

CHAPITRE I : DESCRIPTION DES SYSTÈMES CHIMIQUES

*« La thermodynamique n'est pas difficile,
à condition de savoir ce dont on parle. »*

GIAUQUE

I - GÉNÉRALITÉS

- ➡ Systèmes physiques (composition constante)
Grandeur thermodynamique $Z = f(T, P)$
- ➡ Systèmes physico-chimiques (comp. variable)
 $Z = f(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots)$ ← nb moles
- ➡ Mélange : propriétés des constituants différent de celles des corps purs correspondants !
- ➡ Comment décrire ces systèmes à plusieurs constituants et à composition variable ?

1 - LA NOTION DE SOLUTION

- ➡ Solution → phase homogène contenant plusieurs constituants
 - solide (verre...)
 - liquide (saumure...)
 - gaz (air...)
- ➡ Solution gazeuse → mélange gazeux
- ➡ Système hétérogène = plusieurs phases.
Chacune des phases est une solution ou un constituant pur.

2 – LES VARIABLES DE COMPOSITION

- ➡ Pour chacun des n constituants d'un mélange :

m_i (masses) ou n_i (moles)

- ➡ Fraction massique

$$w_i = m_i / (\sum m_i) \quad - \quad \sum w_i = 1$$

- ➡ Fraction molaire

$$x_i = n_i / (\sum n_i) \quad - \quad \sum x_i = 1$$

Normé !

($n-1$ var. indép.)

- ➡ Molarité

$$C_i = [A_i] = n_i / V \quad - \quad \text{mol/m}^3 \text{ (ou mol/L)}$$

- ➡ Molalité : solvant + soluté

$$m_i = \text{nb. moles soluté} / 1000 \text{ g de solvant}$$

II – GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES

➡ Mise en solution → les interactions moléculaires sont modifiées

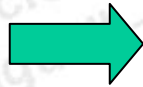
➡ $Z_{\text{solution}}(T,P) \neq \sum x_i Z_{i, \text{pur}}(T,P)$

➡ $Z_{i, \text{solution}}(T,P) \neq Z_{i, \text{pur}}(T,P)$

➡ Grandeurs molaires partielles

1 – GRANDEURS MOLAIRES NON CONSERVATIVES

➡ $V, H, G, S \dots$



différents pour un corps
pur et pour une solution

v_a^* = volume molaire "a" pur (cm^3 / mol)

v_b^* = volume molaire "b" pur (cm^3 / mol)

\bar{v}_a = volume molaire partiel de "a" – dans la solution (cm^3 / mol)

\bar{v}_b = volume molaire partiel de "b" – dans la solution (cm^3 / mol)

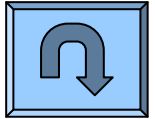
$$V = n_a \times \bar{v}_a + n_b \times \bar{v}_b$$

$$V \neq n_a \times v_a^* + n_b \times v_b^*$$

2 – GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES

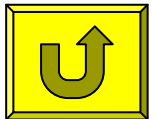
Fonction homogène de degré 1 pour les n_i

$$Z = f(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots)$$



Théorème de Euler

$$Z = \sum_1^n n_i \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_1^n n_i \cdot \bar{z}_i$$



Grandeur molaire partielle ($T, P, n_{j \neq i}$)

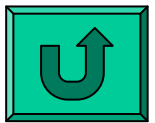
$$\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Intensive (degré 0) – f(composition)
 ΔZ si ajout 1 mole de « i »
à composition constante

LE THÉORÈME DE EULER

Une fonction continue et dérivable de plusieurs variables réelles est homogène de degré p si :

$$f(kx, ky, kz, \dots) = k^p f(x, y, z, \dots)$$



On montre que pour cette fonction :

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

Dérivée \rightarrow degré $(p-1)$

Ici, fonction Z homogène de degré 1 par rapport à n_i

REMARQUE

- La relation $Z = \sum_1^n n_i \cdot \bar{z}_i$ conduit à donner, intuitivement, un sens physique à \bar{z}_i . Par exemple, le volume effectivement occupé par « i » dans la solution...
- Attention ! Ce n'est pas la définition et \bar{z}_i peut être négatif ...
- Définition à partir de la différentielle !
$$\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

