

COURS
DE
CHIMIE

P. MORLAËS et J.-C. MORLAËS

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Mathématiques supérieures et spéciales

Premier cycle universitaire



CLASSES
PRÉPARATOIRES

cours de chimie

Classes préparatoires, premier cycle universitaire

Paulette MORLAËS

Agrégée de Sciences physiques

Jean-Claude MORLAËS

Agrégé de Sciences physiques

thermodynamique chimique

Mathématiques supérieures et spéciales

VUIBERT

DIFFUSEURS VUIBERT

- ALGÉRIE** : S.N.E.D.
49 bis, rue Larbi Ben M'Hidi EL DJAZAIR (ALGER)
O.P.U.
43, rue Didouche Mourad EL DJAZAIR (ALGER).
- BELGIQUE** : ÉDITIONS ET DIFFUSION
16, rue de Chambéry, 1040 BRUXELLES.
- CANADA** : LE DIFFUSEUR
CP 85, BOUCHERVILLE J4B 5E6 QUÉBEC.
- ESPAGNE** : CIENTIFICO-TECNICA
Sancho Davila 27 MADRID 28.
- MAROC** : SMER-DIFFUSION
3, rue Ghazza, RABAT.
- PORTUGAL** : LIDEL
Rua Estefânia, 183-R/C 1096 LISBOA CODEX.
- SUISSE** : DELACHAUX S.N.L.
79, route d'Oron, 1000 LAUSANNE 21.
- TUNISIE** : S.T.D.
5, avenue de Carthage TUNIS.

ISBN : 2-7117 - 4181-8

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© Librairie Vuibert, Novembre 1982.
63, bd St-Germain
75005 Paris

Table des matières

1. Le potentiel chimique

1.1. Définition du potentiel chimique	9
1.2. Grandeurs molaires partielles; influence de la température et de la pression sur les potentiels chimiques	11
1.3. Activité relative. État standard	16

2. Diagrammes d'équilibre entre phases d'un système à deux constituants

2.1. Généralités sur les équilibres physiques entre phases; propriétés colligatives	33
2.2. Équilibre liquide-vapeur	50
2.3. Équilibre liquide-solide	69

3. Équilibres chimiques

A. Loi d'action des masses

3.A.1. Équilibre d'un système hétérogène fermé en l'absence de réactions chimiques	87
3.A.2. Affinité chimique	89

B. Thermochimie

3.B.1. Chaleurs de réaction à pression constante	106
3.B.2. Chaleurs de réaction à volume constant	112
3.B.3. Variations des fonctions d'état standard.	119

C. Expressions de la loi d'action des masses

3.C.1. Système en phase gazeuse	123
3.C.2. Système homogène en phase condensée idéale	129
3.C.3. Systèmes hétérogènes (à l'idéalité)	132
3.C.4. Conclusions.	134

D. Déplacements des équilibres

3.D.1. Définition du déplacement.	135
3.D.2. Déplacement par variation isobare de température.	136
3.D.3. Déplacement par variation isotherme de pression	138

3.D.4. Facteurs d'équilibre.	139
3.D.5. Déplacement par introduction isotherme, isobare d'un des constituants actifs d'un système homogène	140
3.D.6. Déplacement par addition isotherme d'un constituant dans d'autres conditions	144
<i>E. Variance, règle des phases</i>	
3.E.1. Définitions	146
3.E.2. Règle de Gibbs ou règle des phases	151
Annexe : Théorème d'Euler	157

thermodynamique chimique

A LA MEME LIBRAIRIE

Des mêmes auteurs

COURS DE CHIMIE, à l'usage des étudiants des classes préparatoires et du premier cycle universitaire, volumes 16 X 24 cm :

- *Cinétique chimique*, 172 pages.
- *Solutions aqueuses*, 310 pages.
- *Structure de la matière*, 224 pages.

EXERCICES DE CHIMIE, *avec solutions*, à l'usage des étudiants des classes préparatoires et du premier cycle universitaire, volumes 16 X 24 cm :

- *Cinétique chimique et structure de la matière*, 264 pages, 94 problèmes.
- *Thermodynamique chimique*, 152 pages, 34 problèmes.
- *Les solutions aqueuses*, 262 pages, 63 problèmes.

