



Frédéric Elie on  
ResearchGate

## Dissolution

Frédéric Elie

3 septembre 2005

CopyrightFrance.com

**La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.**

« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »  
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : Quoi de plus banal que les observations suivantes : l'eau chaude qui dégage plus facilement que l'eau froide, le sucre qui se dissout plus rapidement dans l'eau chaude que dans l'eau froide, ou encore les bulles qui se forment dans une boisson gazeuse lorsqu'on ouvre la bouteille ? On ne fait plus attention à ces phénomènes, et on ne réalise pas facilement le lien qu'ils peuvent avoir avec d'autres faits d'observation : parfois dramatiques comme les accidents de plongée, ou bien d'application industrielle comme l'emploi des courbes de mélanges binaires en métallurgie. Plus fondamentalement, la description quantitative de ces phénomènes fait appel au formalisme mathématique de la thermodynamique linéaire des systèmes en équilibre : premier et second principe, énergie libre, potentiels chimiques, systèmes en équilibre sous différentes phases (liquide, vapeur, solide), équation de Gibbs-Duhem, équation de Gibbs-Helmholtz, équation de Clapeyron, lois de Raoult ou de Henry, etc... L'article qui suit privilégie les modèles de la thermodynamique phénoménologiste : c'est-à-dire la théorie des rapports formels entre grandeurs mesurables d'un système capables d'en décrire les états à l'échelle macroscopique, sans préjuger des processus intimes et microscopiques de la matière qui déterminent ces grandeurs. L'article n'utilise pas l'approche statistique qui consiste à interpréter les phénomènes observés macroscopiquement comme des moyennes portant sur des phénomènes microscopiques affectant de grandes populations (physique des états condensés). Bien sûr, il est possible de retrouver les lois macroscopiques régissant l'état des systèmes macroscopiques à partir des lois statistiques portant sur leurs composants microscopiques. Par exemple, l'équation d'état des gaz parfaits se déduit de la cinétique des molécules de gaz dès lors que l'on introduit une grandeur mesurable comme la température, qui représente un comportement moyen des vitesses des molécules du gaz (et donc, philosophiquement, traduit une ignorance du comportement individuel des entités microscopiques). Mais la possibilité de retrouver le formalisme macroscopique des systèmes thermodynamiques à partir des descriptions statistiques de leurs constituants microscopiques suppose que ces derniers forment des populations très importantes sur lesquelles la notion de moyenne ait un sens. Des contre-exemples apparaissent lorsque cette condition n'est plus satisfaite : c'est déjà le cas du domaine de la nanotechnologie ; dans ce domaine on traite du comportement d'un nombre très restreint d'entités microscopiques (groupes d'atomes) où il les lois entre grandeurs d'état de la thermodynamique macroscopique ne sont plus toutes applicables. Ainsi, les lois sur la transition de phase, comme la fusion ou la sublimation par exemple (passage d'un état ordonné à un état plus désordonné), ou encore d'équilibre entre phases, ne sont plus les mêmes que pour les systèmes macroscopiques, laissant alors découvrir des comportements radicalement différents des nanosystèmes. Mais ceci est une autre histoire !!!...

SOMMAIRE :