3 – RELATION DE GIBBS ET DUHEM

Fonction Z et diff. dZ : $Z = f(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots)$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n} \cdot dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,n} \cdot dP + \sum_1^n \bar{z}_i \cdot dn_i$$

Conséquence du théorème de Euler :

$$Z = \sum_1^n n_i \cdot \bar{z}_i \Rightarrow dZ = \sum_1^n n_i \cdot d\bar{z}_i + \sum_1^n \bar{z}_i \cdot dn_i$$

Identification \rightarrow Relation Gibbs – Duhem

$$\sum_1^n n_i \cdot d\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n} \cdot dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,n} \cdot dP$$

CONSÉQUENCE A T ET P CONSTANTS

$$\sum_1^n n_i \cdot d_{T,P} \bar{z}_i = 0$$

Binaire : relation entre $\bar{z}_1 = f(n_1, n_2)$ et $\bar{z}_2 = f(n_1, n_2)$

$$d_{T,P} \bar{z}_2 = -\frac{n_1}{n_2} d_{T,P} \bar{z}_1$$

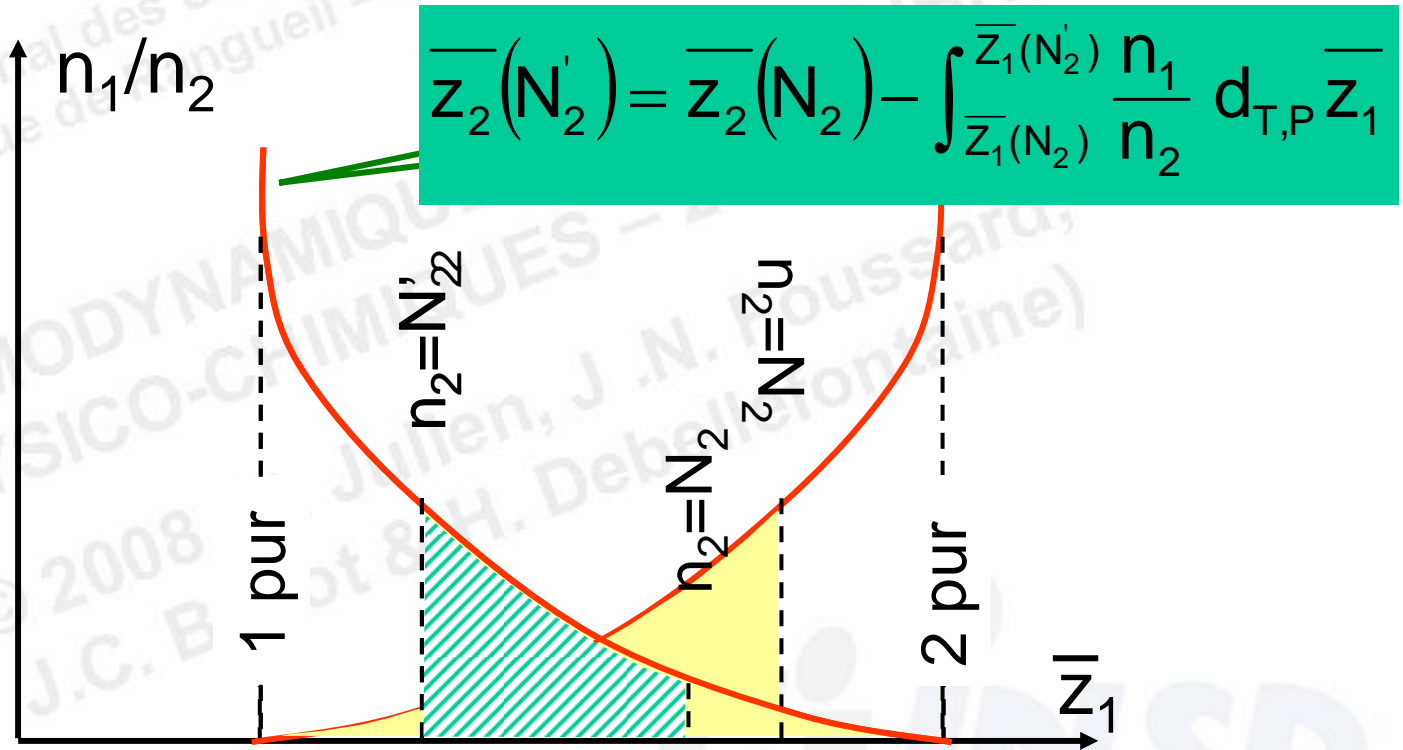
Intégration graphique

$$\bar{z}_2 = z_2^* - \int_{\bar{z}_1(2 \text{ pur})}^{\bar{z}_1(n_2=N_2)} \frac{n_1}{n_2} d_{T,P} \bar{z}_1$$

Facilitée si $n_2 = \text{Cte}$

Utiliser la molalité !

