

Chapitre 4 Grandeurs molaires

1- Grandeur molaire d'un corps pur ou d'un mélange de corps purs

• Soit un système **thermodynamique constitué de n moles d'un même composé**, on associe à une grandeur extensive J de ce système une grandeur molaire J_m définie par : $J_m = J/n$  **$J = n.J_m$**

J_m : appelée grandeur molaire, c'est une variable ramenée à une mole de composé.

- J peut être : V , U , H , etc... Exemple :

✚ L'énergie interne molaire est donc définie par :

$$U_m = U/n$$

✚ l'enthalpie molaire est définie par :

$$H_m = H/n$$

✓ Pour préciser qu'il s'agit d'un corps pur (constitué d'un seul type de substance) , on ajoute un exposant *:

$$\mathbf{J}^* = \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_m^*$$

$\mathbf{J}_m^*$: est une grandeur molaire du composé pur

✓ Pour un mélange de corps pur (1,2,...i,..., k) :

$$\mathbf{J}^* = \sum_i \mathbf{n}_i \mathbf{J}_{i,m}^*$$

Exemple :

- Le volume molaire $\mathbf{V}_m$ pour le système binaire composé de $\mathbf{n}_A$ moles de liquide A et $\mathbf{n}_B$ moles de liquide B sont exprimés comme le rapport du volume total par le nombre total de moles de constituants: $\mathbf{V}_m = \mathbf{V} / (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B)$

-le volume de la solution s'exprime donc comme :

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_m \cdot (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B)$$

GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES : Définition et procédures de calcul:

a- Position du problème et approche expérimentale:

Sous 1atm et à 25 °C, on mélange 50 cm³ d'eau et 50 cm³ d'éthanol: le volume total trouvé pour ce mélange est: ~ 95 cm³. On constate donc que l'additivité des volumes: ($V_{\text{eau}} + V_{\text{éthanol}} = 100 \text{ cm}^3$) n'est pas vérifiée, d'où l'introduction par LEWISS, de la notion des grandeurs molaires partielles.

Notation: $\bar{J}_i$: grandeur molaire partielle du constituant i et, J: grandeur totale du système.

b_ Définition et calcul des grandeurs molaires partielles $\bar{J}_i$ à partir de J:

On appelle grandeur molaire partielle notée $\bar{J}_i$ d'un constituant i dans le mélange, chacune des dérivées partielles, de la grandeur totale J du mélange, à température, pression et nombre de moles des autres constituants constants.

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

Dans le cas général (pour n'importe quel grandeur extensive), et pour un système de composition variée on peut écrire:

$$\Rightarrow dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial J}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{J}_i dn_i \quad \underline{1'}$$

$$\Rightarrow dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial J}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{J}_i dn_i \quad \underline{1'}$$

A T et P constantes, l'équation (1') devient:



$$dJ = \sum_{i=1}^k \bar{J}_i dn_i \quad *$$

Rappel

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad : \quad \text{Théorème d'Euler}$$

$$J = \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial J}{\partial n_i} = \sum_{i=1}^k n_i \bar{J}_i = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 + \dots + \underline{n_k \bar{J}_k}$$

Conclusion: à T et P constantes, une grandeur d'état extensive **J** du système d'étude est la somme des grandeurs molaires partielles $\bar{J}_i$.

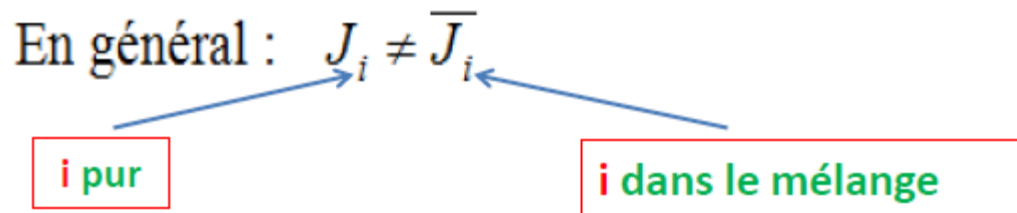
3-c- Signification physique de la grandeur molaire partielle:

La grandeur molaire partielle J_i peut donc être interprétée physiquement comme la variation de la grandeur totale extensive J du système, quand on ajoute une mole du constituant i à un système en une grande quantité du mélange.

