

CHAPITRE I

LES SOLUTIONS ET LES MELANGES

SOMMAIRE

1 – Solutions et mélanges

2 – Traitement thermodynamique des mélanges

2.1. *Grandeurs molaires partielles*

2.2. *Propriétés des grandeurs molaires partielles*

2.3. *Le potentiel chimique*

2.4. *Les équilibres multiphasiques*

2.5. *Relation de Gibbs-Duhem*

2.6. *Travail utile*

3 – Traitement thermodynamique des solutions

3.1. *Grandeur molaire apparente*

3.2. *Grandeur molaire apparente et grandeur molaire partielle*

3.3. *Dilution infinie*

4 – Les échelles de compositions dans les solutions

4.1. *Définitions*

4.2. *Conversion entre les différentes échelles de composition*

5 – Formules de conversion entre les échelles de composition

5.1. *Molalité – fraction molaire du soluté*

5.2. *Molalité du soluté – fraction molaire du solvant*

5.3. *Molalité – molarité - concentration molaire volumique du soluté*

5.4. *Fraction molaire – molarité – concentration molaire volumique du soluté*

5.5. *Molalité – fraction massique – pourcentage massique du soluté*

Exercices et problèmes.

1- Solutions et mélanges

Les définitions des solutions et des mélanges ont été proposées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée dans sa résolution du 7 juillet 1969.

Les solutions et les mélanges sont des systèmes multicomposés, homogènes et monophasiques.

Une solution peut être liquide ou solide, mais elle n'est jamais **gazeuse**. On distingue le solvant, composé majoritaire, des solutés, composés minoritaires. Le solvant est généralement un composé pur. Il peut être aussi formé par un mélange de composition déterminée. La description thermodynamique du solvant et celle des solutés sont différentes.

Un mélange peut être gazeux, liquide ou solide. Les constituants d'un mélange sont équivalents du point de vue de la description thermodynamique.

Les solutions non ioniques sont le plus souvent considérées comme des mélanges. Les solutions ioniques sont presque toujours traitées comme des solutions.

Notations. Les grandeurs associées aux solutés et au solvant sont notées respectivement avec les indices i et S . L'indice j indique une grandeur liée au constituant d'un mélange. Les grandeurs relatives à l'ensemble du système sont en lettres majuscules. Les grandeurs molaires, relatives à une mole de matière, sont en lettres minuscules. Par exemple V est le volume du système, v est le volume molaire. Les exposants s , g et gp notent l'état solide, l'état gazeux et le gaz parfait. L'absence d'exposant indique l'état liquide, qui est celui de la plupart des systèmes traités dans cet ouvrage.

La description thermodynamique des solutions et des mélanges repose sur la connaissance des lois de variation du **potentiel chimique** avec la composition, la température et la pression. On associe à chaque composé une échelle de composition et un état de référence du potentiel chimique.

Dans les solutions, l'échelle des compositions est double: fraction (ou titre) molaire x_S pour le solvant, molalité m_i pour les solutés. D'autres échelles sont en usage pour les solutés. La molarité c_i , qui représente le nombre de moles de soluté par litre de solution, est la plus notable. Bien que la molarité dépende de la température (et accessoirement de la pression), elle est largement utilisée en chimie analytique, dont la pratique est généralement basée sur des prises volumiques d'échantillons. La dimension de la molarité **n'appartient pas** au Système International d'unités. On préférera de ce point de vue la concentration molaire volumique C_i , qui représente le nombre de moles de soluté par m^3 de solution. On utilise aussi pour le soluté la fraction molaire x_i . Comme les échelles de composition, les états de référence du potentiel chimique du solvant et des solutés sont différents. Le solvant pur est l'état de référence du solvant. Les états de référence des solutés sont des solutions particulières différentes selon l'échelle de composition.

Le traitement thermodynamique des mélanges est nettement plus simple. L'échelle de composition est la fraction molaire, grandeur dans dimension. On la note x_j dans les phases condensées, liquide ou solide, et y_j dans les phases gazeuses. L'état de référence du potentiel chimique de tous les constituants est le corps pur.

2- Traitement thermodynamique des mélanges

Ce paragraphe rassemble les définitions et les relations utiles pour la suite de l'exposé. La plupart ont été abordées en Licence ou en classe préparatoire.