INTÉGRATION GRAPHIQUE DE LA RELATION DE GIBBS - DUHEM



4 – GRANDEUR DE MÉLANGE ET GRANDEUR MOLAIRE APPARENTE

Grandeur de mélange = écart lié au mélange, c à d différence avant (Z^*) et après mélange (Z)

$$\Delta Z_m = Z - Z^* = \sum_1^n n_i \cdot (\bar{z}_i - z_i^*)$$

Si $x_i \rightarrow 1$, alors $(x_{j \neq i} \text{ et } n_{j \neq i}) \rightarrow 0$ et

$$\bar{z}_i \rightarrow z_i^* \text{ et, donc } \Delta Z_m \rightarrow 0$$

Mais attention : $\bar{z}_{j \neq i} \neq z_{j \neq i}^*$

GRANDEUR MOLAIRE APPARENTE (1)

IDÉE DE DÉPART : SOLUTION DILUÉE

- ➡ **Système binaire dilué solvant 1 / soluté 2**
- ➡ **Solvant** en large excès : propriétés en solution sont celles du constituant pur,
- ➡ **Solution diluée** : grandeur molaire apparente du **soluté** Φ_2

$$Z = n_1 \times \overline{z}_1 + n_2 \times \overline{z}_2 = n_1 \times z_1^* + n_2 \times \Phi_2$$

- ➡ Si $n_2 \rightarrow 0$ (**solution infiniment diluée**),
les 2 grandeurs sont identiques



$$\overline{z}_2^\infty = \Phi_2^\infty \neq z_2^*$$

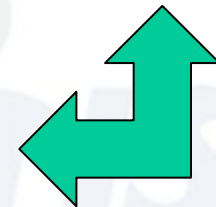
GRANDEUR MOLAIRE APPARENTE (2)