## 1 – Dissolution d'un gaz dans un liquide

### 1.1 – Expérience 1

### 1.2 – Quelques conséquences pratiques

### 1.3 – Modélisations théoriques : loi de Raoult, loi de Henry

#### 1.3.1 – Rappels sur les fonctions thermodynamiques

#### 1.3.2 – Conditions d'équilibre

#### 1.3.3 – Règle des phases de Gibbs

#### 1.3.4 – Transition d'une phase vers une autre pour un corps pur – Formule de Clapeyron

#### 1.3.5 – Pression de vapeur saturante

#### 1.3.6 – Expression des potentiels chimiques des phases liquide et gazeuse

#### 1.3.7 – Equilibre d'une solution idéale avec sa phase vapeur : loi de Raoult, loi de Henry

#### 1.3.8 – Courbes d'équilibre isotherme entre phases liquide et vapeur

#### 1.3.9 – Tonométrie et ébulliométrie d'une solution idéale diluée

#### 1.3.10 – Principe de la détermination expérimentale de la constante de Henry (cf (45))

## 2 – Dissolution d'un solide dans un liquide

### 2.1 – Expérience 2

### 2.2 – Solubilité des solides dans les liquides

## 1 – Dissolution d'un gaz dans un liquide

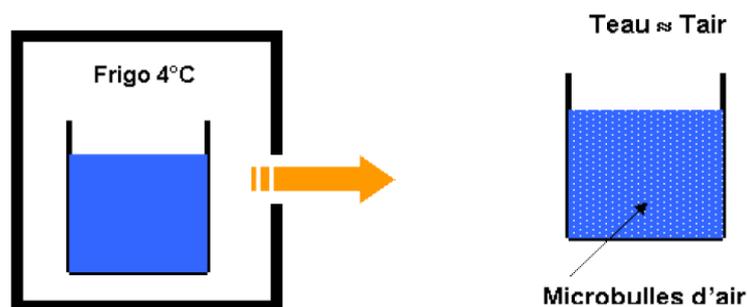
### 1.1 – Expérience 1

On sait que l'eau contient une certaine quantité d'air dissous : 1 litre d'eau contient  $19 \text{ cm}^3$  d'air dissous à  $10^\circ\text{C}$  et  $17 \text{ cm}^3$  à  $20^\circ\text{C}$ . C'est d'ailleurs la présence d'air dans l'eau, sous forme gazeuse microscopique, qui est responsable de la création et du mouvement des bulles au début de l'ébullition de l'eau (mais ceci est une autre histoire).

L'air dissous dans l'eau le reste-t-il en quantité inchangée lorsqu'évoluent les conditions thermodynamiques extérieures (température, pression...) ?

Pour tenter de le savoir voici une expérience extrêmement simple : disposer un béccher rempli d'eau du robinet dans un réfrigérateur et y laisser tremper un thermomètre. Noter la température extérieure. Attendre suffisamment pour que la température de l'eau du béccher devienne inférieure à celle de l'air extérieur. Mais pas trop longtemps : car suite à l'inertie thermique de l'eau, si la température devient trop basse (égale à  $4^\circ\text{C}$  du réfrigérateur), il faudra attendre longtemps pour que l'eau retrouve un équilibre thermique avec l'air extérieur lorsqu'on l'aura sortie du frigo. Donc : sortir le béccher du frigo lorsque  $T_{\text{eau}} < T_{\text{air}}$  de quelques degrés seulement.

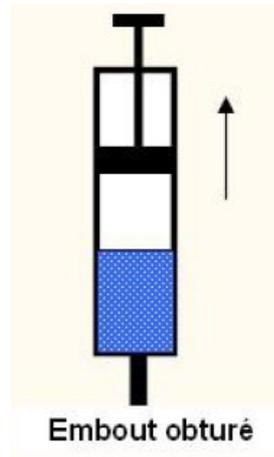
Qu'observe-t-on alors ? de minuscules bulles en suspension se forment dans l'eau (aspect trouble) et le phénomène augmente lorsque la température de l'eau sortie du frigo se rapproche de celle de l'air ambiant (voir figure).



Interprétation : les bulles qui apparaissent dans l'eau proviennent de la quantité d'air qui ne peut plus rester dissous dans l'eau, il y a processus de dégazage. Ce phénomène a lieu lorsque la température de l'eau augmente : c'est donc le signe que l'air se dissout plus difficilement dans l'eau chaude que dans une eau plus froide. Comme on le verra plus en détail, c'est une conséquence de la **loi de Henry**.

Autre expérience très simple : aspirons l'eau dans une seringue en plastique. Bouchons

l'ouverture avec le doigt et tirons sur le piston : des bulles se forment dans l'eau tandis que le volume d'air s'accroît sous l'effet de la traction du piston. Par conséquent, le dégazage est aussi favorisé lorsque la pression de l'air dans la phase gazeuse diminue (voir figure).



C'est une autre conséquence de la loi de Henry : la quantité d'air dissous dans l'eau à saturation dépend de la température et de la pression de l'air situé au-dessus du liquide. La relation entre la quantité d'air dissous et la pression de l'air est linéaire en première approximation :

$$P_{\text{air}} = K(T) x_{\text{air}}$$

dans laquelle :

- $x_{\text{air}}$  est la fraction molaire de l'air dissous dans l'eau :  $x_{\text{air}} = n_{\text{air}}/n$ , avec  $n_{\text{air}}$  nombre de moles d'air dissous,  $n = n_{\text{air}} + n_{\text{eau}}$  nombre de moles total du mélange liquide air + eau (l'eau est le solvant)
- $K(T)$  est un coefficient, dit de Henry, qui a les dimensions d'une pression et est liée à la nature du gaz dissous (ici l'air). Elle dépend uniquement de la température  $T$  et, en général pour beaucoup de gaz, augmente lorsque la température croît. Il s'ensuit bien que la fraction molaire de l'air dissous diminue lorsque la température augmente.
- $P_{\text{air}}$  est la pression de l'air dans la phase gazeuse au-dessus du liquide. Tant qu'elle reste supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau, l'eau ne se vaporise pas donc ne passe pas dans la phase gazeuse. Dans la situation inverse, la phase gazeuse devient un mélange air + eau et prend le nom de phase vapeur.

La loi de Henry s'applique pour tous les mélanges résultant de gaz dissous dans un solvant liquide, dans le cas uniquement où le gaz est très dilué (comme nous le verrons plus loin).

Physiquement, tout se passe comme si, lorsque la pression du gaz varie au-dessus d'un mélange liquide, chaque constituant du mélange tend à s'équilibrer dans chacune des phases, plus exactement tend à équilibrer son énergie liée directement à sa quantité de matière. Cette énergie, plus précisément sa densité par nombre de moles du constituant, s'appelle le potentiel chimique (voir plus loin).

