé non actif

Dans les deux cas on joue sur le **quotient réactionnel**.

Chapitre 7

Variance

A quoi sert la variance ?

- Permet de connaître rapidement le nombre de variables intensives d'un système que l'opérateur peut choisir indépendamment pour obtenir un système physico-chimique pour avoir un système à l'équilibre.
- Attention, il n'est pas simple de faire le décompte des différents paramètres.

7.1 Définition de la variance

7.1.1 Modélisation d'un système

Soit un système physico-chimique. Une réaction constitue un **équilibre physico-chimique** lorsque tous ses constituants coexistent : c'est à dire qu'ils sont présents simultanément.

Remarque — Si la réaction est totale dans un sens ou dans l'autre alors il n'y a pas d'équilibre physico-chimique relatif à cette réaction, l'un des constituants au moins étant absent. On dit que le système est à l'équilibre mais que l'équilibre physico-chimique envisagé n'est pas réalisé.

La modélisation du système comprend aussi la fixation de la liste des variables d'état. On se doit de remettre en cause la modélisation du système.

Pour décrire un système, il s'agit de choisir des variables intensives pertinentes. Ces variables sont de deux types :

- Physique : pour la plupart des systèmes étudiés, ces variables intensives sont P et T.
- Chimique : variables décrivant la composition des phases : concentration, fraction molaire, pression partielle ou autre.

Définition — **facteur d'équilibre** : toute variable de description du système en équilibre dont la variation entraîne un déplacement ou une rupture du système.

Cela dépend du système qu'on étudie. La pression ne sera pas facteur d'équilibre en phase condensée.

7.1.2 Variance d'un système physico-chimique

L'expérimentateur a choisi X variables intensives, a priori non indépendantes pour décrire l'état d'équilibre. Il existe Y entre ces variables : la loi de Guldberg et Waage et la somme des fractions molaires qui est égale à 1.

Le nombre $v = X - Y$ positif ou nul, représente le nombre de ces X variables intensives dont l'expérimentateur peut fixer arbitrairement et indépendamment la valeur sans que les Y relations cessent d'être vérifiées. Ce nombre v est la variance du système.

Définition — **variance** : la variance de l'ensemble des états d'équilibre d'un système physico-chimique en équilibre est le nombre nécessaire et suffisant de variables intensives indépendantes dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour atteindre un état d'équilibre de ce système.

Exemple – On va s'intéresser ici à un exemple :



l'état d'équilibre peut être décrit par les variables intensives : P et T et la pression partielle en CO_2 , les fractions molaires du solide x_{CaCO_3} et x_{CaO} donc $X = 5$. Ces variables sont reliées par les relations indépendantes :

$$P(CO_2) = P$$

et

$$K^0(T) = \frac{P(CO_2)}{P^0}$$

et

$$x_{CaCO_3} = 1$$

et

$$x_{CaO} = 1$$

En supposant les solides non miscibles donc $Y = 4$. La variance est donc de $v = 5 - 4 = 1$. La donnée de l'une des variables permet de déterminer les deux autres.

Encart – Une formule qui est souvent utilisée et introduite mais qui n'est plus au programme de prépa est la formule de Gibbs. On ne peut pas l'appliquer directement. Celui ci s'écrit :

$$v = N - R + 2 - \phi \quad (7.2)$$

avec :

- N : le nombre de constituants physico-chimiques
- R : le nombre d'équations d'équilibres linéairement indépendantes
- 2 : variables intensives P et T
- ϕ nombre de phases

En posant $C = N - R$ le nombre de constituants physico-chimiques indépendants on trouve l'expression générale :

$$v = C + 2 - \phi \quad (7.3)$$

On peut vérifier qu'on trouve le même résultat pour l'exemple précédent par cette méthode là.

Un cas un peu particulier est le cas du corps pur :

$$v = 3 - \phi \quad (7.4)$$

Ce qui permet de retrouver les résultats du diagramme de Clapeyron (voir Fig. 7.1).

On voit bien qu'au niveau du point triple tous les paramètres sont fixés et le système est complètement déterminé.