*

**

Ces volumes permettent, d'une part, une bonne acquisition du cours, grâce à un exposé moderne et précis, émaillé d'exemples et d'exercices avec solutions, d'autre part un contrôle des connaissances et un entraînement aux concours par un choix de problèmes dont les solutions détaillées doivent permettre au lecteur une progression sûre dans la compréhension des phénomènes chimiques.

cours de chimie

Classes préparatoires, premier cycle universitaire

Paulette MORLAËS

Agrégée de Sciences physiques

Jean-Claude MORLAËS

Agrégé de Sciences physiques

**thermodynamique
chimique** 0411

Mathématiques supérieures et spéciales

VUIBERT

DIFFUSEURS VUIBERT

- ALGÉRIE** : S.N.E.D.
49 bis, rue Larbi Ben M'Hidi EL DJAZAIR (ALGER)
O.P.U.
43, rue Didouche Mourad EL DJAZAIR (ALGER).
- BELGIQUE** : ÉDITIONS ET DIFFUSION
16, rue de Chambéry, 1040 BRUXELLES.
- CANADA** : LE DIFFUSEUR
CP 85, BOUCHERVILLE J4B 5E6 QUÉBEC.
- ESPAGNE** : CIENTIFICO-TECNICA
Sancho Davila 27 MADRID 28.
- MAROC** : SMER-DIFFUSION
3, rue Ghazza, RABAT.
- PORTUGAL** : LIDEL
Rua Estefânia, 183-R/C 1096 LISBOA CODEX.
- SUISSE** : DELACHAUX S.N.L.
79, route d'Oron, 1000 LAUSANNE 21.
- TUNISIE** : S.T.D.
5, avenue de Carthage TUNIS.

ISBN : 2-7117 - 4181-8

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les «copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective» et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, «toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite» (alinéa 1^{er} de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© Librairie Vuibert, Novembre 1982.
63, bd St-Germain
75005 Paris

Avant-propos

Cet ouvrage est conçu en fonction des programmes de thermodynamique des classes préparatoires (Mathématiques supérieures et Mathématiques spéciales).

Nous avons voulu privilégier le rôle du potentiel chimique pour tout ce qui concerne l'établissement d'équilibres avec variations des quantités de matière. C'est pourquoi nous avons consacré à cette notion le premier chapitre, conformément au programme de physique de deuxième année.

Dans le deuxième chapitre, nous étudions les conséquences sur la réalisation des équilibres binaires en l'absence de réaction chimique. Ce chapitre dépasse le cadre du programme de première année, qui ne propose que la lecture des diagrammes. Cependant il nous a semblé intéressant de montrer comment la connaissance du potentiel chimique permet de construire ces diagrammes et d'expliquer leur intérêt pratique.

La troisième partie de l'ouvrage concerne les équilibres chimiques et correspond au programme de chimie de deuxième année.

En regroupant dans un seul livre les parties de différents programmes nous avons voulu montrer l'importance du potentiel chimique et l'unité qui existe entre les diverses conséquences.

Nous remercions Monsieur le professeur Balesdent et Messieurs Dellacherie et Houriez enseignants à l'École nationale supérieure des industries chimiques de Nancy pour les conseils qu'ils nous ont prodigués.

Nous espérons que la conception de cet ouvrage satisfera nos lecteurs.

LES AUTEURS.

Table des matières

1. Le potentiel chimique

1.1. Définition du potentiel chimique	9
1.2. Grandeurs molaires partielles; influence de la température et de la pression sur les potentiels chimiques	11
1.3. Activité relative. État standard	16

2. Diagrammes d'équilibre entre phases d'un système à deux constituants

2.1. Généralités sur les équilibres physiques entre phases; propriétés colligatives	33
2.2. Équilibre liquide-vapeur	50
2.3. Équilibre liquide-solide	69

3. Équilibres chimiques

A. Loi d'action des masses

3.A.1. Équilibre d'un système hétérogène fermé en l'absence de réactions chimiques	87
3.A.2. Affinité chimique	89

B. Thermochimie

3.B.1. Chaleurs de réaction à pression constante	106
3.B.2. Chaleurs de réaction à volume constant	112
3.B.3. Variations des fonctions d'état standard.	119