## 1.2 – Quelques conséquences pratiques

**1.2.1 – Les poissons** sont attirés par les zones d'eau où l'oxygène est plus présent, car ils respirent en prélevant l'oxygène dissous dans l'eau. Cet oxygène provient entre autre de l'air dissous dans l'eau. Or nous venons de voir que celui-ci est en quantité moindre dans une eau à température élevée. Les poissons vont donc tendre à rechercher l'eau froide. Cette situation est bien connue des pêcheurs : les poissons se concentrent à la surface qui est plus froide que le fond à la fin de la nuit ; c'est pourquoi il vaut mieux pêcher très tôt le matin.

**1.2.2 – L'oxygène de l'air, présent dans l'eau**, n'existe que sous forme dissoute et non sous forme de bulles (qui sont des phases gazeuses sphériques). En effet, une bulle d'air se

maintient dans l'eau tant qu'elle ne remonte pas à la surface sous l'action de la poussée d'Archimède. Arrivée à la surface, la bulle éclate parce que la pression de l'air qu'elle emprisonne devient égale à la pression atmosphérique. La raison en est que, d'après la loi de Laplace (voir notre article en référence A), la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle, notée  $\Delta p$ , est directement reliée à la tension de surface de la bulle,  $\gamma$ , et inversement proportionnelle à son rayon  $R$  :  $\Delta p = 2\gamma/R$  ; à la surface l'écart en pression s'annule et comme la tension superficielle reste finie, c'est le rayon de la bulle qui devient infini, autrement dit, la bulle éclate. Si par contre on fait en sorte que la tension superficielle devienne très faible, par addition d'un tensio-actif à la surface du liquide, l'équilibre des pressions n'entraîne plus un rayon devenant infini : la bulle, arrivée à la surface d'un liquide sur lequel du tensio-actif est versé, n'éclate pas facilement. C'est aussi la raison pour laquelle l'eau mélangée à du savon (tensio-actif) mousse beaucoup (bulles à la surface).

Ceci étant, l'eau ordinaire possède une surface dont la tension superficielle est finie, les bulles d'air n'y sont donc pas stables, donc l'air ne peut pas facilement subsister dans l'eau sous forme de bulles : il ne peut y exister que sous forme dissoute. Cependant, si l'eau est saturée en air dissous, toute addition d'air supplémentaire restera sous forme gazeuse et s'accompagnera par conséquent de bulles stables.

**1.2.3 – Bouteille de champagne ou de boisson gazeuse** : dans ces bouteilles, le gaz est dissous à saturation dans le liquide à une pression plus grande que la pression atmosphérique. Il résulte de la loi de Henry que la quantité de gaz dissous est plus importante qu'en atmosphère libre. Donc, lorsqu'on ouvre la bouteille, la pression au-dessus du liquide diminue rapidement pour devenir égale à la pression atmosphérique, et de ce fait, la quantité de gaz dissous diminue aussi fortement : l'excès de gaz s'échappa par les bulles qui se forment, entraînant avec elles une partie du liquide, et cela aboutit à un écoulement moussant.

Pour que cet écoulement moussant puisse se produire il faut que le dégazage franchisse un seuil appelé barrière d'activation. La barrière d'activation conditionne l'accroissement de la bulle, elle peut s'exprimer à partir du second principe de la thermodynamique. Introduisant la grandeur **énergie libre de Helmholtz**

$$F = U - TS$$

(avec  $U$  énergie interne,  $T$  température,  $S$  entropie), on verra plus loin que le second principe énonce que les systèmes évoluent vers les états thermodynamiques où l'énergie libre est plus faible :

$$dF \leq 0$$

Sous une température constante, la variation de  $F$  devient :  $dF = dU - TdS$ , où  $dU$  est la variation élémentaire de l'énergie interne. Pour tenir compte des énergies dues aux effets de surface, on montre que cette variation est égale à la somme des énergies thermique et de travail mécanique due à la variation de volume  $dV$  et due à l'accroissement de surface  $dA$  de la bulle :

$$dU = TdS - \Delta p \cdot dV + \gamma dA$$

Remplaçant cette expression de  $dU$  dans la définition de  $dF$ , la condition d'évolution devient :

$$dF = - \Delta p \cdot dV + \gamma dA \leq 0$$

soit encore la condition sur le rayon de la bulle supposée sphérique :

$$R \geq R_{\min} = 2\gamma/\Delta p$$

En conclusion, pour que la bulle grossisse il est nécessaire qu'elle ait un rayon minimal. A l'équilibre, on obtient l'égalité qui donne la loi de Laplace. Quelle que soit la quantité de gaz dissous dans un liquide, une bulle doit avoir un rayon suffisant pour grossir lorsqu'elle monte à

la surface, sinon le gaz qu'elle enferme se dissout dans le liquide.