Remarque – Il ne faut pas confondre variance et facteur d'équilibre. Les deux sont cohérentes. Pour plus d'info voir Durupthy p.128

7.1.3 Nombre de degré de liberté

Il est important de ne pas confondre variance et degré de liberté. Le système subit des contraintes imposées par le milieu extérieur. Le nombre de variables intensives que l'expérimentateur reste libre de fixer pour atteindre les équilibres compatibles avec les contraintes déjà imposées par ailleurs au système est appelé **nombre de degré de liberté du système**

$$v = L + K \quad (7.5)$$

Avec L le nombre de degré de liberté et K le nombre de contraintes.

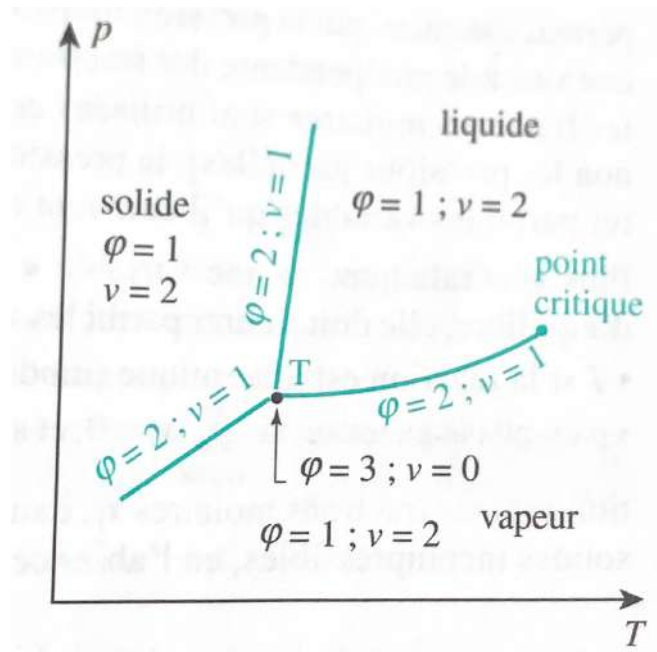


FIGURE 7.1 – Diagramme de Clapeyron d'un composé quelconque [3]

7.2 Variance et rupture d'équilibre

La réaction à prendre en exemple est la dissociation du $\text{CaCO}_{3(s)}$ dont l'équation est :



L'exemple est particulièrement traité à la fois dans le Durupthy p.131 et dans le cours de Martin de Thermodynamique.

Définition – Un système ne pouvant plus évoluer est dit au **repos chimique**.

Définition – Rupture d'équilibre : dans certains cas, il est possible que la condition d'équilibre ne puisse pas être satisfaite. On peut alors avoir une évolution du système jusqu'à la disparition d'un des composés. L'équilibre n'est plus alors possible. Il y a rupture d'équilibre.

Remarque – Lorsqu'on étudie un système chimique, l'équilibre est une hypothèse. Si les conclusions sont incohérentes, l'hypothèse doit être remise en cause.

Remarque – La variance diminue par apparition d'une nouvelle phase et augmente par disparition d'une phase.

Chapitre 8

Les diagrammes binaires

Remarque – C'est une partie importante de la thermochimie et notamment des potentiels chimiques. Cette partie est détaillée dans mon autre fiche et dans le Durupthy.

Chapitre 9

Modèle des mélanges

Remarque – Cette partie peut paraître un peu compliquée néanmoins c’est tombé à l’épreuve A de l’agrégation 2022, on peut également s’entraîner là-dessus avec le DS de thermochimie de Nicolas Scaglione de 2022. La source principale pour cette fiche est [2].

L’intérêt de l’étude des solutions n’est pas à démontrer, nous les retrouvons partout, dans tous les domaines de la chimie ou dans la vie de tous les jours. La compréhension du comportement de ces objets présente donc d’importants enjeux. Le point important étant notamment la possibilité ou non d’équilibres entre les différentes phases d’une solution. Avant de commencer l’étude thermodynamique de ces objets, il est important de savoir les définir.

Définition – Solution : A liquid or solid phase containing more than one substance, when for convenience one (or more) substance, which is called the solvents is treated differently from the other substances, which are called solutes. When, as is often but not necessarily the case, the sum of the mole fractions of solutes is small compared with unity, the solution is called a dilute solution. A superscript attached to the ∞ symbol for a property of a solution denotes the property in the limit of infinite dilution (source IUPAC).