2.1. Grandeurs molaires partielles

La Thermodynamique Chimique se restreint habituellement à l'étude des systèmes

thermoélastiques. Ces systèmes échangent réversiblement avec le milieu extérieur de l'énergie élastique due aux forces de pression. Les gaz et les liquides sont thermoélastiques, tous les solides ne le sont pas. Le modèle du fluide thermoélastique se limite à deux formes d'échange d'énergie avec le milieu extérieur : la chaleur et le travail élastique. A chacune d'entre elles est associée une variable d'état : température ou entropie pour la chaleur, pression ou volume pour le travail des forces de pression. Considérons une fonction d'état extensive d'un système thermoélastique Z , qui est donc proportionnelle à la quantité de matière. La grandeur Z peut être le volume V , l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'entropie S , etc. Les fonctions d'état extensives des systèmes thermoélastiques dépendent aussi de la composition. Les variables les plus utilisées en Chimie sont la température T et la pression P . L'échelle de composition la plus immédiate est le nombre de moles de chaque constituant n_j , d'où :

$$Z = Z(T, P, n_1, \dots, n_j, \dots)$$

La grandeur molaire partielle z_j relative au constituant j et associée à la propriété extensive Z , est la dérivée partielle de Z par rapport au nombre de moles n_j à **température, pression et composition constantes** :

$$z_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i \neq j}$$

A température et pressions constantes, les grandeurs extensives obéissent à la relation suivante :

$$Z_{T, P}(\lambda n_1, \dots, \lambda n_j, \dots) = \lambda Z_{T, P}(n_1, \dots, n_j, \dots)$$

Exemple. Soit un mélange contenant n_1 et n_2 moles des constituants 1 et 2. Quand on double la quantité de matière, le volume est doublé :

$$V_{T, P}(2 n_1, 2 n_2) = 2 V_{T, P}(n_1, n_2)$$

Du point de vue mathématique, les grandeurs extensives sont des fonctions homogènes d'ordre 1 par rapport à la quantité de matière. L'application de l'identité d'Euler qui régit ces fonctions donne :

$$Z_{T, P}(n_1, \dots, n_j, \dots) = n_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_i \neq 1} + \dots + n_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i \neq j} + \dots$$

soit encore :

$$Z_{T, P} = \sum_j n_j z_j \quad (I-1)$$

A température et pression constantes, une grandeur d'état extensive est la somme des grandeurs molaires partielles pondérées par la quantité de matière. La relation précédente appelle deux remarques :

a- les grandeurs molaires partielles sont différentes des propriétés molaires du corps pur :

$$z_j \neq z_j^* \Rightarrow Z_{T,P} \neq \sum_j n_j z_j^*$$

Ainsi, le volume d'un mélange de différentes espèces chimiques n'est pas identique à la somme des volumes des corps purs qu'il contient:

$$V_{T,P} = \sum_j n_j v_j \neq \sum_j n_j v_j^*$$

Il faut souligner que le volume molaire partiel v_j **ne représente pas** le volume occupé par les molécules j . Par exemple, quand un mélange de diverses espèces s'accompagne d'une contraction de volume, certaines d'entre elles présentent des volumes molaires partiels négatifs.

b- Les grandeurs molaires des corps purs ne dépendent que de la température et de la pression, mais les grandeurs molaires partielles dépendent aussi de la composition:

$$z_j^* = z_j^*(T, P) \quad \text{et} \quad z_j = z_j(T, P, n_1, \dots, n_j, \dots)$$

2.2. Propriétés des grandeurs molaires partielles

Toute définition ou relation fondamentale faisant intervenir des fonctions d'état peut être écrite en gardant inchangées les variables intensives T et P et en remplaçant les variables extensives par leurs grandeurs molaires partielles. Cette propriété peut être facilement vérifiée au cas par cas. Voici quelques exemples pour un système évoluant à composition constante.

| | | |
|--|--------------------------------|--------------------------|
| Enthalpie: | $H = U + P V \Rightarrow$ | $h_j = u_j + P v_j$ |
| Energie libre ou énergie de Helmholtz: | $A = U - T S \Rightarrow$ | $a_j = u_j - T s_j$ |
| Enthalpie libre ou énergie de Gibbs: | $G = H - T S \Rightarrow$ | $g_j = h_j - T s_j$ |
| Différentielle de l'enthalpie libre: | $dG = V dP - S dT \Rightarrow$ | $dg_j = v_j dP - s_j dT$ |

d'où: $\left(\frac{\partial g_j}{\partial P}\right)_{T, n_j} = v_j$ et $\left(\frac{\partial g_j}{\partial T}\right)_{P, n_j} = -s_j$