UTILISATION : SOLUTION NON DILUÉE

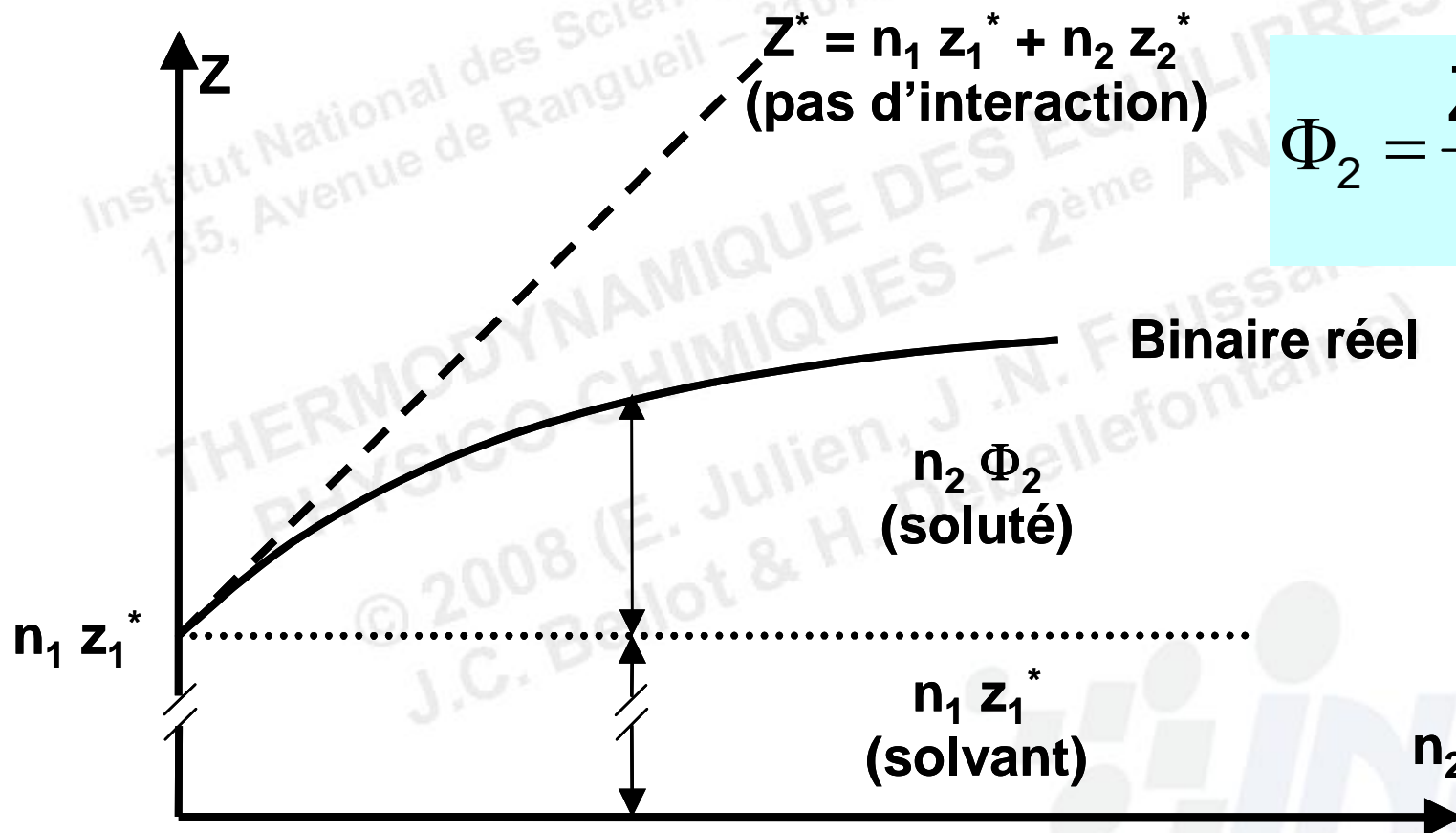
- ➡ **Solvant** en proportions variables : propriétés en solution différent de celles du constituant pur,
- ➡ **Grandeur molaire apparente** du **soluté** Φ_2
- ➡ Un seul paramètre, Φ_2 , au lieu de deux, \bar{z}_1 et \bar{z}_2 pour un binaire

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \bar{z}_2 = \Phi_2 + n_2 \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