L’objectif est pour commencer d’étudier l’existence des mélanges en solution, leur stabilité et s’ils sont favorisés ou non.

9.1 Entropie de mélange

Réaliser un mélange c’est *augmenter le nombre de configuration accessible à un système* [2]. Le système peut être de plusieurs natures, solide, liquide ou gaz. Commençons par le cas simple du gaz parfait.

9.1.1 Entropie de mélange pour des molécules de gaz

Comme écrit précédemment (dans l’encart sur le troisième principe de la thermodynamique) nous pouvons écrire que l’entropie d’un système peut être définie à partir du nombre d’état Ω de l’espace des phases accessibles pour une énergie totale E donnée.

$$S_N = k \ln \Omega \quad (9.1)$$

Il est possible de relier ce nombre d’état au volume V du gaz et au nombre N de molécules de celui-ci. En effet, le nombre d’état accessibles aux N molécules est proportionnel à V^N . Le facteur de proportionnalité dépendant de l’énergie donne une constante additive à l’entropie $K(E)$. L’entropie du gaz parfait composé de N molécules s’écrit alors :

$$S = k \ln V^N + K(E) = Nk \ln V + K(E) \quad (9.2)$$

Remarque – Par la suite nous définirons l’entropie à une constante additive près donc nous omettrons $K(E)$.

Pour un mélange de deux gaz parfaits A et B, contenus respectivement dans les volumes V_A et V_B les entropies initiales sont donc :

$$S_A = N_A k \ln V_A \quad (9.3)$$

et :

$$S_B = N_B k \ln V_B \quad (9.4)$$

Après le mélange des deux gaz, l'entropie est donc :

$$S_{A+B} = (N_A + N_B) k \ln V_A + V_B \quad (9.5)$$

Ainsi le gain d'entropie dû au mélange dans le volume $V = V_A + V_B$ est :

$$\Delta S = S_{A+B} = (N_A + N_B) k \ln V - S_A = N_A k \ln V_A - S_B = N_B k \ln V_B \quad (9.6)$$

Soit :

$$\Delta S = -k [N_A \ln \frac{V_A}{V} + N_B \ln \frac{V_B}{V}] \quad (9.7)$$

Remarque — Cette équation est importante à plusieurs titre :

- elle montre que l'élément essentiel de la variation d'entropie est la modification du volume accessible.
- c'est la formule que l'on retrouve également pour les phases condensées.

Nous allons maintenant voir comment on peut faire pour obtenir cela dans le cadre des phases condensées et nous allons utiliser un modèle, celui du réseau.

9.1.2 Entropie de mélange pour des phases condensées

Le modèle est assez simple à comprendre et est souvent utilisé : nous plaçons les N molécules sur un réseau cadrillé comme présenté à la Fig.9.1

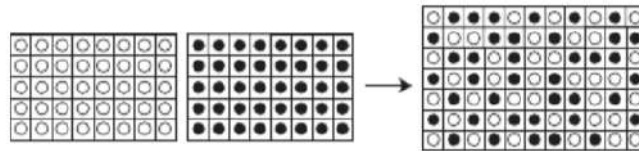


FIGURE 9.1 – Mélange de molécules sur un réseau [2]

Considérons que les N_A molécules du corps A sont disposées sur un réseau comportant N_A sites et pareil pour les molécules B. Le réseau résultant du mélange comporte $N = N_A + N_B$ sites et le même nombre de molécules. **Attention** ce n'est possible que parce que nous considérons des molécules de taille comparables et sans variation de volume. De la même façon que pour le gaz parfait, nous nous intéressons aux configurations possibles.

Avant le mélange :

Les molécules A (resp. B) étant identiques et indiscernables, il n'y a qu'une seule configuration possible.