Remarque: Il est important de faire la différence entre la grandeur molaire: J_i et la grandeur molaire partielle $\bar{J}_i$:

J_i : la grandeur molaire du constituant i pur (i seul).

$\bar{J}_i$: la grandeur molaire partielle du constituant i dans le mélange.



Exemples:

$J_i = \bar{J}_i$: mélange de gaz parfaits ou mélange de liquides miscibles (toluène + benzène): additivité vérifiée

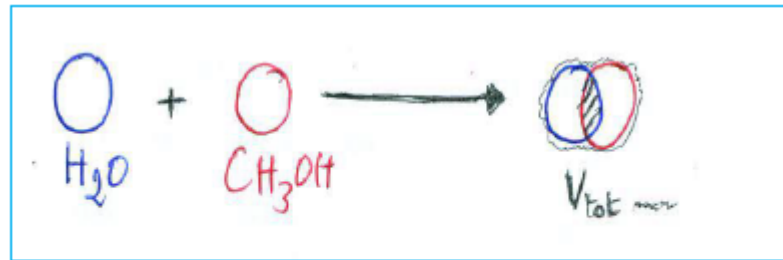
$J_i \neq \bar{J}_i$: mélange réel ($\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$): pas d'additivité.

Applications aux volumes: $J = V$ et $\bar{J}_i = \bar{V}_i$

Dans ce cas, on peut avoir une **contraction** du volume total V du mélange: le volume V sera inférieur à la somme des volumes des liquides purs (Ex: $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$): cette contraction provient des interactions entre les molécules via les liaisons hydrogènes: voir modèle ci-dessous:

Dans cet exemple, l'additivité n'est pas vérifiée

$V \neq n_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ Avec: V_i : volume molaire de chaque constituant pur



E.I: constituants purs



E.F: mélange

La loi d'additivité n'est pas possible que si l'on affecte à chaque constituant i le volume molaire partiel $\bar{V}_i$ (de i dans le mélange)

défini par :

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


$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + n_3 \bar{V}_3 + \dots n_i \bar{V}_i = \sum_i n_i \bar{V}_i$$

Rappel grandeur molaire partielle

La grandeur molaire partielle J_i peut donc être interprétée physiquement comme la variation de la grandeur totale extensive J du système, quand on ajoute une mole du constituant i à un système en une grande quantité du mélange.

Application

Si on ajoute 1 mole d'eau à **100 moles d'eau**, le volume s'accroît de **18 mL**
À quelle grandeur correspond la valeur 18 mL?



18 mL correspond au **volume molaire de l'eau pur V°_{eau}** V^*

Si on ajoute 1 mole d'eau à un mélange contenant **50 moles d'eau et 50 moles d'éthanol**, le volume de la solution **s'accroît de 17 mL**
1. À quelle grandeur correspond la valeur 17 mL ?



17 mL correspond au **volume molaire partiel de l'eau d'une solution Eau-Ethanol $\bar{V}_{\text{eau}} = 17\text{ mL}$**

d- Grandeurs de mélange :

Comparons les propriétés des corps purs dans les mêmes conditions de T et P que le mélange et le résultat après mélange.

Soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement n_1 et n_2 . On a:

Avant, les corps séparés J° est $J^\circ = n_1 J_{1^\circ} + n_2 J_{2^\circ}$

Après mais en réalité, on observe : $J = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2$

La différence est appelée: grandeur du mélange: $J - J^\circ$

$$\begin{aligned}\Delta J = J - J^\circ &= (n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2) - (n_1 J_{1^\circ} + n_2 J_{2^\circ}) \\ &= n_1 (\bar{J}_1 - J_{1^\circ}) + n_2 (\bar{J}_2 - J_{2^\circ}) \\ \Delta J &= n_1 \Delta \bar{J}_1 + n_2 \Delta \bar{J}_2 \quad \text{Avec : } \Delta J : \text{ définit la grandeur de} \\ &\quad \text{mélange}\end{aligned}$$

Exemple:

Au départ, à 20°C

1 kg eau ($\rho=0.9982$

1 kg éthanol ($\rho=0.7893$

◆ Volume total : 2269 cm³

Après mélange (à 20°C)

◆ 2 kg de mélange ($\rho=0.9139$)

◆ Volume du mélange : 2188 cm³

◆ Différence : 81 cm³

$$\Delta J = - 81 \text{ cm}^3$$

■ Ici le volume de mélange est négatif

3-e- Grandeur molaire de mélange : J_M :

soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement n_1 et n_2 .

Définition: une grandeur molaire de mélange, notée J_M , correspond à une mole du mélange: $n_1 + n_2 = 1 \text{ mole}$

$$\begin{array}{l} \text{On sait que } J = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 \quad (*) \\ \text{Donc : } J \longrightarrow (n_1 + n_2) \text{ moles de mélange} \\ \text{Par définition : } J_M \longrightarrow 1 \text{ mole de mélange} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{On sait que } J = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 \quad (*) \\ \text{Donc : } J \longrightarrow (n_1 + n_2) \text{ moles de mélange} \\ \text{Par définition : } J_M \longrightarrow 1 \text{ mole de mélange} \end{array}} \right\} \Rightarrow \boxed{J_M = \frac{J}{n_1 + n_2}}$$

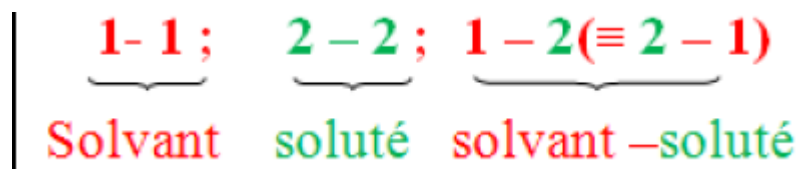
J_M peut donc être exprimée en fonction de $\bar{J}_1$ et $\bar{J}_2$:

$$(*) \Rightarrow J_M = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \bar{J}_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \bar{J}_2 = x_1 \bar{J}_1 + x_2 \bar{J}_2$$

Avec x_i : fraction molaire du constituant i

-a- Modèle des solutions idéales:

Système d'étude: système binaire de deux constituants : $1 + 2 \equiv$ solution quelconque. Dans ce système, il y a donc 3 modes d'interactions entre des molécules:

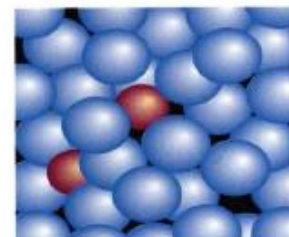


Si $1-1 \equiv 2-2 \Rightarrow 1-2$ sera équivalente à ces 2 modes d'interactions ($1-1 \equiv 2-2 \equiv 1-2$): dans ce cas la solution est appelée **solution idéale**: cette solution existera lorsque les deux constituants 1 et 2 du mélange sont de structure chimique voisine.

Exemple: solution binaire formée par **Benzène + toluène**: ce mélange forme une **solution idéale** car la molécule du benzène à une **structure similaire** à celle du toluène

-b- Modèles des solutions diluées:

Pour ces solutions à forte dilution du soluté 2 dans le solvant 1, les interactions 2-2 sont **supprimées** du fait de l'éloignement entre ces molécules 2 (elles ne se voient pas entre elles : effet d'écran, donc pas d'interaction) : voir modèle ci-dessous:



Bleu: solvant
Rouge: soluté

Ce comportement obéit à des lois simples dites lois des solutions diluées : lorsque $x_2 \rightarrow 0$ et $x_1 \rightarrow 1$: les interactions moléculaires sont dues seulement aux molécules du solvant $\rightarrow$ la solution se comporte une solution idéales.