Relation de Gibbs-Helmholtz : $\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{g_j}{T}\right)\right]_{P, n_j} = -\frac{h_j}{T^2}$

Relation de Maxwell : $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial s_j}{\partial P}\right)_{T, n_j} = -\left(\frac{\partial v_j}{\partial T}\right)_{P, n_j}$

2.3. Le potentiel chimique

Le potentiel chimique est la grandeur sur laquelle repose la description thermodynamique des systèmes multicomposants. Soit un système thermoélastique, fermé, à la température T et la pression P , n'échangeant avec le milieu extérieur que de l'énergie mécanique des

forces de pression et de la chaleur. L'énergie du système dépend du travail et de la chaleur qu'il reçoit du milieu extérieur, ainsi que de sa composition. La variation infinitésimale de son énergie interne U dépend de la variation de volume, d'entropie et de composition. Le changement de composition est mesuré par la variation du nombre de moles de chacun des constituants:

$$dU = -P dV + T dS + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} dn_j \quad (\text{I-2})$$

A volume et entropie constantes, la variation d'énergie interne est la somme des contributions de chaque constituant:

$$d_{S,V}U = \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} dn_j \quad (\text{I-3})$$

Chaque composé contribue à la variation d'énergie interne proportionnellement à la variation du nombre de moles. Le facteur de proportionnalité est le potentiel chimique μ_j :

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} \quad (\text{I-4})$$

Le potentiel chimique d'un composant du mélange est une grandeur intensive qui s'exprime en J.mol^{-1} . Il dépend de la température, de la pression et de la composition.

L'enthalpie libre joue un rôle majeur dans l'étude des équilibres chimiques. Sa différentielle est:

$$dG = d(U + PV - TS) = -P dV + T dS + \sum_j \mu_j dn_j + P dV + V dP - T dS - S dT$$

soit:
$$dG = V dP - S dT + \sum_j \mu_j dn_j \quad (\text{I-5})$$

L'expression de la différentielle de l'enthalpie libre en fonction des variables de température, pression et composition est aussi:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} dn_j \quad (\text{I-6})$$

La comparaison terme à terme des deux formes de la différentielle dG met en évidence l'identité du potentiel chimique avec **l'enthalpie libre molaire partielle** g_j :

$$\mu_j \equiv g_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (\text{I-7})$$

La notation g_j , qui souligne cet aspect du potentiel chimique, est retenue dans la suite de l'exposé.

L'application de l'identité d'Euler à l'enthalpie libre donne:

$$G_{T,P} = \sum_j n_j g_j$$

L'enthalpie libre d'un mélange, à température et pression constantes, est la somme pondérée par la quantité de matière du potentiel chimique de chaque constituant. La variation de l'enthalpie libre au cours d'une transformation peut être calculée mais la valeur absolue de l'enthalpie libre d'un système est indéterminée. De même, le potentiel chimique d'un composé n'est connu qu'à une constante près. Cette constante peut être définie grâce à un état de référence.

Comme pour l'enthalpie libre, le potentiel chimique apparaît dans les différentielles des deux autres fonctions énergétiques fondamentales, l'enthalpie et l'énergie libre,:

$$dH = d(U + PV) = T dS + V dP + \sum_j g_j dn_j \quad (I-8)$$

$$dA = d(U - TS) = -S dT - P dV + \sum_j g_j dn_j \quad (I-9)$$

Conclusion. L'écriture des différentielles des fonctions énergétiques fondamentales (équations I-2, I-6, I-8, I-9) montre que le potentiel chimique du constituant d'un mélange s'identifie aux quatre dérivées suivantes:

$$g_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S,V,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{S,P,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j}\right)_{T,V,n_{i \neq j}} \quad (I-10)$$

2.4. Les équilibres multiphasiques

Soit un système fermé, multiphasique, **sans réaction chimique**, à l'équilibre thermodynamique. Chaque constituant j est présent dans les diverses phases $\alpha, \beta, \dots, \phi$. Il peut y avoir plusieurs phases solides et liquides, mais il n'y a qu'une seule phase gazeuse. Le système évolue à **température et pression constantes**. L'enthalpie libre est minimale à l'équilibre, soit :

$$d_{T,P}G = \sum_j g_j^\alpha dn_j^\alpha + \sum_j g_j^\beta dn_j^\beta + \dots + \sum_j g_j^\phi dn_j^\phi = 0$$

