

Chapitre III

GRANDEURS MOLAIREs

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) :

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

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 :

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

2- Grandeur molaire partielle d'un corps:

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 :

$$\bar{J}_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq n_i}$$

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 :

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{n_B}$$

$$\bar{V}_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{n_A}$$

- Si $J = f(P, T, n_i)$,

soit une évolution infiniment petite du système :

$$dJ = f(dP, dT, dn_i)$$

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

➤ à T et P constantes :

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

➤ \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 :

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

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

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

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 : $J = \sum_i n_i \bar{J}_i$

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

➤ Il vient :

$$\boxed{\sum_i (n_i d\bar{J}_i) = 0} \quad \text{C'est la relation du Gibbs-Duhem}$$

Remarque :

À partir de la relation :
$$d\mathbf{J} = \sum_{i=1}^k \overline{\mathbf{J}}_i d\mathbf{n}_i$$

Avec :
$$\mathbf{x}_i = \frac{\mathbf{n}_i}{\sum_i \mathbf{n}_i} \quad \text{et} \quad \mathbf{J}_m = \frac{\mathbf{J}}{\sum_i \mathbf{n}_i}$$

On obtient :

$$d\mathbf{J}_m = \sum_{i=1}^k \overline{\mathbf{J}}_i d\mathbf{x}_i \quad \text{et} \quad \boxed{\sum_{i=1}^k \mathbf{x}_i d\overline{\mathbf{J}}_i = \mathbf{0}}$$

Exemple : (voir TD)

A T et P constantes, on mélange n_A moles d'eau (volume molaire $V_{A,m}$) avec n_B moles d'éthanol dont le volume molaire $V_{B,m}$. Les 2 constituants sont liquides.

L'additivité simple des volumes initiaux donne :

$$\mathbf{V_T = n_A \cdot V_{A,m} + n_B \cdot V_{B,m} \neq V \text{ (volume réel mesuré)}}$$

Pour avoir la même écriture formelle entre le volume total théorique (simple additivité) et le volume réel, on écrit :

$$\mathbf{V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2}$$

$$\mathbf{V_{1,m} \neq \bar{V}_1 \text{ et } V_{2,m} \neq \bar{V}_2}$$

Avec \bar{V}_1 et \bar{V}_2 sont les volumes molaires partiels des constituants (1 = eau et 2 = alcool) sous les mêmes conditions P et T.

Remarque : la différence est due à une contraction du volume qui provient des interactions entre molécule.

Exercice : On veut préparer 100 mL d'une solution en mélangeant 30 mL d'éthanol avec 70 mL d'eau.

Quels sont les volumes qu'il faudrait mélanger pour obtenir effectivement 100 mL de mélange ?

Données : $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/ml}$; $\rho_{\text{EtOH}} = 0.785 \text{ g/mL}$

Réponse :

On n'arrivera pas à 100 mL car le volume total d'un mélange n'est pas défini comme la somme directe des volumes de deux composants.

Le volume d'un mélange est défini comme suit :

$$V = n_A V_{m,A} + n_B V_{m,B}$$

$V_{m,A}$ = volume molaire de A

$V_{m,B}$ = volume molaire de B

Donc, il faudra connaître les volumes partiels molaires de l'éthanol et de l'eau pour pouvoir déterminer le volume final.

Pour le mélange initial :

70ml d'eau , $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/mL}$

30ml d'éthanol , $\rho_{\text{EtOH}} = 0.785 \text{ g/mL}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \rho \cdot V / M = 3.88 \text{ mol}$$

$$n_{\text{EtOH}} = \rho \cdot V / M = 0.511 \text{ mol}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.88$$

$$X_{\text{EtOH}} = 0.12$$

Pour ces fractions molaires les volumes molaires partielles sont approximativement :

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 18.1 \text{ mL/mol}$$

$$\bar{V}_{\text{EtOH}} = 58.3 \text{ mL/mol}$$

Donc, pour arriver effectivement à 100 mL de mélange il faut :

$$V = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{EtOH}} \cdot \bar{V}_{\text{EtOH}} = 100 \text{ mL}$$

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{EtOH}}} = 0,88 = X_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{EtOH}}} = 0,12 = X_{\text{EtOH}}$$

On trouve :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 3.94\text{mol} \quad ; \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = 70.9\text{ml}$$

$$n_{\text{EtOH}} = 0.53\text{mol} \quad ; \quad V_{\text{EtOH}} = 31.1\text{ml}$$

Donc, on aurait dû mélanger 70.9 ml d'eau et 31.1 ml d'éthanol pour arriver effectivement à 100 ml de mélange.

On observe que si on additionne directement ces volumes on trouve 102 ml de mélange, donc il y a un volume d'excès négatif.