Remarques :

Si les interactions **1-1** $\neq$ **2-2** (cas général), le comportement de la solution sera plus compliqué : **cas des solutions réelles**

-2- DÉFINITIONS DES SOLUTIONS IDÉALES :

On appelle solution idéale, toute solution dont le potentiel chimique des constituants obéit à une loi analogue à celle du potentiel chimique des G.P, en remplaçant P_i par $x_i^{\text{liq (ou sol)}}$, qui sera notée par x_i donc:

$$d\mu_i = RT d\text{Log } x_i \text{ ou bien } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Log} x_i$$

Avec:

- x_i : fraction molaire de i dans la solution idéale, liquide ou solide.
- μ_i° : peut dépendre de T et de P, mais, indépendant de x_i .

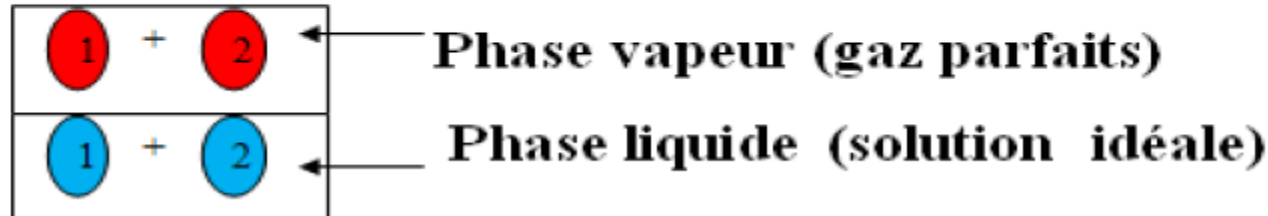
Comparaison et analogie entre les gaz et les solutions:

Gaz	Solution
Mélange de G.P (P_i) $\equiv$ $d\mu_i = RT d\text{Log} P_i \left(\text{ou } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Log} \frac{P_i}{P_i^\circ} \right)$	Solutions idéales (x_i) (x_i^{liq} (ou sol)) $d\mu_i = RT d\text{Log } x_i$
Mélange de G.R (f_i) $\equiv$ $d\mu_i = RT d\text{Log} f_i$ Avec: $f_i = \gamma_i P_i$	Solutions réelles (a_i) $d\mu_i = RT \text{Log} a_i^*$ Avec: $a_i = \gamma_i x_i$ a_i est appelée par définition activité du constituant i Par définition γ_i est appelé coefficient d'activité et x_i fraction molaire du <u>constituant i</u>

4- ETUDE DE L'EQUILIBRE liq----vap: LOI DE RAOULT:

4-a-Système d'étude: Equilibre liq-----vap d'un système binaire:

Soit une solution idéale (système binaire de deux constituants 1 et 2) en équilibre avec sa phase vapeur contenant ces mêmes constituants.



4-b- Loi de RAOULT:

Expérimentalement RAOULT a observé dans ce système d'étude, une relation entre la **pression partielle** du gaz P_i et sa fraction molaire x_i dans le liquide, tel que :

$$P_i = x_i^{\text{liq}} P_i^0$$

Cette loi est appelée loi de RAOULT

Avec:

