

Chapitre III

GRANDEURS MOLAIRE

Grandeurs molaires

III.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 :

$$H_m = H/n$$

Grandeur molaire d'un corps pur :

Grandeur molaire d'un corps pur (*constitué d'un seul type de substance*) notée J^* ne dépend que de la température et de la pression : $J^* = f(T, P)$

✓ Pour préciser qu'il s'agit d'un corps pur on ajoute un exposant * :

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

$\mathbf{J}_m^*$: est une grandeur molaire d'un corps pur

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

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

Cas particulier :

• Dans le cas des systemes idéaux (gaz parfaits, solutions idéales) : $\mathbf{V}_{i,m} = \mathbf{V}_{i,m}^*$; $\mathbf{H}_{i,m} = \mathbf{H}_{i,m}^*$; $\mathbf{U}_{i,m} = \mathbf{U}_{i,m}^*$

• Par contre, même dans les systemes idéaux :

$$\mathbf{S}_{m,i} \neq \mathbf{S}_{m,i}^* \text{ et } \mathbf{G}_{m,i} \neq \mathbf{G}_{m,i}^*$$

Exemple :

- Le volume molaire V_m pour le système binaire composé de n_A moles de liquide A et n_B moles de liquide B sont exprimés comme le rapport du volume total par le nombre total de moles de constituants: $V_m = V / (n_A + n_B)$
-le volume de la solution s'exprime donc comme :

$$V = V_m \cdot (n_A + n_B)$$

III.2/ Grandeur molaire partielle :

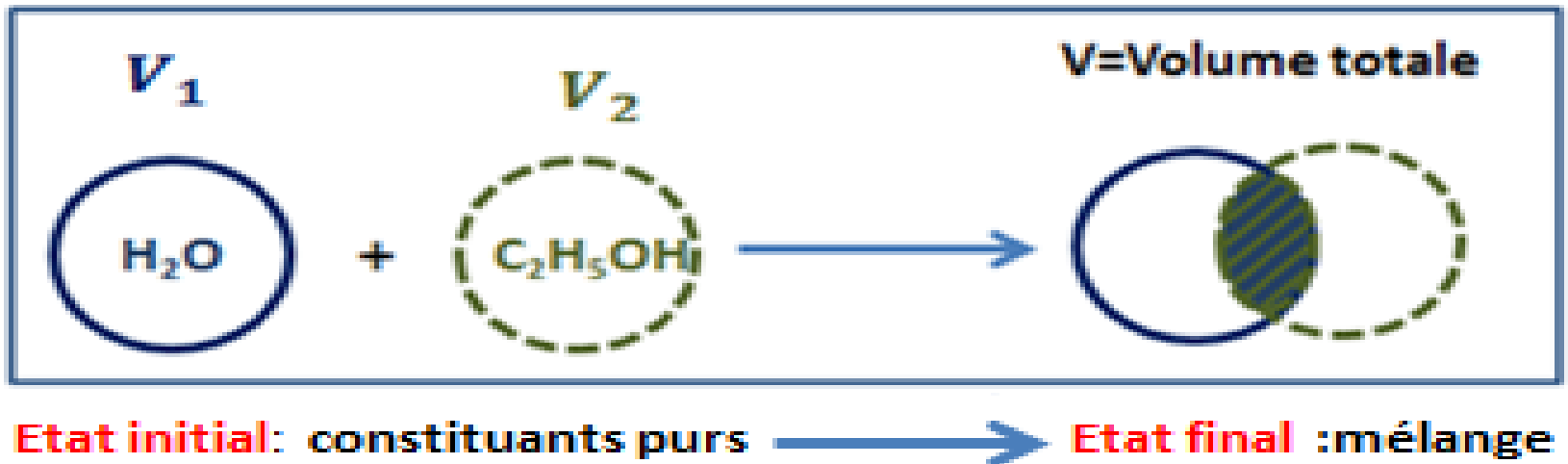
Position du problème et approche expérimentale:

Sous 1atm et à 50 °C, on mélange 50cm³ d'eau et 50cm³ d'éthanol , le volume total trouvé pour ce mélange est $\approx 95 \text{ cm}^3$.