La barrière d'activation diminue (donc  $R_{\min}$  diminue, les petites bulles grossissent), et par conséquent le liquide s'écoule en moussant à l'ouverture, dans les cas suivants :

- présence de suspensions solides dans le liquide, diminuant la tension de surface. Par exemple la bière déborde lorsqu'on lui ajoute du sucre en poudre.
- Agitation de la bouteille avant ouverture : cette agitation provoque la rencontre des bulles à l'intérieur du liquide, qui vont donc s'absorber pour donner des bulles plus grosses et donc de rayon supérieur à  $R_{\min}$  (on rappelle, comme vu dans l'article de référence A, que ce sont les plus petites bulles qui sont absorbées par les plus grosses). Tout le monde l'a constaté en secouant une bouteille de champagne ou de bière avant l'ouverture !
- Chauffage du liquide : on a vu en effet qu'à température élevée la quantité de gaz dissous est moindre qu'à température basse, donc tend à s'échapper du liquide. L'élévation de la température entraîne une dilatation du gaz emprisonné dans les bulles donc favorise leur grossissement. Le gaz qui ne peut plus rester dissous peut alors passer en phase gazeuse que sont les bulles. C'est pourquoi l'eau qui chauffe, avant d'atteindre l'ébullition, est d'abord le siège de bulles d'air. L'air qu'elles contiennent ne peut plus se dissoudre, du fait de la température élevée. Au-dessus de l'eau chauffée on trouve donc dans un premier temps de l'air à l'état gazeux. C'est seulement lorsque l'eau a atteint sa température d'ébullition que la phase gazeuse qui la surmonte est constituée d'eau à l'état gazeux (ou vapeur) : il y a transition de l'eau de la phase liquide à la phase gazeuse.

**1.2.4 – Accident de décompression en plongée** : il s'explique de la manière suivante. Selon la loi de Dalton, la pression de l'air est égale à la somme des pressions partielles de ses composants (oxygène et azote principalement). Et selon la loi de Henry chacune de ces pressions partielles est directement liée à la quantité dissoute de ces composants dans un liquide. Le plongeur respire un mélange gazeux (air par exemple) à la pression d'immersion. Au cours de la plongée les quantités de composants gazeux sont dissous dans le sang et vont augmenter avec l'immersion puisque les pressions partielles augmentent aussi, et ceci jusqu'à une nouvelle saturation, plus importante qu'à la surface. Lors de la remontée, les pressions totale et partielles diminuent mais les gaz dissous dans le sang restent prisonniers dans les tissus pendant une durée qui dépend de la durée du séjour à la pression maximale, au lieu de s'échapper librement. Le sang et les tissus restent donc saturés en gaz même si la pression extérieure a diminué. Ces gaz doivent être éliminés pour retrouver l'équilibre avec la pression extérieure plus faible. Or l'air est constitué de 21% d'oxygène et de 79% d'azote environ. Dans les tissus l'oxygène s'échange avec le dioxyde de carbone, ces gaz ne restent donc pas prisonniers dans les tissus. Par contre l'azote, gaz inerte qui a un rôle de diluant, s'élimine difficilement et restera dissous à sur-saturation dans les tissus plus longtemps. Si le plongeur remonte suffisamment lentement, l'azote pourra s'éliminer à chaque expiration. En revanche, si la remontée est trop rapide, l'azote n'a pas le temps d'être éliminé par les poumons : la pression extérieure allant en diminuant, une quantité d'azote de plus en plus importante ne peut plus rester dissoute dans les tissus, conséquence de la loi de Henry. L'azote en excès donne des bulles se formant dans les tissus et leur volume devient d'autant plus important que la pression extérieure est plus faible. C'est l'accident de décompression : les tissus subissent des lésions provoquées par l'éclatement des bulles internes.

Pour prévenir l'accident, il est nécessaire de respecter des paliers de décompression pour laisser à l'azote le temps d'équilibrer sa pression avec la pression extérieure et d'être ainsi éliminé par la respiration. La durée du retour à l'équilibre est la même que celle de la saturation en cours de plongée. Par conséquent les paliers de décompression dépendent non seulement de la profondeur maximale atteinte mais aussi du temps passé à cette profondeur. Les paliers sont à des immersions précises et sont donnés par les tables de plongée...

### 1.3 – Modélisations théoriques : loi de Raoult, loi de Henry

Les bases théoriques des considérations précédentes s'appuient sur la thermodynamique des

solutions et des équilibres entre phases (gazeuse, liquide ou solide).

### 1.3.1 – Rappels sur les fonctions thermodynamiques

Considérons un système composé de  $n$  substances, chaque substance  $k$  possède un nombre de moles  $n_k$  ( $1 \leq k \leq n$ ). Le système est ouvert sur son milieu, c'est-à-dire peut échanger avec lui de la matière. Par exemple, cela peut être la phase gazeuse (air + vapeur d'eau) surmontant une phase liquide (air dissous + eau), le tout contenu dans une enceinte close telle un autocuiseur (voir figure).