A composition globale constante, la variation de la quantité totale de chaque constituant j est nulle :

$$\sum_j dn_j^\alpha + \sum_j dn_j^\beta + \dots + \sum_j dn_j^\phi = 0$$

Les deux relations précédentes doivent être satisfaites simultanément. Il en est de même de

toute combinaison linéaire de ces équations avec une constante arbitraire λ :

$$\sum_j g_j^\alpha dn_j^\alpha - \lambda \sum_j dn_j^\alpha + \sum_j g_j^\beta dn_j^\beta - \lambda \sum_j dn_j^\beta + \dots + \sum_j g_j^\phi dn_j^\phi - \lambda \sum_j dn_j^\phi = 0$$

soit :

$$\sum_j (g_j^\alpha - \lambda) dn_j^\alpha + \sum_j (g_j^\beta - \lambda) dn_j^\beta + \dots + \sum_j (g_j^\phi - \lambda) dn_j^\phi = 0$$

Cette relation n'est satisfaite que si les potentiels chimiques dans chaque phase sont tous égaux à λ , ce qui implique l'identité des potentiels chimiques dans chaque phase:

$$g_j^\alpha = g_j^\beta = \dots = g_j^\phi \quad (\text{I-11})$$

Dans un système fermé multiphasique sans réaction chimique évoluant à température et pression constantes, le potentiel chimique de chaque constituant est le même dans toutes les phases.

On considère à présent l'évolution du système à **température et volume constants**. C'est l'énergie libre qui est minimale à l'équilibre thermodynamique, soit:

$$d_{T,V}A = \sum_j g_j^\alpha dn_j^\alpha + \sum_j g_j^\beta dn_j^\beta + \dots + \sum_j g_j^\phi dn_j^\phi = 0$$

Cette relation est la même que pour l'enthalpie libre. Comme précédemment, les potentiels chimiques des constituants sont donc identiques dans chaque phase. On obtient le même résultat pour les évolutions du système à **entropie et volume constants** et à **entropie et pression constantes** en considérant successivement les variations d'énergie interne et d'enthalpie.

Conclusion. Dans un système fermé multiphasique à l'équilibre thermodynamique, sans réaction chimique, le potentiel chimique d'un constituant quelconque est identique dans chaque phase.

2.5. Relation de Gibbs-Duhem

Les grandeurs molaires partielles dans un mélange ne constituent pas un ensemble de variables indépendantes. Revenons à l'expression d'une grandeur extensive quelconque Z dans un système fermé évoluant à température et pression constantes :

$$Z_{T,P} = \sum_j n_j z_j \quad (\text{I-1})$$

d'où:

$$d_{T,P}Z = \sum_j n_j dz_j + \sum_j z_j dn_j$$

Cette différentielle est aussi par définition:

$$d_{T,P}Z = \sum_j z_j dn_j$$

Ces deux expressions ne sont compatibles que si:

$$\text{Relation de Gibbs-Duhem} \quad \left[\sum_j n_j dz_j \right]_{T,P} = 0 \quad (\text{I-12})$$

On obtient une relation semblable en termes de fractions molaires en divisant par le nombre total de moles:

$$\left[\sum_j x_j dz_j \right]_{T,P} = 0 \quad (\text{I-13})$$

La relation de Gibbs-Duhem est particulièrement utile dans le cas du mélange binaire de deux composés 1 et 2. La variation de l'une des grandeurs molaires partielles est alors directement liée à l'évolution de la seconde. Soit par exemple une augmentation du potentiel chimique dg_1 . Elle s'accompagne d'une diminution du potentiel chimique dg_2 de la quantité:

$$dg_2 = -\frac{n_1}{n_2} dg_1$$

2.6. Travail utile

Le travail utile W_u désigne tout travail autre que celui des forces de pression échangé par un système avec le milieu extérieur. La production d'énergie électrique à partir d'énergie chimique dans une pile électrochimique est un exemple de travail utile. La différentielle de l'enthalpie libre du système s'écrit alors:

$$dG = V dP - S dT + dW_u + \sum_j g_j dn_j \quad (\text{I-14})$$

A température, pression et composition constantes :

$$[dG = dW_u]_{T,P,n_j}$$

Dans une transformation **réversible**, sans dégradation de l'énergie par les frottements internes, le travail utile reçu par le système est égal à la variation d'enthalpie libre:

$$[W_u = \Delta G]_{T,P,n_j} \quad (\text{I-15})$$

Dans une transformation **irréversible**, on distingue les systèmes récepteurs, qui reçoivent du travail utile, des systèmes moteurs, qui le cèdent au milieu extérieur. On montre que dans un