Après le mélange :

Il y a alors plusieurs dispositions possibles pour le système en fonction des positions relatives des molécules A et B. Ce nombre de configuration est égale au nombre de façons de placer N_A (resp N_B) molécules sur N sites.

$$\Omega = \frac{N!}{N_A!(N! - N_A!)} = \frac{N!}{N_A!N_B!} \quad (9.8)$$

Le gain d'entropie dû au mélange est donc :

$$\Delta S = k \ln \Omega = k [\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!] \quad (9.9)$$

Soit pour N grand en utilisant la formule de Stirling :

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (9.10)$$

$$\Delta S = k \ln \Omega = -k \left[N_A \ln \frac{N_A}{N} + N_B \ln \frac{N_B}{N} \right] \quad (9.11)$$

Il est maintenant possible de faire apparaître de nouvelles grandeurs pour éviter de travailler avec des nombres dépendant de la taille du système : les fractions molaires $X_A = \frac{N_A}{N}$ (resp X_B). En introduisant $n = \frac{N}{N_{avogadro}}$ on a finalement.

$$\Delta S = -nR[X_A \ln X_B + X_B \ln X_A] \quad (9.12)$$

Cette quantité sera positive pour n'importe quelle valeur de X ce qui signifie que le mélange sera **toujours favorisé entropiquement**. On observe un maximum pour $X_A = X_B = 0.5$ où $\Delta S = R \ln(2)$ soit 0.7 kT. C'est en partie pour cela qu'il n'existe pas de mélanges purs.

9.1.3 Modèle des solutions idéales

Les mélanges idéaux sont des mélanges pour lesquels l'effet entropique est le seul effet du mélange. Cela impose trois conditions :

- Il n'y a pas d'effets énergétiques, donc pas de dégagement ou d'absorption de chaleur.
- Il n'y a pas d'effet de réorganisation du solvant : il y a seulement une substitution de molécules.
- Il n'y a pas de variation du volume lors du mélange : le volume par molécule est conservé.

Ces solutions sont les seuls mélanges pour lesquels les propriétés du mélange suivent une règle d'additivité.

Attention, la plupart des mélanges ne sont pas idéaux. Les mélanges isotopiques sont la plupart du temps considéré comme idéaux à cause de leur difficulté à les séparer.

9.2 Energie de mélange

Nous avons pour l'instant discuté des effets entropiques, néanmoins il y a également des effets énergétiques en jeu. En effet, s'il n'y avait que l'entropie en jeu il y aurait forcément mélange complet, or il existe de nombreux cas où on observe uniquement un équilibre partiel, avec par exemple les dissolution partielles. C'est ce qu'on peut observer dans les solutions saturées.

La raison principale pour laquelle on n'observe pas des mélanges complets est l'existence d'interactions entre molécules. Par exemple les interactions de Van der Waals peuvent favoriser les mélange dans le cas de molécules de même nature. Il faut donc prendre en compte ces effets énergétiques. Pour cela nous continuons à nous appuyer sur le modèle du réseau.

9.2.1 Décompte des interactions de paires

Chaque site du réseau est entouré de z plus proches voisins. On se limite au calcul des interactions avec le plus proche voisin. On répartit les molécules A et B sur le réseau en supposant comme précédemment que les molécules ont la même taille. Deux cas sont à considérer :

Avant le mélange :

Au départ, les corps A et B sont séparés. Le nombre de paires AA (resp. BB) est donc :

$$N_{AA} = \frac{zN_A}{2} \quad (9.13)$$

Si les énergies d'interactions sont w_{AA} et w_{BB} on a donc :

$$H_{\text{séparés}} = \left(\frac{z}{2}\right)N_A w_{AA} + \left(\frac{z}{2}\right)N_B w_{BB} \quad (9.14)$$

Après le mélange :

En plus des paires AA et BB il y a la formation de paires AB. On a donc :

$$H_{\text{mélangés}} = N_{AA}w_{AA} + N_{BB}w_{BB} + N_{AB}w_{AB} \quad (9.15)$$

La variation d'énergie lors du mélange est donc :

$$\Delta H = [N_{AA} - \left(\frac{z}{2}\right)N_A]w_{AA} + [N_{BB} - \left(\frac{z}{2}\right)N_B]w_{BB} + N_{AB}w_{AB} \quad (9.16)$$

Les nombres de paires sont inconnues mais reliées par la règle de somme.

$$2N_{AA} + N_{AB} = zN_{AB} \quad (9.17)$$

$$2N_{BB} + N_{AB} = zN_B \quad (9.18)$$

En utilisant cette règle on obtient :

$$\Delta H = N_{AB}w \quad (9.19)$$

Avec dans cette expression, $2w$ l'énergie de remplacement d'une paire AA et une paire BB par deux paires AB :

$$2w = 2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB} \quad (9.20)$$

Cette énergie de substitution est en général positive. Dans le cas des interactions de Van der Waals :

$$w_{AB} = -K_A K_B; w_{AA} = -K_A^2; w_{BB} = -K_B^2$$

Dans ce cas :

$$2w = (K_A - K_B)^2 \quad (9.21)$$

Qui est une quantité positive qui s'oppose au mélange.