Pour une espèce  $k$  l'évolution de son nombre de moles peut résulter de réactions chimiques irréversibles (variations qui seront notées  $d_i n_k$ ) et d'échanges de matière avec son milieu extérieur (variations irréversibles ou non, notées  $d_e n_k$ ). La variation totale de son nombre de moles s'écrit donc :

$$d n_k = d_e n_k + d_i n_k \quad (1)$$

L'énergie interne  $U$  du système considéré dépend des grandeurs extensives suivantes (voir notre article référence B) :

- l'entropie  $S$ , grandeur extensive conjuguée de la grandeur intensive température  $T$  ;
- le volume  $V$ , grandeur extensive conjuguée de la grandeur intensive pression  $P$  ;
- les nombres de moles  $n_k$  des espèces chimiques, grandeurs extensives conjuguées des grandeurs intensives appelées **potentiels chimiques**  $\mu_k$  :

$$d U = T d S - P d V + \sum_{k=1}^n \mu_k d n_k \quad (2)$$

où  $dn_k$  se décompose selon la relation (1). On a de plus les relations suivantes qui expriment que l'énergie interne  $U$  est une fonction d'état, ce qui signifie, physiquement, que la variation de l'énergie interne entre un état initial et un état final ne dépend pas du processus suivi, et, mathématiquement, que la différentielle  $dU$  qui représente la variation infinitésimale est une différentielle totale exacte :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k}, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k}, \quad \mu_k = \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_j \neq n_k} \quad (3)$$

Les relations (3) sont appelées **relations de Gibbs**. D'autre part la variation d'entropie  $dS$  se décompose en une variation due aux processus irréversibles  $d_i S$  et une variation due aux échanges avec le milieu extérieur  $d_e S$ . On sait que, d'après le second principe de la thermodynamique, toute évolution naturelle d'un système obéit à la condition :

$$d_i S \geq 0 \quad (4)$$

avec  $dS = d_i S + d_e S$

Reportant (4) dans (2), on a :

$$dU = T d_e S - P dV + T d_i S + \sum_{k=1}^n \mu_k d n_k$$

et utilisant (1) on obtient :

$$dU = T d_e S - P dV + T d_i S + \sum_{k=1}^n \mu_k d_e n_k + \sum_{k=1}^n \mu_k d_i n_k$$

Les échanges d'énergie interne et mécanique  $dU$  et  $-PdV$  et de matière avec l'extérieur correspondent aux variations notées «  $d_e$  » des grandeurs et conduisent à poser pour la variation d'entropie due aux échanges avec l'extérieur l'identité :

$$d_e S = \frac{1}{T} (dU + P dV) - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k d_e n_k \quad (5)$$

et à identifier la variation d'entropie due aux processus irréversibles à la quantité suivante (**condition de De Donder**) :

$$d_i S = - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k d_i n_k \geq 0 \quad (6)$$

*Remarques :*

1 – pour un **système isolé** (aucun échange avec l'extérieur, donc  $U$ ,  $V$ ,  $n_k$  sont constants) :

$$d_e S = 0 \text{ et } d_i S \geq 0$$

ainsi, lorsque l'énergie interne, le volume et les nombres de moles sont constants, tout système évolue vers l'état où l'entropie est maximale.

2 – pour un **système fermé**, la matière n'est pas échangée avec l'extérieur mais l'énergie est échangée, donc :

$$d_e n_k = 0$$

$$d_e S = \frac{1}{T} (dU + P dV) = \frac{dQ}{T}$$

où  $dQ = dU + PdV = dU - dW$  est l'échange de chaleur, c'est-à-dire la variation de l'énergie qui ne fournit pas de travail mécanique  $dW = -PdV$  (énergie dégradée). Si le processus d'évolution est isentropique,  $dS = 0 = d_e S + d_i S$ , et s'il est isochore  $dV = 0$ , alors il vient  $d_i S + dU/T = 0$ . Du second principe  $d_i S \geq 0$  il découle que  $dU = -T d_i S \leq 0$ . Autrement dit : un système fermé, soumis à un processus isentropique et isochore, évolue spontanément vers l'état où son énergie interne est minimale.

3 – pour un **système ouvert** (échange d'énergie et de matière avec le milieu extérieur) la relation complète (5) doit être appliquée. Attention ! dans ce cas on n'a pas  $dQ = dU + PdV$ .

4 – les conséquences de l'inégalité (6) sur l'affinité et la cinétique chimiques selon la théorie de De Donder feront l'objet d'un autre article.