C. Expressions de la loi d'action des masses

3.C.1. Système en phase gazeuse	123
3.C.2. Système homogène en phase condensée idéale	129
3.C.3. Systèmes hétérogènes (à l'idéalité)	132
3.C.4. Conclusions.	134

D. Déplacements des équilibres

3.D.1. Définition du déplacement.	135
3.D.2. Déplacement par variation isobare de température.	136
3.D.3. Déplacement par variation isotherme de pression	138

3.D.4. Facteurs d'équilibre.	139
3.D.5. Déplacement par introduction isotherme, isobare d'un des constituants actifs d'un système homogène	140
3.D.6. Déplacement par addition isotherme d'un constituant dans d'autres conditions	144
<i>E. Variance, règle des phases</i>	
3.E.1. Définitions	146
3.E.2. Règle de Gibbs ou règle des phases	151
Annexe : Théorème d'Euler	157

1. Le potentiel chimique

1.1. DÉFINITION DU POTENTIEL CHIMIQUE

1.1.1. Système ouvert, système fermé

En thermodynamique, il est utile de séparer l'univers en deux parties : l'objet de notre étude qui constitue le « système » proprement dit et le reste de l'univers qui constitue « l'extérieur ».

Si des échanges de matière peuvent s'effectuer entre le système et l'extérieur, on dit que le système est ouvert (sinon il est fermé). Dans un système ouvert, on peut introduire ou extraire, de manière éventuellement sélective, un constituant quelconque du mélange.

1.1.2. Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange homogène

Envisageons comme système un mélange de plusieurs constituants A_i formant une seule phase. L'homogénéité implique que la composition chimique et les caractéristiques physiques soient les mêmes en tout point du système.

• S'il n'y a pas variation de composition chimique dans un système fermé où les seules formes de travaux mis en jeu sont ceux, réversibles, des forces de pression, l'état du système ne dépend que de deux variables : température T ou entropie S , pression P ou volume V . La variation d'énergie interne au cours d'une transformation infinitésimale de ce système s'écrit

$$dU = \delta W + \delta Q = T dS - P dV.$$

• Dans un système ouvert, on peut faire varier de façon arbitraire la quantité de matière n_i des constituants A_i , au nombre de c dans le mélange. On introduit ainsi c variables indépendantes supplémentaires de caractère extensif. L'énergie interne dépendra de ces c variables extensives nouvelles : $U(S, V, n_i)$. On admet que la variation d'énergie interne du système ouvert dans une transformation infinitésimale peut se mettre sous la forme

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^{i=c} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j \neq i} dn_i.$$

Les deux premières dérivées partielles, calculables pour tous les n_i fixés, sont les valeurs caractéristiques du système fermé soit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \text{système fermé}} = T,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \text{système fermé}} = -P,$$

soit

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i, \quad (1, 1)$$

avec

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j \neq i} \quad (1, 2)$$

μ_i est appelé potentiel chimique du constituant A_i dans la phase.

1.1.3. Lien avec les autres fonctions d'état

On a défini les fonctions d'état

- enthalpie, par $H = U + PV$;
- énergie de Helmholtz (ou énergie libre), par $A = U - TS \approx \mathcal{F}$
- énergie de Gibbs (ou enthalpie libre), par $G = H - TS$.

D'après (1, 1) on obtient

$$dH = d(U + PV) = T dS + V dP + \sum \mu_i dn_i, \quad (1, 3)$$

$$dG = d(H - TS) = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i, \quad (1, 4)$$

$$dA = d(U - TS) = -P dV - S dT + \sum \mu_i dn_i. \quad (1, 5)$$

1.1.4. Extension de la notion de potentiel chimique

Ces trois derniers résultats (1,3; 1,4; 1,5) font apparaître le potentiel chimique du constituant A_i comme dérivée partielle par rapport à la quantité de matière du constituant A_i de H , G et A (les variables maintenues constantes étant différentes).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j \neq i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j \neq i} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j \neq i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i}. \quad (1, 6)$$

De ces quatre définitions équivalentes, c'est la dernière que nous utiliserons le plus souvent car nous travaillons généralement, en chimie, à pression et température fixées.