$$\bar{z}_2 \neq \Phi_2$$



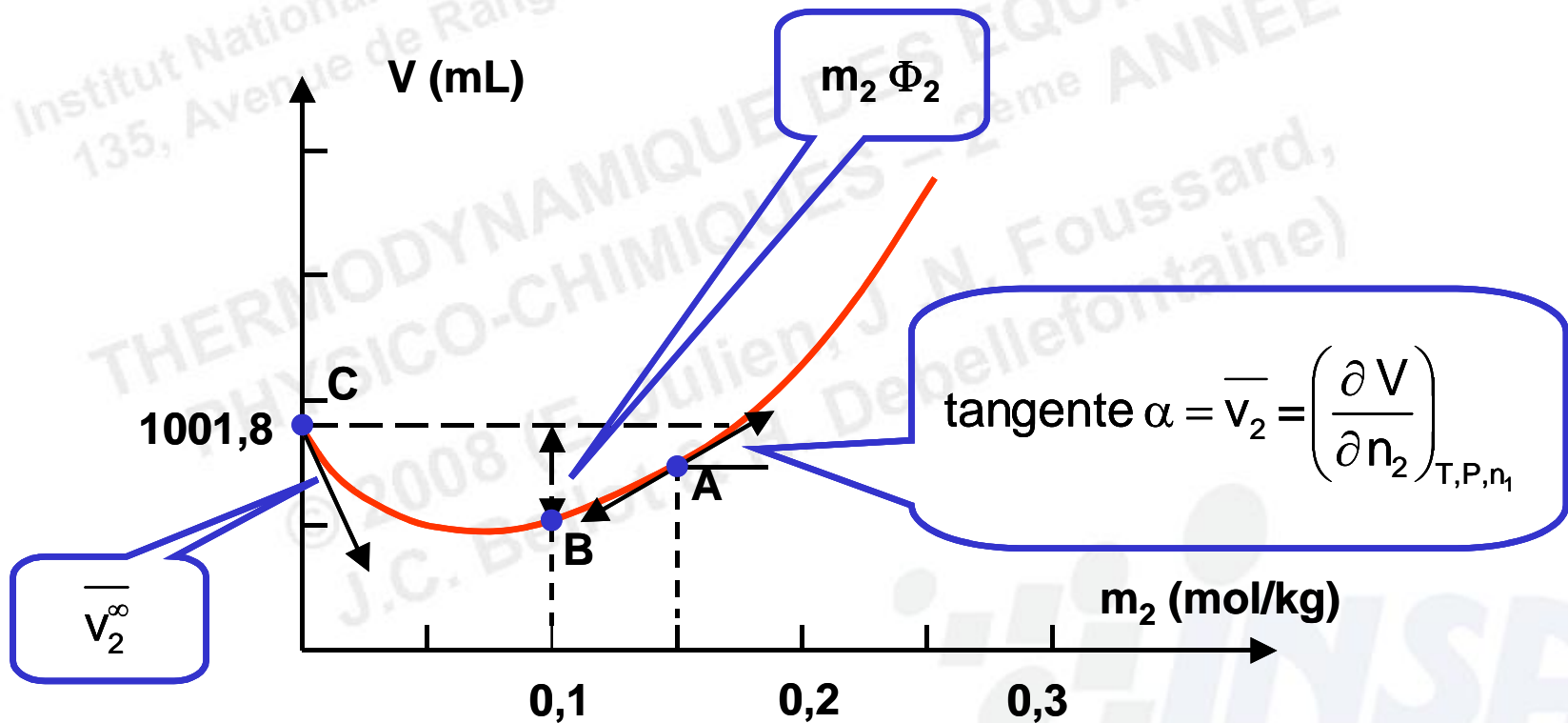
GRANDEUR MOLAIRE APPARENTE (3)



$$\Phi_2 = \frac{Z - n_1 \times z_1^*}{n_2}$$

5 – DÉTERMINATION GRAPHIQUE (SYSTÈMES BINAIRES – T ET P)