■ On constate donc que l'additivité des volumes n'est pas vérifiée :

$$(V_{\text{eau}} + V_{\text{éthanol}} \neq 100 \text{ cm}^3)$$

d'où l'introduction de la notion des grandeurs molaires partielles : $\bar{J}_i$ du constituant i
et J : grandeur totale du système.



$$V \neq \sum_j V_j = V_1 + V_2$$

V_1 : Volume d'eau (1) pure
 V_2 : Volume d'éthanol (2) pur

$$V \neq \sum_j n_j V_j^* = n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$$

V_1^* : Volume molaire de l'eau pure
 V_2^* : Volume molaire de l'éthanol pur

Remarque :

Les grandeurs molaires partielles $\bar{J}_i$ sont différentes des grandeurs molaires du corps pur J^* : $\bar{J}_i \neq J^*$ et

$$J \neq \sum_i n_i J^*$$

J : la grandeur extensive

J^* : la grandeur molaire du constituant j pur (j seul)

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

Définition :

Si un système chimique est composé de n_1 moles de composé A_1 , n_2 moles de composé A_2 , ..., n_i moles de composé A_i , la grandeur molaire partielle relative au composé i est la dérivée partielle de J par rapport à n_i :

$$\bar{\mathbf{J}}_i = \left(\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{n}_i} \right)_{\mathbf{n}_j \neq \mathbf{n}_i}$$

Exemple :

-Les volumes molaires partiels pour le système binaire composé de n_A moles de liquide A et n_B moles de liquide B sont exprimés comme suit :

$$\bar{\mathbf{V}}_A = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{n}_A} \right)_{\mathbf{n}_B}$$

et

$$\bar{\mathbf{V}}_B = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{n}_B} \right)_{\mathbf{n}_A}$$

➤ Si $J = f(P, T, n_i)$, soit une évolution infiniment petite du système: $dJ = f(dP, dT, dn_i)$

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i$$

➤ à T et P constantes :

$$dJ = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i$$

➤ $\overline{J}_i$: est une grandeurs molaire partielle du composé i :

$$\overline{J}_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad \text{soit} \quad dJ = \sum_{i=1}^k \overline{J}_i dn_i$$

➤ Pour deux constituants :

$$dJ = \overline{J}_1 dn_1 + \overline{J}_2 dn_2$$

$\overline{J}_1$ et $\overline{J}_2$ sont des grandeurs molaires partielles du système

On intègre la relation : $dJ = \sum_{i=1}^k \bar{J}_i dn_i \longrightarrow \boxed{J = \sum_i n_i \bar{J}_i}$

Cette relation relie la grandeur extensive J aux différentes grandeurs molaires partielles $\bar{J}_i$ et aux quantités de matière n_i

Relation de Gibbs –Duhem :

La dérivée de l'expression : $J = \sum_i n_i \bar{J}_i$

$$dJ = \sum_i (n_i d\bar{J}_i + \bar{J}_i dn_i) \quad \text{avec} \quad dJ = \sum_{i=1}^k \bar{J}_i dn_i$$

$$\longrightarrow \boxed{\sum_i (n_i d\bar{J}_i) = 0} : \text{Relation du } \mathbf{Gibbs-Duhem}$$

Remarque :

À partir de la relation $dJ = \sum_{i=1}^k \bar{J}_i dn_i$ avec $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ et $J_m = \frac{J}{\sum_i n_i}$

On obtient : $dJ_m = \sum_{i=1}^k \bar{J}_i dx_i$ et $\boxed{\sum_{i=1}^k x_i d\bar{J}_i = 0}$

Exemple : (voir TD)

A T et P cts, on mélange n_1 moles d'eau (volume molaire $V_{1,m}$) avec n_2 moles d'éthanol $V_{2,m}$. Les 2 constituants sont liquides.

L'additivité simple des volumes initiaux donne : $V_T = n_1 V_{1,m} + n_2 V_{2,m}$

En réalité $V_T = n_1 V_{1,m} + n_2 V_{2,m} \neq V$ (volume réel mesuré).

Pour avoir la même écriture formelle entre le volume total théorique (simple additivité)

et le volume réel, on écrit : $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$

$V_{1,m} \neq V_1$ et $V_{2,m} \neq V_2$. V_1 et V_2 sont les volumes molaires partiels des constituants

(1 = eau et 2 = alcool) sous les mêmes conditions P et T .

Remarque : On remarque une contraction du volume qui provient des interactions entre molécule.