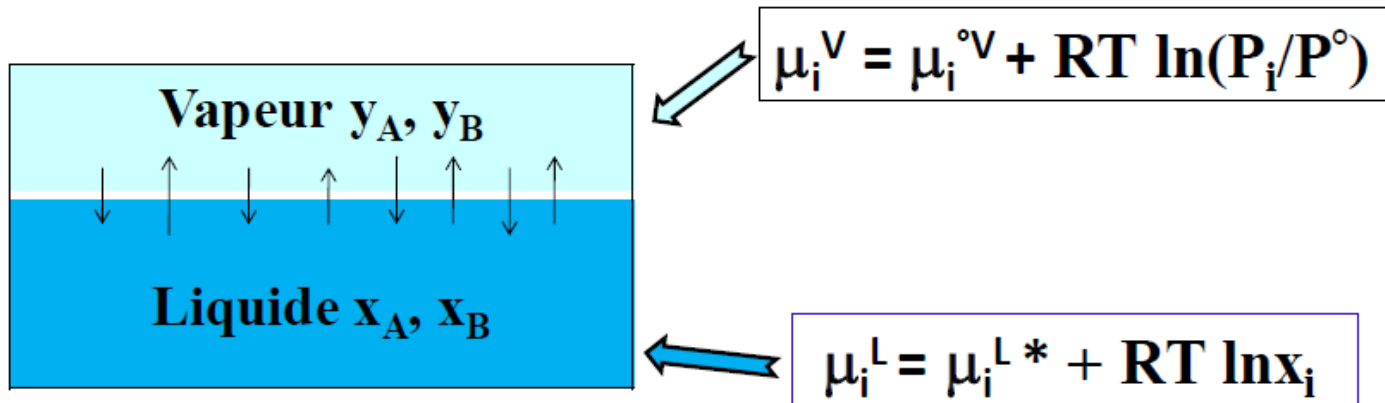
P_i : pression partielle ou pression de vapeur saturante ou tension de vapeur d'un **constituant i** dans un **mélange gazeux**

P_i^0 : pression de vapeur saturante ou tension de vapeur saturante de **i pur**

Définition : la pression de vapeur saturante est la pression $P_s(T)$ pour laquelle il y a équilibre entre une phase condensée et une phase gazeuse à la température T .

Si μ_1 et μ_2 sont les potentiels chimiques associés aux phases 1 et 2, $P_s(T)$ est défini par l'équation implicite suivante

$$\mu_1(T, P_s(T)) = \mu_2(T, P_s(T))$$



I/ Phase liquide:

- le mélange étant supposé idéal, la solution est alors une solution idéale.
- Dans une solution idéale la miscibilité est totale
- Une solution idéale suit la loi de Raoult.

$$\text{Loi de Raoult} \quad \boxed{P_i = x_i \cdot P^s} \rightarrow x_{i,l} = P_i / P^s$$

Cette expression est appelée loi de Raoult et constitue un critère expérimental d'idéalité.

II/Phase vapeur : On applique la loi de Dalton : $P = P_A + P_B$
et les relations qui en découlent , $y_A = P_A / P$ et $y_B = P_B / P$

Pour les deux phases on a : $x_A + x_B = 1$ et $y_A + y_B = 1$

En combinant les lois de Dalton et de Raoult, on peut écrire:

$$\boxed{y_A = x_A \cdot P_A^o / P \quad \text{et} \quad y_B = x_B \cdot P_B^o / P}$$

X: fraction molaire de la phase liquide

Y: fraction molaire de la phase gazeuse

Exemple d'utilisation de pression de vapeur saturante

Un mélange particulier : l'air humide

Enjeux : météorologie, climatisation, travail en atmosphère contrôlé pour certaines applications, ...

Définition : taux d'humidité

C'est le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante de l'eau :

$$x = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{S,H}_2\text{O}}$$

Lorsque x est proche de 1 : risques de pluie...