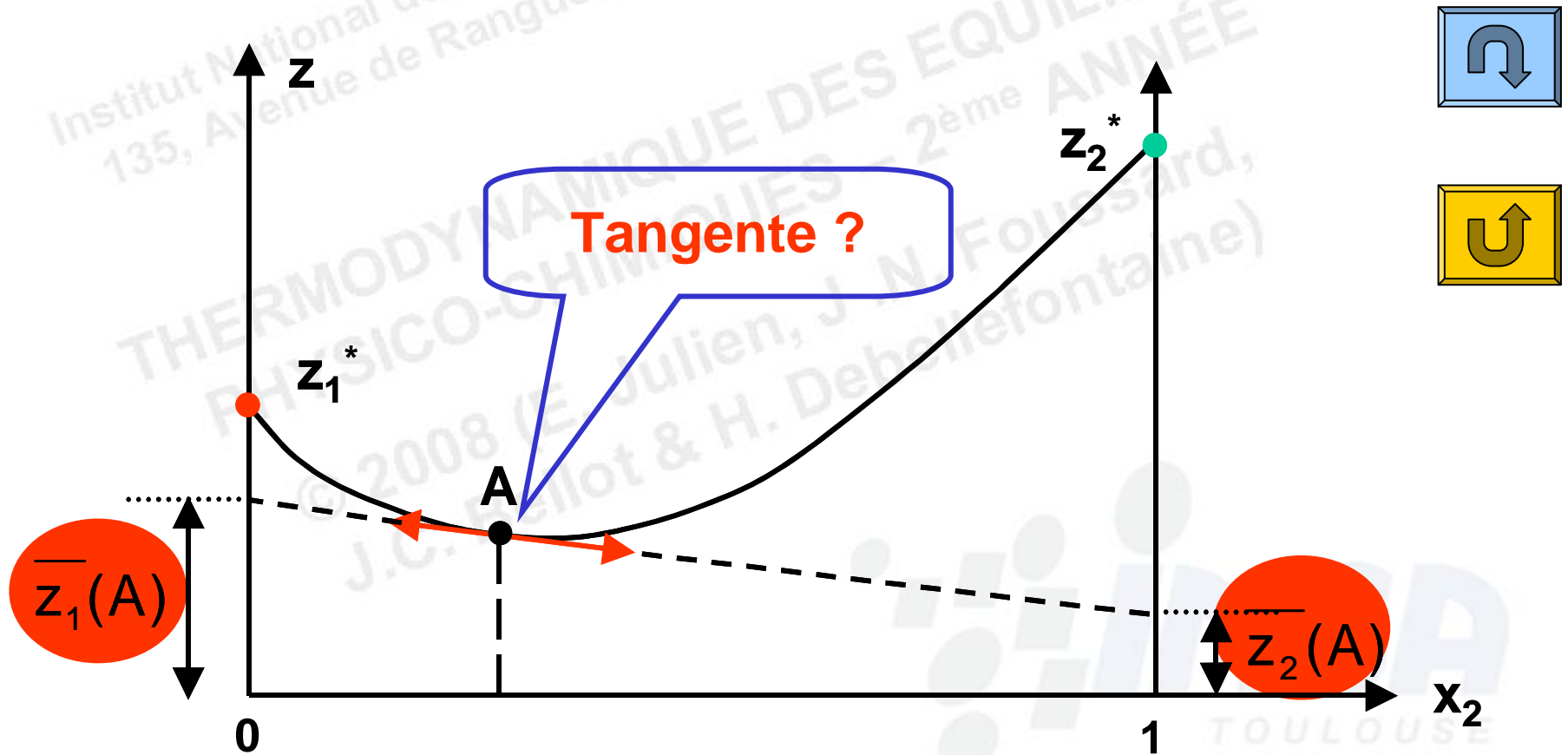
EMPLOI DES MOLALITÉS ($n_1 = \text{Cte} \rightarrow 1000 \text{ g}$)



Exemple : volume eau + sulfate de magnésium

TRACÉ EN FONCTION DE x_2

Ramené à une mole de mélange : $z = Z / (n_1 + n_2)$



JUSTIFICATION (AU POINT A)

1 mole : $x_1 + x_2 = 1$ donc $dx_1 = -dx_2$

Fonction Z et diff. dZ : $z = x_1 \times \bar{z}_1 + x_2 \times \bar{z}_2$

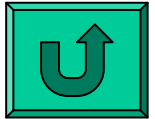
$$dz = \bar{z}_1 dx_1 + \bar{z}_2 dx_2 + x_1 d\bar{z}_1 + x_2 d\bar{z}_2$$

Gibbs – Duhem : $x_1 d\bar{z}_1 + x_2 d\bar{z}_2 = 0$

Conséquence / pente : $dz / dx_2 = [\bar{z}_2 - \bar{z}_1]$

Tangente : $z = [\bar{z}_2 - \bar{z}_1] x_2 + \text{Cte} \Rightarrow \text{Cte} = \bar{z}_1$

Donc : $z = \bar{z}_1$ (si $x_2 = 0$) et $z = \bar{z}_2$ (si $x_2 = 1$)



6 – ENTHALPIES DE DISSOLUTION

- ➡ Mélange de 2 constituants à T et P
- ➡ Effet thermique ($Q>0$ ou $Q<0$) : ΔH
- ➡ (exemple acide + eau ou eau + sel ...)