III.3/ Détermination graphique de $\overline{J}_i$:

Soit un mélange de liquides (n_1 et n_2 moles) de volume total $V_{T,P} = V$,
Soit $V_m = v = V/(n_1 + n_2) = V/n$, le volume molaire (d'une mole)
de mélange que l'on trace en fonction de x_2 (fraction molaire du
constituant 2);

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right) dn_2 = \overline{V}_1 dn_1 + \overline{V}_2 dn_2$$

$$v = V_m = \frac{V}{n} = x_1 \cdot \overline{V}_1 + x_2 \cdot \overline{V}_2 \quad \text{or} \quad (x_1 + x_2 = 1)$$

$$\Rightarrow v = (\overline{V}_2 - \overline{V}_1) \cdot x_2 + \overline{V}_1 = f(x_2)$$

La pente p de la tangente en M à la courbe :

$$p = \frac{dv}{dx_2} = (\overline{V}_2 - \overline{V}_1) + x_1 \frac{d\overline{V}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\overline{V}_2}{dx_2}$$

$$\mathbf{x}_1 \mathbf{d} \overline{\mathbf{V}}_1 + \mathbf{x}_2 \mathbf{d} \overline{\mathbf{V}}_2 = 0$$

ou

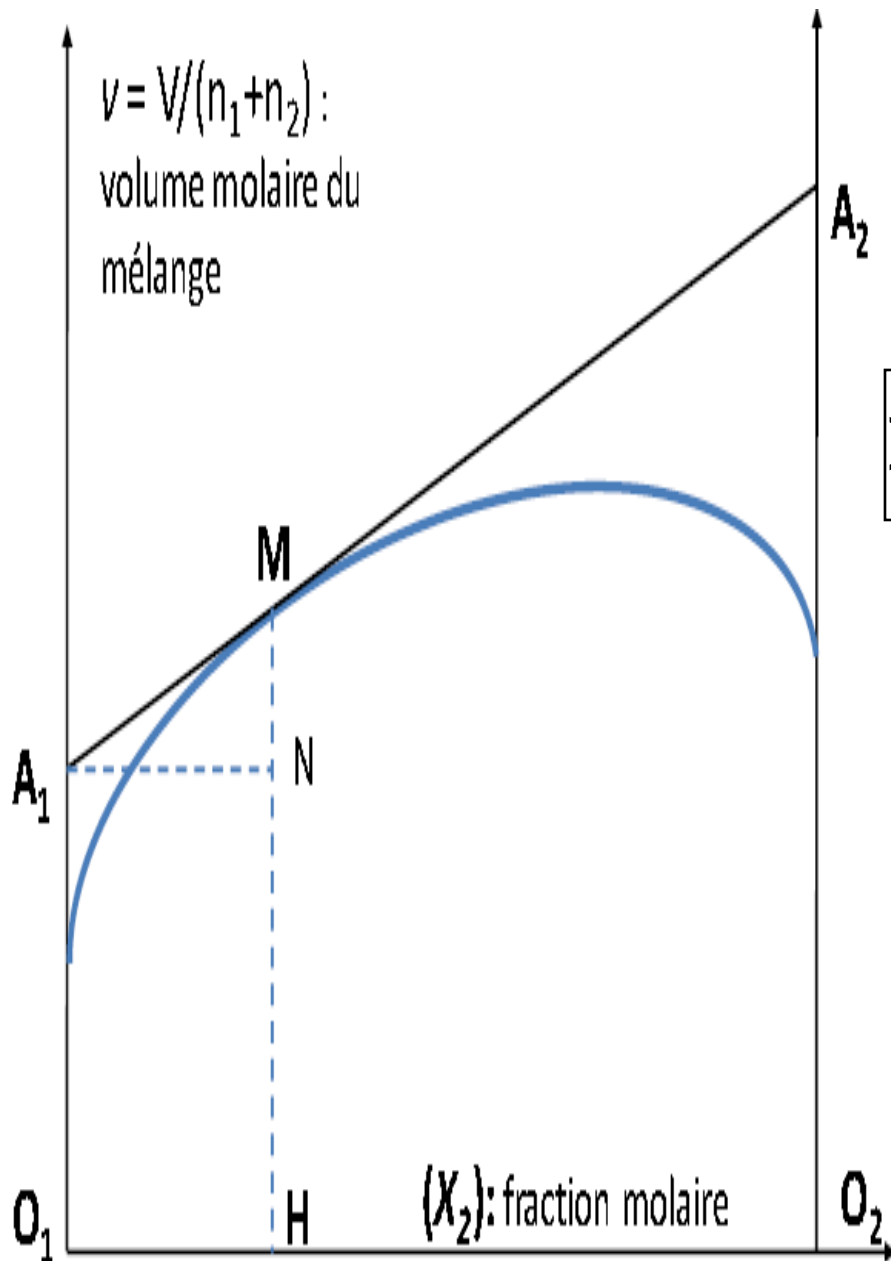
$$\mathbf{x}_1 \frac{\mathbf{d} \overline{\mathbf{V}}_1}{\mathbf{d} \mathbf{x}_2} + \mathbf{x}_2 \frac{\mathbf{d} \overline{\mathbf{V}}_2}{\mathbf{d} \mathbf{x}_2} = 0$$