5 – Selon les conditions imposées à l'une des grandeurs d'état  $T$ ,  $V$  ou  $P$ , on peut remplacer l'énergie interne par d'autres fonctions thermodynamiques, qui sont d'autres expressions de l'énergie, faisant intervenir des grandeurs d'état plus adaptées au problème :

- pour un système fermé évoluant à T et V constants, on introduit **l'énergie libre de Helmholtz** F :

$$F = U - TS \quad (7)$$

dont la variation élémentaire à température constante est :

$$dF = dU - TdS = dU - Td_e S - Td_i S$$

le système étant fermé (remarque 2), on a  $Td_e S = dU + PdV = dU$  puisque V est constant.

Donc :

$$dF = -Td_i S \leq 0$$

En conclusion : *pour un système fermé, l'évolution à T et V constants se fait vers l'état où l'énergie libre de Helmholtz est minimale.* F étant une fonction d'état, on montre facilement que (exercice !) :

$$dF = -PdV - SdT + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k \quad (8a)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_k}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_k}, \quad \mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{T, V, n_j} \quad (8b)$$

- Si le système fermé évolue à P et T constantes, on introduit de même **l'énergie libre de Gibbs** G :

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (9)$$

où  $H = U + PV$  est **l'enthalpie**. On montre comme précédemment (exercice !) *qu'un système fermé évoluant à P et T constantes évolue vers un état où l'énergie libre de Gibbs est minimale :*

$$dG = -Td_i S \leq 0$$

et que :

$$dG = VdP - SdT + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k \quad (10a)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_k}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_k}, \quad \mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j} \quad (10b)$$

- Si le système fermé évolue à S et P constantes (isentropiques et isobares) on introduit l'enthalpie H :

$$H = U + PV \quad (11)$$

Montrons que, comme précédemment, l'évolution du système fermé obéit à la condition

$$dH = -T d_i S \leq 0$$

P étant constante (11) donne :

$$dH = dU + PdV = dQ = Td_e S = T(dS - d_i S)$$

Comme  $dS = 0$  (isentropie) on obtient bien :  $dH = -T d_i S \leq 0$ .

La différentielle totale de (11) donne :

$$dH = V dP + T dS + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k \quad (12a)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, n_k} \quad T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, n_k} \quad \mu_k = \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S, P, n_j} \quad (12b)$$

Des relations (8), (10), (12) on constate que le potentiel chimique de l'espèce k représente l'énergie du système par mole :

$$\mu_k = \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j} \quad (13)$$

### 6 – Relation entre l'énergie libre de Gibbs et les potentiels chimiques de chaque espèce :

On peut établir cette relation en utilisant la propriété que l'entropie est une grandeur extensive. Par définition, une grandeur est extensive si elle est la somme de ses valeurs obtenues sur chaque élément de volume du système, ou ce qui revient au même, si elle est la somme de ses valeurs obtenues sur chaque quantité de matière constituant le système. En conséquence, cela a un sens de définir une densité volumique, ou massique, ou par mole, de cette grandeur. Exemples de grandeurs extensives : le volume, la masse, la quantité de mouvement... La pression n'est pas une grandeur extensive (on dit alors qu'elle est intensive) parce que la pression d'un système thermodynamique ne résulte pas de la somme des pressions de ses parties élémentaires. Il en est de même pour la température. Il n'existe pas de densité de pression par volume, ou de densité de température par volume : cela n'a pas de sens physique. On ne verra jamais des unités du style « pascals/cm<sup>3</sup> » ou « degrés/mole » !!! On démontre que toute énergie est le produit, ou la somme de produits, d'une grandeur intensive et d'une grandeur extensive. Par exemple, le travail mécanique d'un gaz est le produit d'une pression (intensive) par un volume (extensive) :  $dW = - P dV$  ; la quantité de chaleur est le produit de la température (intensive) et de l'entropie (extensive) :  $dQ = T dS$ , etc... Mathématiquement, l'extensivité d'une grandeur se traduit par la propriété que cette grandeur est une fonction homogène de ses variables : si on multiplie ses variables par une constante « a » la grandeur est multipliée par cette même constante, ainsi pour l'entropie

$$S(aU, aV, an_k) = a S(U, V, n_k)$$

Il s'ensuit, en dérivant S par rapport à « a » et en choisissant a = 1, que :

$$\left( \frac{dS}{da} \right)_{a=1} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) U + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) V + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial S}{\partial n_k} \right) n_k = S(U, V, n_k) \quad (14)$$

La relation (14) constitue le **théorème d'Euler** pour les fonctions homogènes. D'autre part :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) dV + \sum_k \left( \frac{\partial S}{\partial n_k} \right) dn_k$$

et la relation (2) fournit :

$$dS = \frac{1}{T} \left( dU + P dV - \sum_k \mu_k dn_k \right)$$

d'où par identification avec les termes de la différentielle dS précédente :

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n_k}, \quad \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n_k}, \quad -\frac{\mu_k}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial n_k} \right)_{U, V, n_j}$$

en réinjectant ces identités dans (14) on obtient :

$$S(U, V, n_k) = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \sum_k \frac{\mu_k n_k}{T} \quad (15)$$

Finalement, en utilisant (15) dans la définition (9) de l'enthalpie libre, on obtient la relation qui permet d'exprimer celle-ci aux potentiels chimiques et aux nombres de moles :

$$G = \sum_k \mu_k n_k \quad (16)$$

cette relation fondamentale (16) montre l'intérêt d'utiliser G plutôt que toute autre expression de l'énergie, dans la description des systèmes avec échanges de matière.