Détermination graphique de \bar{V}_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);

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

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

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

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

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

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

ou

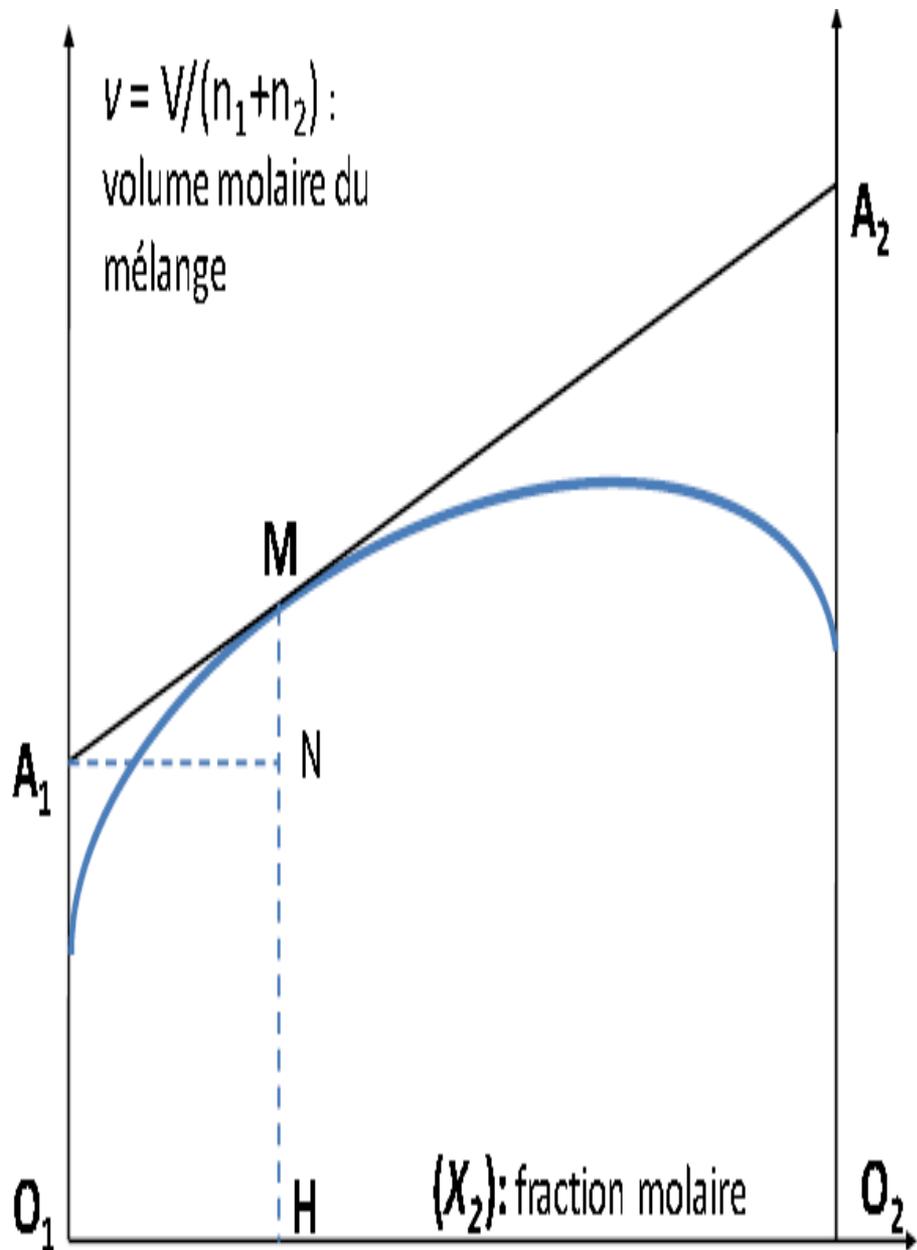
$$\mathbf{x}_1 \frac{d\bar{\mathbf{V}}_1}{d\mathbf{x}_2} + \mathbf{x}_2 \frac{d\bar{\mathbf{V}}_2}{d\mathbf{x}_2} = \mathbf{0}$$

La pente :

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

devient :

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



- $\overline{O_1 A_1} = \overline{HM} - p x_2$
 $= x_1 \overline{V}_1 + x_2 \overline{V}_2 - (\overline{V}_2 - \overline{V}_1) x_2 = \overline{V}_1$

- $\overline{O_2 A_2} = \overline{HM} + p x_1 = \overline{V}_2$

\overline{V}_1 et \overline{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.