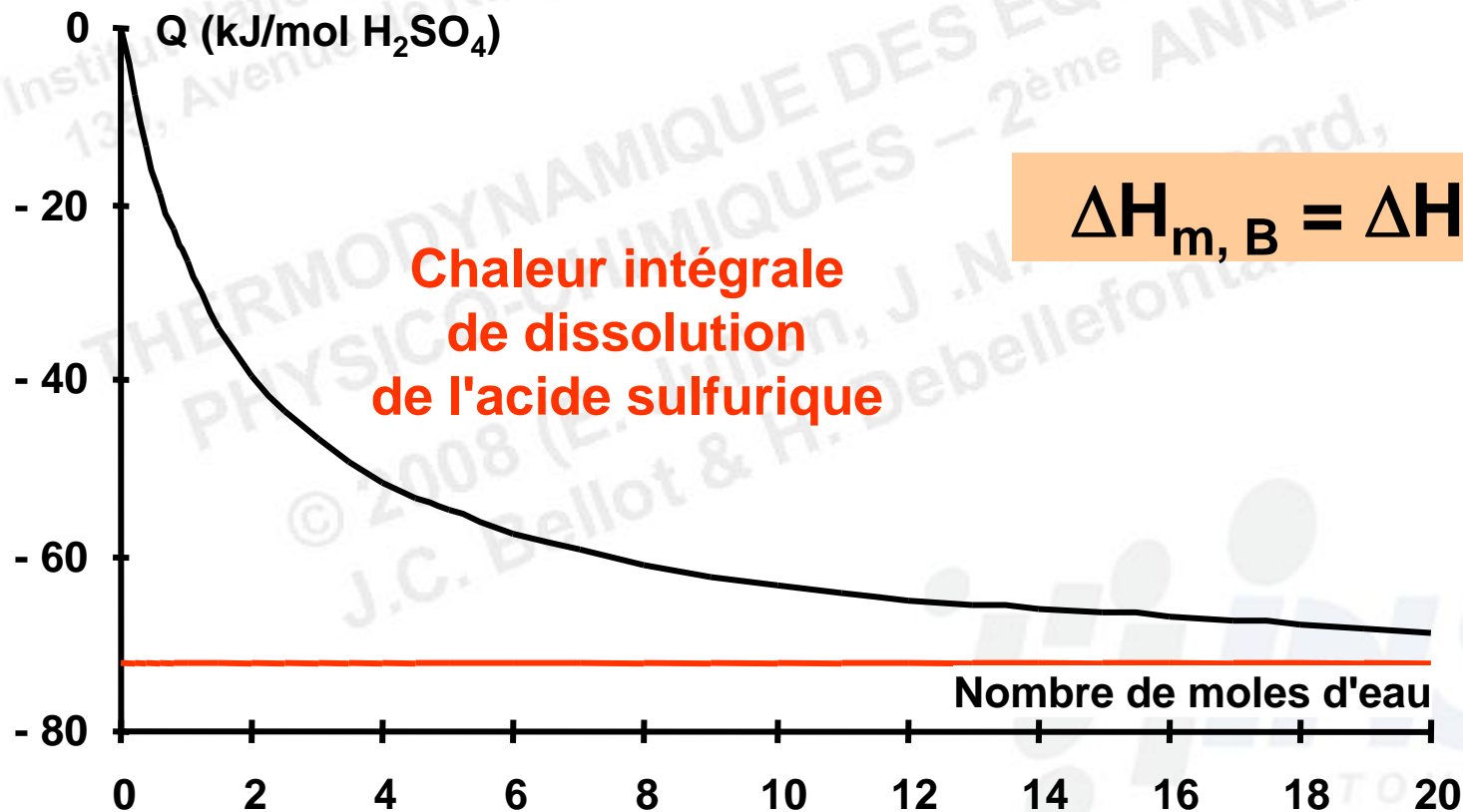
CHALEUR INTÉGRALE DE MÉLANGE

- ➡ Ecart observé pendant le mélange, c. à d. différence avant (H^*) et après mélange (H) : ΔH_m