Il nous reste néanmoins à exprimer N_{AB} .

9.2.2 Hypothèse de mélange aléatoire

Il reste juste à exprimer N_{AB} en fonction de quantités connues. Pour cela on réalise une hypothèse de champ moyen, c'est à dire que la présence d'une molécule A sur un site ne modifie pas les probabilités d'avoir A ou B sur les sites voisins. Dans ce cas, le nombre de paires AB est égal au nombre de molécules A c'est à dire NX_A , multiplié par le nombre moyen de voisins B de chacune, c'est-à-dire zX_B :

$$N_{AB} = zNX_A X_B \quad (9.22)$$

Et nous pouvons récrire l'énergie de mélange en fonction des fractions molaires :

$$\Delta H = zNX_A X_B w \quad (9.23)$$

Travailler avec des grands nombres comme N peut être malaisé, ainsi on définit une variation d'énergie par mome due au mélange, $W = zNaw$. On a alors :

$$\Delta E = nWX_A X_B \quad (9.24)$$

Si W est positif, alors la variation d'énergie sera également toujours positive. Elle va s'opposer au mélange.

9.2.3 Solutions régulières

On appelle solutions régulières les mélanges où les effets entropiques et énergétiques que nous venons d'évoquer sont les seuls effets du mélange. Cette définition impose deux conditions :

- Il n'y a pas d'autres effets entropiques,
- Il n'y a pas de variation de volume au mélange

Cela signifie qu'il s'opère une simple substitution des molécules du solvant par celles du soluté. Ce sont deux des trois conditions caractérisant un mélange idéal mais on autorise cette fois les effets énergétiques lors du mélange. Avec :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9.25)$$

On peut déterminer la variation d'enthalpie libre en fonction des quantités précédemment déterminées :

$$\Delta G = nWX_A X_B + nRT[X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)] \quad (9.26)$$

L'enthalpie libre ici ne dépend que des fractions molaires.

9.3 critère d'équilibre de phases

On cherche à savoir dans quelles limites le mélange est favorable. Soit X la fraction molaire X en "soluté" :

$$\Delta G = nWX(1 - X) + nRT(X \ln(X) + (1 - X) \ln(1 - X)) \quad (9.27)$$

La forme générale de ΔG dépend de la valeur de W par rapport à $2RT$. Plusieurs cas peuvent être rencontrés :

- Si $W < 2RT$: les liquides sont miscibles en toutes proportions. Ce sont ici les effets entropiques qui l'emportent.
- Si $W > 2RT$: alors on peut observer des limites de solubilité et alors le terme énergétique devient prédominant et on peut avoir des instabilités du mélange.

9.4 Conclusion

A retenir

- Les deux modèles courant : solutions idéales et solutions régulières avec leurs hypothèses et leur signification.
- La stabilité ou non d'une solution repose sur la compétition entre un facteur entropique et enthalpique. Selon la valeur de W (critère $2RT$), on peut observer des mélanges instables. Le mélange sera toujours entropiquement favorisé. Énergétiquement, ce ne sera pas toujours le cas.
- Retenir l'idée pour les calculs que tout dépend du nombre d'état.

| **Remarque** — Une partie de l'agrégation A de 2022 porte là-dessus. Peut être intéressant pour s'entraîner.

Bibliographie

- [1] Françoise Brénon-Audat. *Thermodynamique chimique*. Hachette Education, 1993.
- [2] Bernard Cabane and Sylvie Henon. *Liquides. Solutions, dispersions, émulsions, gels : Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Humensis, 2015.
- [3] André Durupthy, Claude Mesnil, and Thérèse Zobiri. *Thermodynamique chimique : 2de année PC-PC*. Hachette Livre, 1996.