7 – Comme pour toute fonction d'état, de par son caractère extensif, on introduit pour G l'énergie libre molaire de Gibbs (G par mole) :

$$g = \frac{G}{n} = \sum_k \mu_k x_k \quad (17)$$

où les  $x_k = n_k/n$  sont les fractions molaires des constituants chimiques (k). Pour un système contenant une seule espèce on a  $n_k = n$  donc :

$$g = \mu \quad (18)$$

Ainsi : le potentiel chimique s'identifie à l'énergie libre molaire de Gibbs pour un système ayant un seul constituant chimique.

### 8 – Relation de Gibbs-Duhem :

En différentiant (16) on a :

$$dG = \sum_k \mu_k dn_k + \sum_k n_k d\mu_k$$

et compte tenu de :

$$dG = V dP - S dT + \sum_k \mu_k dn_k$$

on obtient la relation de Gibbs-Duhem :

$$S dT - V dP + \sum_k n_k d\mu_k = 0 \quad (19)$$

Cette relation importante (19) montre que les variations des grandeurs intensives (température, pression, potentiels chimiques) du système sont liées. En particulier pour une transformation isotherme et isobare (T et P constantes), la relation de Gibbs-Duhem impose une relation entre les variations des potentiels chimiques :

$$\sum_k n_k d\mu_k = 0$$

or les variations élémentaires de chaque potentiel chimique dépendent de celles des nombres de moles de toutes les espèces du système, ce qu'exprime la différentielle :

$$d\mu_k = \sum_j \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial n_j} \right) dn_j$$

mais :

$$\mu_k = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)$$

donc :

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial n_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_j \partial n_k} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_k \partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_k}$$

d'où :

$$d\mu_k = \sum_j \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial n_k} \right) dn_j$$

et par suite :

$$\sum_j \left( \sum_k n_k \frac{\partial \mu_j}{\partial n_k} \right) dn_j = 0$$

pour toute variation  $dn_j$ , donc à P et T constantes la relation de Gibbs-Duhem devient :

$$\sum_k n_k \frac{\partial \mu_j}{\partial n_k} = 0 \quad (20)$$

### 9 – Equation de Gibbs-Helmholtz :

Cette équation permet de calculer les variations d'énergie entre un état initial et un état final en présence d'une réaction chimique. Soient  $\Delta G = G_2 - G_1$  et  $\Delta H = H_2 - H_1$  ces variations pour l'enthalpie libre et l'enthalpie. De  $G = H - TS$  et de (10) on déduit immédiatement :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_{P, n_k} = - \frac{H}{T^2} \quad (22)$$

que l'on applique aux réactifs (état 1) et aux produits (état 2), ce qui donne l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right)_{P, n_k} = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (21)$$

En dérivant (22) par rapport aux  $n_k$ , on obtient (exercice !) :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_k}{T} \right)_{P, n_k} = - \frac{h_k}{T^2}$$

où

$$h_k(T, P, n_k) = \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{P, T, n_j}$$

est l'**enthalpie molaire partielle** du constituant (k). Pour l'ensemble des espèces chimiques du système l'enthalpie s'écrit alors (somme des enthalpies) :

$$H(T, P, n) = \sum_k n_k h_k(T, P, n_k) \quad (23)$$

mais à condition d'utiliser le jeu des variables de Gibbs (T, P, n<sub>k</sub>) pour décrire l'état du système.

10 – **Formules de Helmholtz** : Ces formules permettent de relier les variations de fonctions d'état entre elles sans utiliser l'entropie qui est une grandeur difficile à contrôler expérimentalement, puisque les conditions expérimentales sont surtout fixées au moyen des grandeurs (V, T, n<sub>k</sub>) ou (P, T, n<sub>k</sub>) (jeu de Gibbs). Pour cela on part des relations de définition de F et G : U (V, T, n<sub>k</sub>) = F + TS et H (P, T, n<sub>k</sub>) = G + TS.

Or il est facile de montrer que :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n}$$

et en remplaçant dans les relations précédentes :

$$U(V, T, n_k) = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_k} \quad \text{et} \quad H(P, T, n_k) = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_k}$$

Pour des transformations isothermes (T = cste) les variations de U, F, H et G sont alors reliées comme suit :

$$\left. \begin{aligned} \Delta U &= \Delta F - T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_{V, n_k} \\ \Delta H &= \Delta G - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{P, n_k} \end{aligned} \right| \quad (24)$$

Ce sont les **formules de Helmholtz** : elles montrent que pour une transformation isotherme le calcul des variations de l'énergie interne U et de l'enthalpie H s'obtiennent par celles de F et G et des termes correctifs portant sur elles.