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

$$\bar{J}_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

$$J = \sum_i^k n_i \cdot \bar{J}_i$$

$$\sum_i n_i \cdot d\bar{J}_i = 0$$

$$\sum_i x_i \cdot d\bar{J}_i = 0$$

Grandeurs massiques partielles

$$\bar{J}'_i = \left(\frac{\partial J}{\partial m_i} \right)_{T,P,m_j \neq m_i}$$

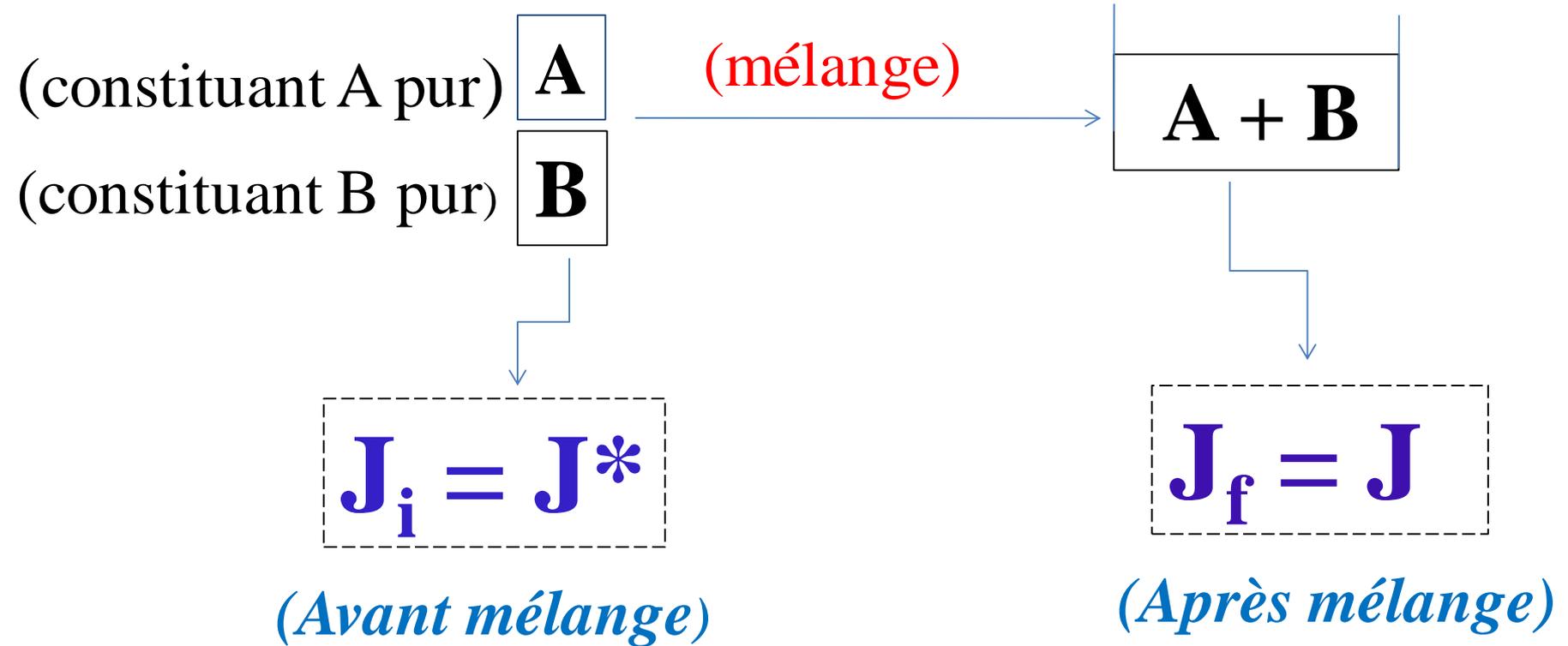
$$J' = \sum_i^k m_i \cdot \bar{J}'_i$$

$$\sum_i m_i \cdot d\bar{J}'_i = 0$$

$$\sum_i x'_i \cdot d\bar{J}'_i = 0,$$

X'_i : fraction massique

Grandeurs de mélange



$$\Delta J = J_f - J_i$$

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

Donc d'une façon générale :

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

Définition :

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

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

➤ Pour deux constituants:

$$\Delta_{\text{mél}}\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{n}_{\mathbf{i}} \cdot \Delta_{\text{mél}}\mathbf{J}_{\mathbf{i}} = \mathbf{n}_1 \cdot \Delta_{\text{mél}}\mathbf{J}_1 + \mathbf{n}_2 \cdot \Delta_{\text{mél}}\mathbf{J}_2$$

Où $\Delta_{\text{mél}}\mathbf{J}_1$ représente la variation de la grandeur extensive \mathbf{J} quand on ajoute une mole du constituant (1) au mélange en maintenant tous les autres paramètres constants.

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

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

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