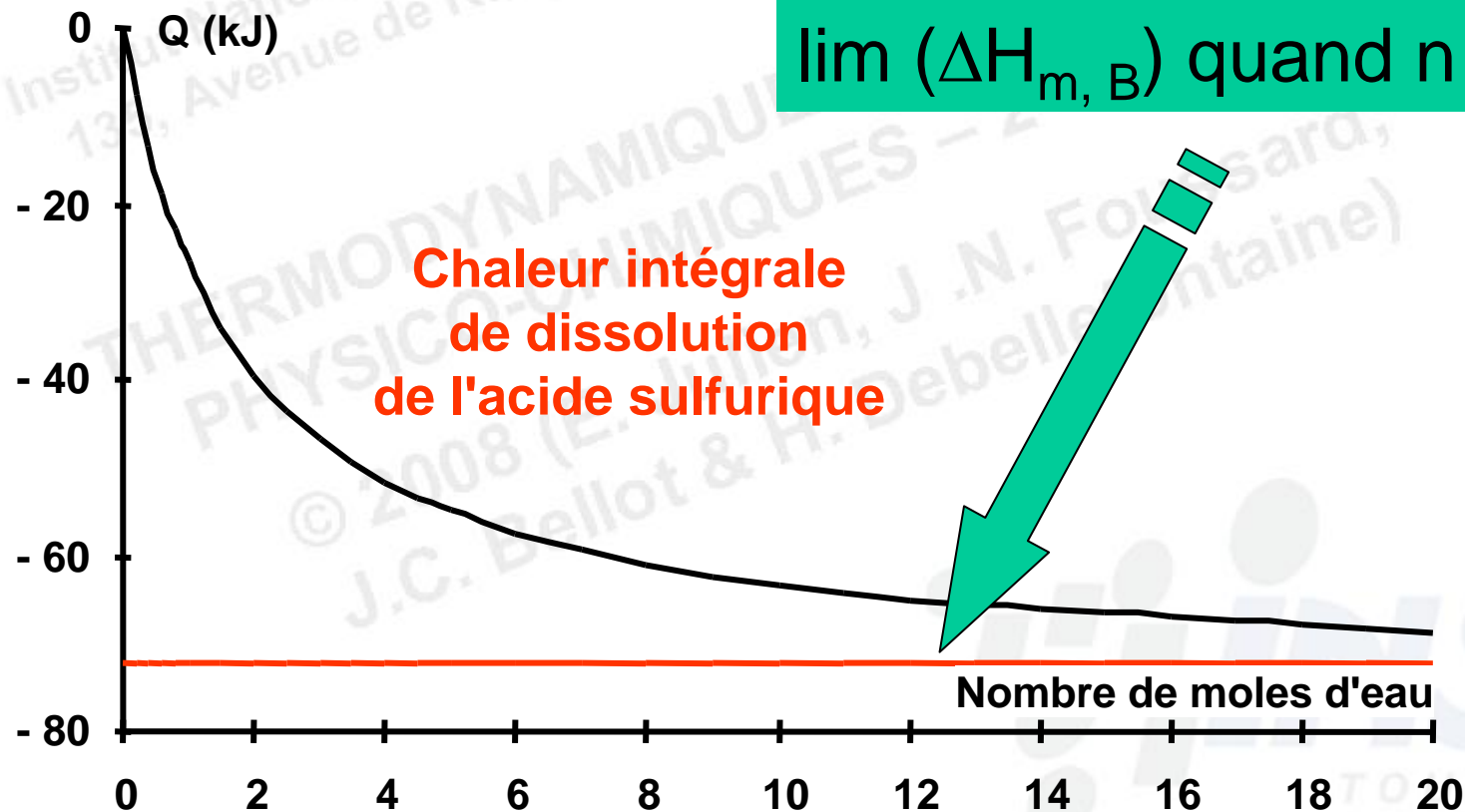
$$\Delta H_m = H - H^* = n_1 (\bar{h}_1 - h_1^*) + n_2 (\bar{h}_2 - h_2^*) = n_1 \Delta \bar{h}_1 + n_2 \Delta \bar{h}_2$$

CHALEUR INTÉGRALE DE DISSOLUTION

- Dissolution de **1** mole d'un soluté B (pur)
dans **n** moles d'un solvant A (pur)



CHALEUR DE DISSOLUTION A DILUTION INFINIE



$$\lim (\Delta H_{m, B}) \text{ quand } n \rightarrow \infty$$

Chaleur intégrale
de dissolution
de l'acide sulfurique

Nombre de moles d'eau

CHALEUR DE DILUTION

- ➡ Différence entre 2 chaleurs intégrales de dissolution
- ➡ Passage de la concentration C_1 à la conc. C_2