Diagrammes de phase des mélanges binaires pour un équilibre liquide-vapeur

Diagramme de phases binaires (P,x) **isotherme**

Application de la loi de Raoult :

$$\begin{cases} P_i = x_{i,L} P_{S,i}(T) \\ x_{i,G} = P_i / P \\ x_{1,k} + x_{2,k} = 1 \quad \text{avec } k = L \text{ ou } G \end{cases}$$

Solution de ce système, en supposant $P_{S,1} > P_{S,2}$:

Phase liquide : $P = X_1 \cdot P_1 + X_2 \cdot P_2$

$$P = X_1 \cdot P_1 + (1 - X_1) \cdot P_2$$

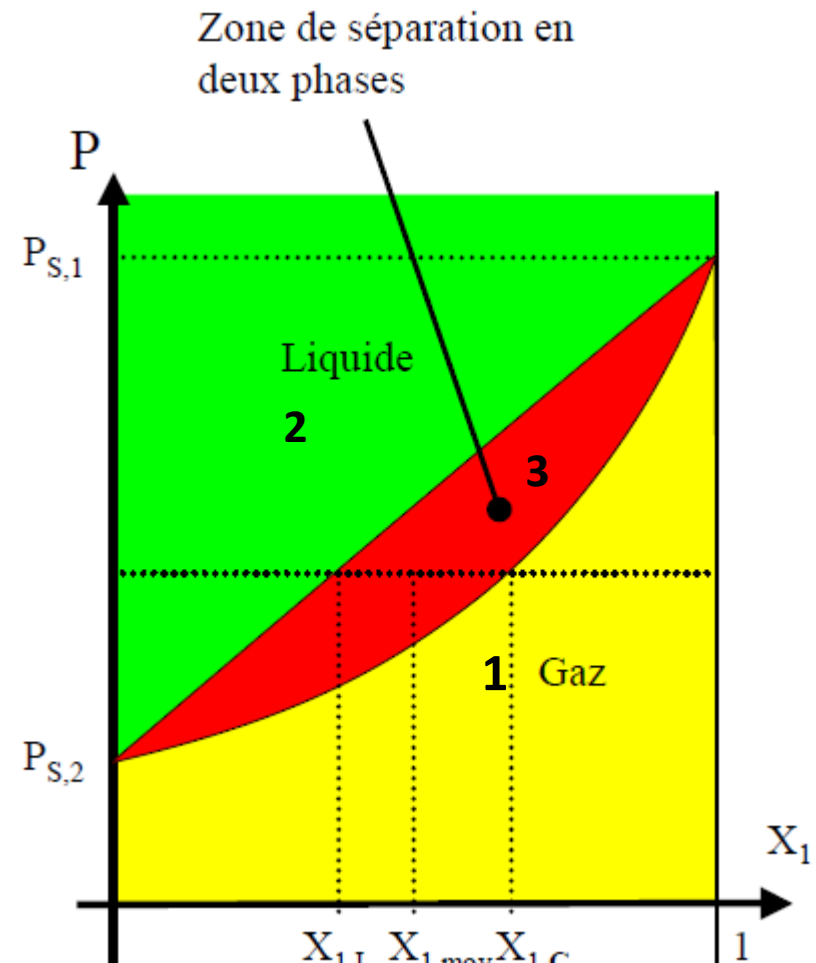
$$P = x_{1,L} (P_{S,1} - P_{S,2}) + P_{S,2}$$

Phase gazeuse :

$$X_{1,G} = P_1 / P = X_{1,L} \cdot P_1 / P$$

$$P = \frac{P_{S,1} P_{S,2}}{P_{S,1} - x_{1,G} (P_{S,1} - P_{S,2})}$$

Droite



3 domaines: 1. phase homogène G

2. Phase homogène L

3. Fuseau: phase L en équilibre avec phase G

Démonstration pour la phase gazeuse

$$X_{1,G} = P_1/P = X_{1,l} P_{s,1} / P \quad (1)$$

$$\text{De } P = x_{1,L} (P_{s,1} - P_{s,2}) + P_{s,2} \quad \longrightarrow \quad X_1 = (P - P_2) / (P_1 - P_2)$$