Le potentiel chimique du constituant A_i d'un mélange homogène apparaît donc comme le taux de variation de l'énergie de Gibbs du système monophasé quand on augmente de dn_i la quantité de matière du constituant A_i dans le mélange à température et pression constantes, la quantité de matière des autres constituants étant fixée.

1.1.5. Relation de Gibbs-Duhem

Nous avons obtenu (1, 6)

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

Appliquons le théorème d'Euler (cf. annexe en fin de livre) à la fonction d'état extensive énergie de Gibbs G :

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = \sum_i n_i \mu_i. \quad (1, 7)$$

En différentiant cette expression, on obtient

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

que l'on compare à l'expression (1, 4),

$$dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i;$$

on en déduit la relation dite de Gibbs-Duhem

$$S dT - V dP + \sum n_i d\mu_i = 0. \quad (1, 8)$$

Dans le cas particulier d'une transformation isotherme isobare elle s'écrit

$$\sum_{i=0}^{i=c} n_i d\mu_i = 0. \quad (1, 8 \text{ bis})$$

Les définitions des fonctions d'état permettent d'écrire à partir de (1, 7), $G = \sum \mu_i n_i$,

$$U = H - PV = G + TS - PV = TS - PV + \sum \mu_i n_i, \quad (1, 9)$$

$$H = U + PV = TS + \sum \mu_i n_i, \quad (1, 10)$$

$$A = U - TS = -PV + \sum \mu_i n_i.$$

1.2. GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES; INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION SUR LES POTENTIELS CHIMIQUES

1.2.1. Influence de la pression

a) Pour traduire cette influence, calculons la dérivée partielle

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} &= \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \right)_{T, n_j}, \text{ d'après (1, 6),} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} \right)_{T, P, n_j \neq i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = v_i. \quad (1, 11) \end{aligned}$$

Cette dérivée partielle est appelée volume molaire partiel. Elle mesure le taux de variation de la grandeur d'état extensive volume du mélange quand on augmente de dn_i la quantité de matière du constituant A_i à température, pression et quantité de matière des autres constituants fixées.

b) Définition des grandeurs molaires partielles

A toute fonction extensive X , on peut associer une grandeur molaire partielle du constituant A_i notée x_i égale à

$$x_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \quad (1, 12)$$

Les grandeurs molaires partielles permettent de passer de la propriété mesurable du mélange aux grandeurs attribuables à chacun des constituants.

Physiquement, x_i représente la variation de la fonction extensive X d'un système de très grande extension quand on ajoute une mole du constituant A_i . Par exemple, le volume molaire partiel, v_i , du constituant A_i dans le mélange, représente la variation de volume du système contenant de grandes quantités de matière des différents constituants quand on ajoute une mole du constituant A_i .

Remarque. — Le volume molaire partiel peut être négatif : la figure (1.1) représente le volume des solutions aqueuses de sulfate de magnésium $MgSO_4$, à 18 °C. Nous pouvons constater que pour les solutions diluées de molalités inférieures à $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, le volume molaire partiel du soluté est négatif.

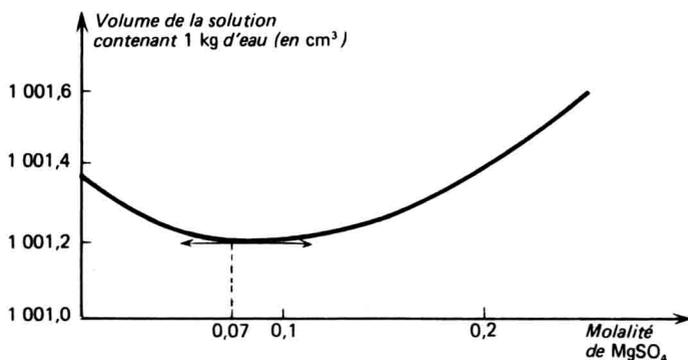


FIG. 1. 1.

Le potentiel chimique est lui-même une grandeur molaire partielle : l'énergie de Gibbs molaire partielle. D'après (1, 10)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} = g_i = \left(\frac{\partial (H - TS)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} = h_i - Ts_i \quad (1, 13)$$

c) Notons que la valeur d'une grandeur molaire partielle est en général