La pente :

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{d} \mathbf{v}}{\mathbf{d} \mathbf{x}_2} = (\overline{\mathbf{V}}_2 - \overline{\mathbf{V}}_1) + \mathbf{x}_1 \frac{\mathbf{d} \overline{\mathbf{V}}_1}{\mathbf{d} \mathbf{x}_2} + \mathbf{x}_2 \frac{\mathbf{d} \overline{\mathbf{V}}_2}{\mathbf{d} \mathbf{x}_2}$$

devient :

$$\mathbf{p} = (\overline{\mathbf{V}}_2 - \overline{\mathbf{V}}_1)$$



- $\mathbf{O_1 A_1 = HM - px_2}$
 $= x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)x_2 = \bar{V}_1$

> $\mathbf{O_2 A_2 = HM + px_1 = \bar{V}_2}$

$\bar{V}_1$ et $\bar{V}_2$ sont indépendants de x_2 si les positions de A_1 et A_2 sont indépendantes de M ,
- donc si :
 $v = f(x_2)$ est une droite ,
on a l'additivité des volumes.

III.4/Grandeur massique partielle :

Notée formellement $\bar{\mathbf{J}}_i'$

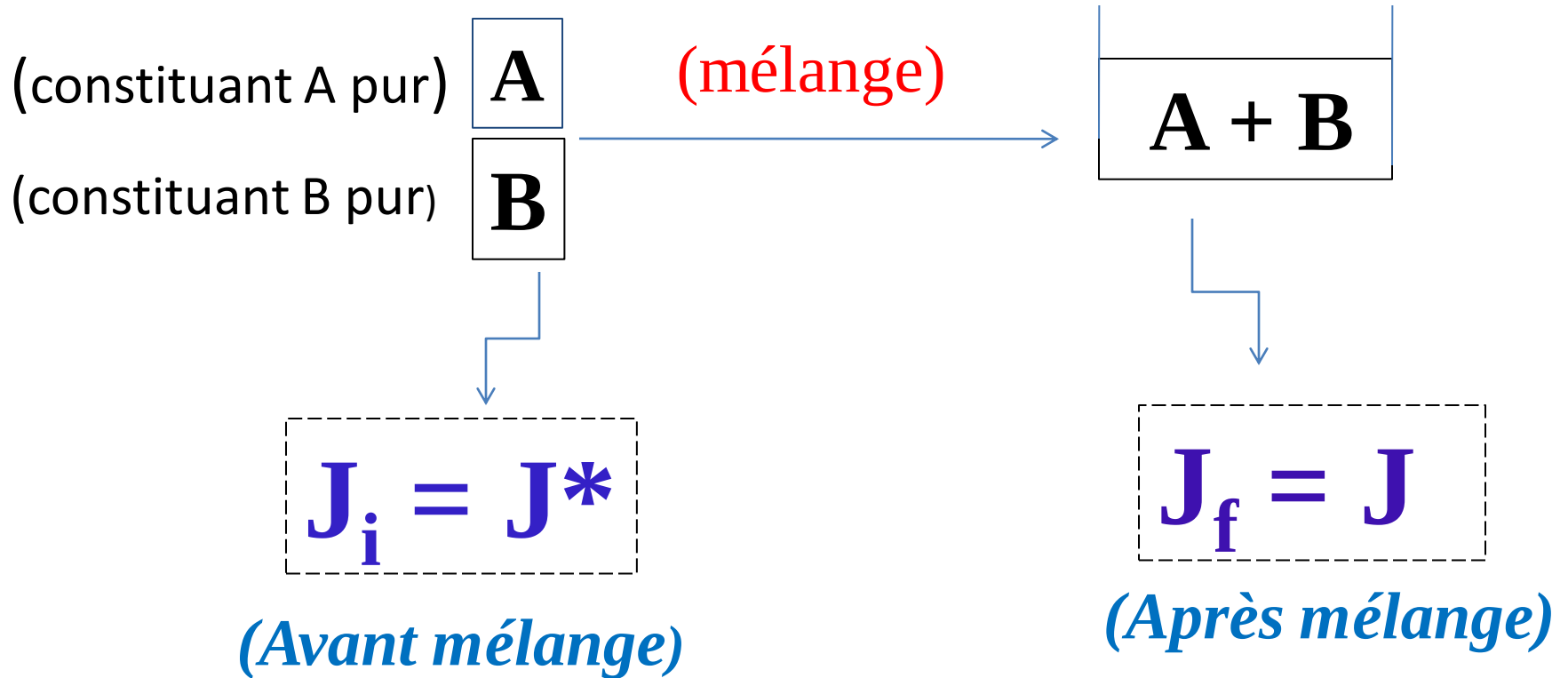
$$\bar{\mathbf{J}}_i = \left(\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{n}_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} \quad \text{et} \quad \bar{\mathbf{J}}_i' = \left(\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{m}_i} \right)_{T,P,m_j}$$