On remplace dans (1)

$$X_{1,G} = P_1/P = (P - P_2)/(P_1 - P_2) P_{s,1} / P$$



$$P = \frac{P_{s,1} P_{s,2}}{P_{s,1} - x_{1,G} (P_{s,1} - P_{s,2})}$$

Diagramme de phases binaires (T,x)

isobare

Application de la loi de Raoult :

$$\begin{cases} P_i = x_{i,L} P_{S,i}(T) \\ x_{i,G} = P_i/P \\ x_{1,k} + x_{2,k} = 1 \quad \text{avec } k = L \text{ ou } G \end{cases}$$

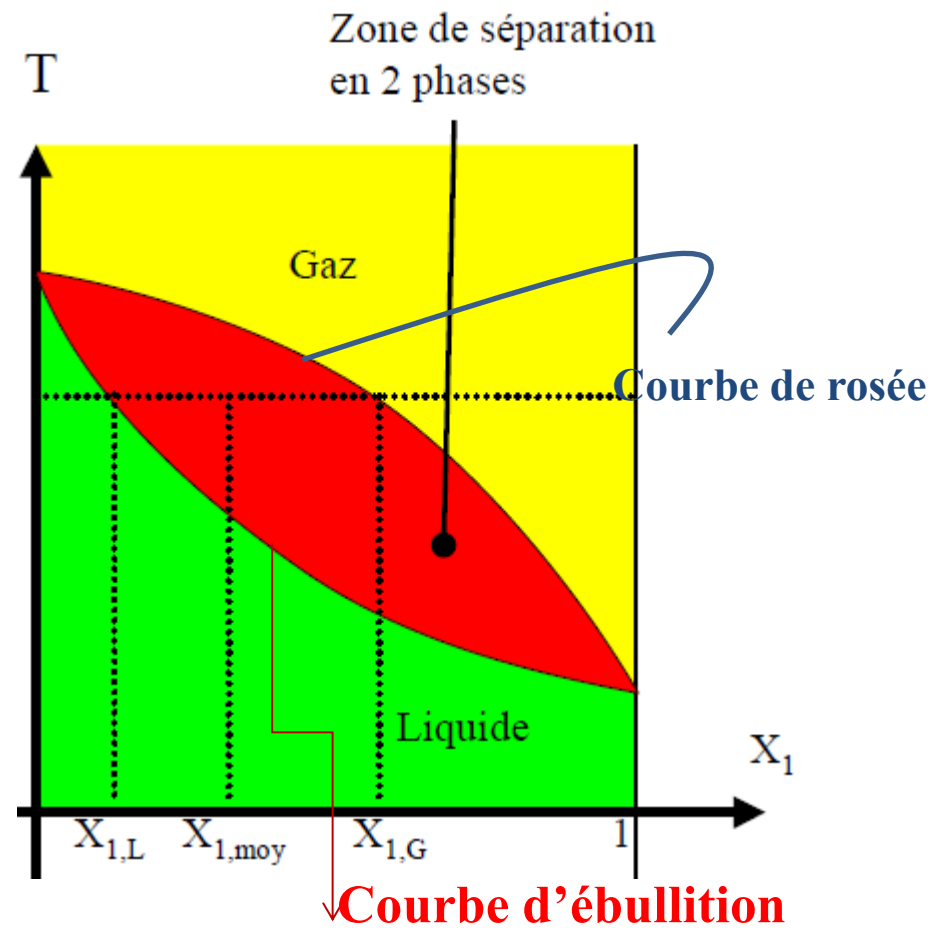
Solution de ce système, en supposant $P_{S,1} > P_{S,2}$:

Phase liquide :

$$X_{1,L} = \frac{P - P_{S,2}(T)}{P_{S,1}(T) - P_{S,2}(T)}$$

Phase gazeuse :

$$X_{1,G} = \frac{P_{S,1}(T)}{P} \frac{P - P_{S,2}(T)}{P_{S,1}(T) - P_{S,2}(T)}$$

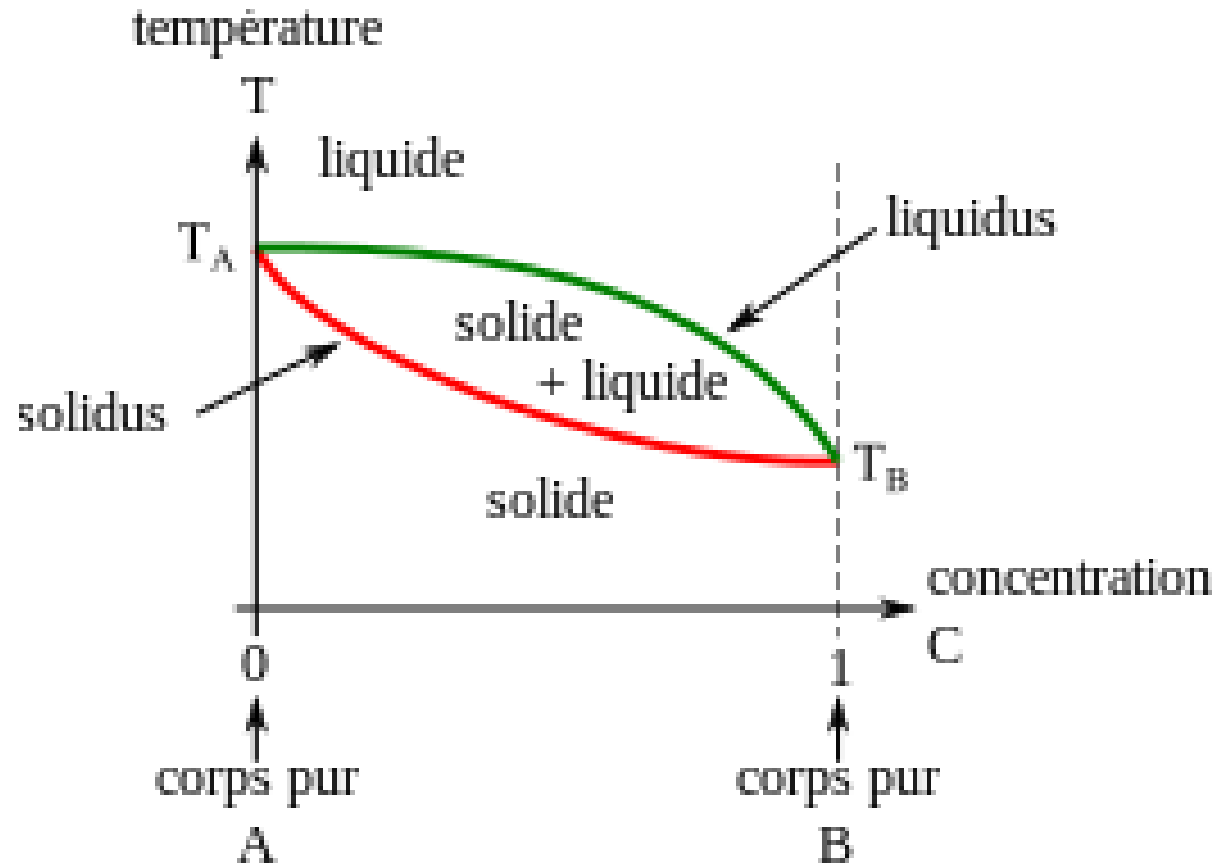


➤ **une courbe supérieure appelée courbe de rosée** : le moment où apparaît la première goutte du liquide (points de condensation commençante).

➤ **une courbe inférieure appelée courbe d'ébullition** : le moment où apparaît la première bulle de vapeur (points d'ébullition commençante).

Diagramme de phases binaires (T,x) Solide/liquide

Pour un mélange simple de composés totalement miscibles à l'état liquide ou solide.
Le diagramme isobare (T, x) a la même allure que celle vue précédemment



1. phase homogène L
2. Phase homogène S
3. Fuseau: phase L en équilibre avec phase S