avec m_i : masse du constituant i

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{m}_i} = \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{n}_i} \frac{\partial \mathbf{n}_i}{\partial \mathbf{m}_i},$$
$$\frac{\partial \mathbf{n}_i}{\partial \mathbf{m}_i} = \frac{1}{\mathbf{M}_i} \Rightarrow \bar{\mathbf{J}}_i' = \frac{\bar{\mathbf{J}}_i}{\mathbf{M}_i}$$

Grandeurs molaires partielles	Grandeurs massiques partielles
$\bar{J}_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$	$\bar{J}'_i = \left(\frac{\partial J}{\partial m_i} \right)_{T,P,m_{j \neq i}}$
$J = \sum_i^k n_i \cdot \bar{J}_i$	$J' = \sum_i^k m_i \cdot \bar{J}'_i$
$\sum_i n_i \cdot d\bar{J}_i = 0$	$\sum_i m_i \cdot d\bar{J}'_i = 0$
$\sum_i x_i \cdot d\bar{J}_i = 0$	$\sum_i x'_i \cdot d\bar{J}'_i = 0,$ $X'_i : \text{fraction massique}$

Grandeurs de mélange



$$\Delta J = J_f - J_i$$

$$\begin{aligned}
\Delta J &= J_f - J_i \\
&= \left(n_A \cdot \bar{J}_A + n_B \cdot \bar{J}_B \right) - \left(n_A \cdot J_A^* + n_B \cdot J_B^* \right) \\
&= n_A (\bar{J}_A - J_A^*) + n_B (\bar{J}_B - J_B^*)
\end{aligned}$$

Donc d'une façon générale :

$$\Delta J = \sum_i n_i (\bar{J}_i - J_i^*)$$

Définition :

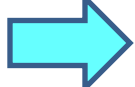
Grandeur de mélange $\Delta_{\text{mél}} J$ est l'écart lié au mélange qui est la différence entre la valeur de la grandeur avant mélange J^* (constituants purs) et la valeur du grandeur J après mélange :

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mél}} J &= \sum_i \mathbf{n}_i \cdot \bar{J}_i - \sum_i \mathbf{n}_i \cdot J_{i,m}^* \\ &= \sum_i \mathbf{n}_i \left(\bar{J}_i - J_{i,m}^* \right) = \sum_i \mathbf{n}_i \cdot \Delta_{\text{mél}} J_i\end{aligned}\quad (\#)$$

➤ Pour deux constituants:

$$\Delta_{\text{mél}} J = \sum_i \mathbf{n}_i \cdot \Delta_{\text{mél}} J_i = \mathbf{n}_1 \cdot \Delta_{\text{mél}} J_1 + \mathbf{n}_2 \cdot \Delta_{\text{mél}} J_2$$

Où $\Delta_{\text{mél}} J_1$ représente la variation de la grandeur extensive J quand on ajoute une mole du constituant (1) au mélange en maintenant tous les autres paramètres constants.

La dérivation de (#)  $d(\Delta_{\text{mél}} \mathbf{J}) = \sum_i \Delta_{\text{mél}} \mathbf{J}_i \cdot d\mathbf{n}_i$

Or : $\Delta_{\text{mél}} \mathbf{J}_m = \frac{\Delta_{\text{mél}} \mathbf{J}}{n}$ (ramenée à une mole de mélange)

$$d(\Delta_{\text{mél}} \mathbf{J}_m) = \sum_i \Delta_{\text{mél}} \mathbf{J}_i \cdot d\mathbf{x}_i$$

$$\sum_i n_i \cdot d(\Delta_{\text{mél}} \mathbf{J}_i) = 0$$

ou

$$\sum_i \mathbf{x}_i \cdot (d\Delta_{\text{mél}} \mathbf{J}_i) = 0$$