### 1.3.2 – Conditions d'équilibre

Considérons un système dans lequel sont en présence un nombre φ de phases (j) (liquides, gazeuses, solides, etc) et constitué de c espèces chimiques (k) *qui n'interagissent pas chimiquement* (cette précision est importante : elle signifie que le nombre de moles de chaque espèce est conservé). Chaque espèce (k) peut se trouver dans une phase (j), avec un nombre de moles n<sub>kj</sub> et un potentiel chimique correspondant μ<sub>kj</sub>. Le nombre de moles d'une espèce (k), n<sub>k</sub>, est évidemment la somme des nombres de moles de cette espèce dans chacune des phases, soit :

$$n_k = \sum_{1 \leq j \leq \varphi} n_{kj}$$

qui est constant donc :

$$d n_k = \sum_{1 \leq j \leq \varphi} d n_{kj} = 0 \quad (25)$$

D'autre part si le système évolue avec une pression et une température imposées de l'extérieur (P et T constantes) la relation (10) donne pour l'enthalpie libre de chaque espèce :

$$d G_k = \sum_j \mu_{kj} d n_{kj}$$

La condition d'évolution du système vers l'équilibre, dG ≤ 0 entraîne que cette évolution s'accompagne d'un déplacement des espèces vers les phases où le potentiel chimique est le plus faible. Si l'équilibre est atteint on a dG = 0 soit :

$$\sum_j \mu_{kj} dn_{kj} = 0$$

Jointe à la condition (25), cette dernière relation entraîne que l'équilibre est atteint, au terme d'une évolution à P et T constantes, lorsque les potentiels chimiques de chaque espèce sont égaux entre phases :

$$\mu_{k1} = \mu_{k2} = \dots = \mu_{kj} = \dots = \mu_{k\varphi} \quad \left| \quad (26) \right.$$

$$1 \leq k \leq c$$

Cette relation fondamentale régit l'équilibre d'un système thermodynamique constitué de plusieurs espèces chimiques réparties entre plusieurs phases (états de la matière). Elle énonce que ***l'évolution des espèces chimiques tend vers une homogénéisation de leurs potentiels chimiques entre les phases.***

*Remarque* : en présence d'une paroi semi-perméable, une même espèce chimique (k) pourra évoluer d'un domaine à l'autre de part et d'autre de cette paroi. L'équilibre sera atteint lorsque son potentiel chimique est le même de part et d'autre de la paroi. Ainsi la condition (26) n'impose pas d'avoir l'égalité des pressions entre les phases.

### 1.3.3 – Règle des phases de Gibbs

On veut savoir quelle est la variance du système précédent, c'est-à-dire le nombre  $v$  de paramètres nécessaires et suffisants pour décrire l'état du système à l'équilibre. Plus exactement,  $v$  est le nombre maximal de grandeurs indépendantes, en quelque sorte le degré de liberté du système, le nombre de paramètres indépendants sur lesquels on peut jouer pour maintenir le système en équilibre.

Pour un système dont les grandeurs sont la pression P, la température T et les  $c$  nombres de moles  $n_k$  des espèces réparties entre les  $\varphi$  phases, le nombre total de grandeurs est  $2 + c\varphi$ .

Mais ces grandeurs ne sont pas toutes indépendantes :

- pour chaque phase (j), la relation (25) relie les  $C$  espèces d'où  $\varphi$  relations entre les nombres de moles,
- les conditions d'équilibre (26) imposent  $c(\varphi - 1)$  relations entre les potentiels chimiques qui dépendent eux-mêmes des grandeurs choisies pour décrire le système

La variance est donc obtenue en retranchant au nombre de grandeurs initial le nombre de relations qui les lient, soit :  $v = 2 + c\varphi - (\varphi + c(\varphi - 1))$ , soit finalement :

$$v = c + 2 - \varphi \quad (27)$$

*Exemples* :

- Corps pur (eau par exemple) se trouvant dans 2 phases en équilibre, l'une vapeur et l'autre liquide :  $\varphi = 2$ ,  $c = 1$  ; (27) donne  $v = 1$ . Le système est monovariant, une seule grandeur (la température ou bien la pression) peut être fixée pour caractériser l'équilibre. En fait, on verra plus loin (relation de Clapeyron) que si la température est imposée on obtient un seuil déterminé de pression de la phase vapeur au-dessus de laquelle il y a condensation (transition gaz  $\rightarrow$  liquide) : ce seuil est la pression de vapeur saturante de l'eau.
- Mélange liquide eau + alcool, en équilibre avec sa vapeur. On  $c = 2$  et  $\varphi = 2$ , donc  $v = 2$ . Le système est divariant : l'équilibre est déterminé en fixant 2 grandeurs (la température et la pression, ou encore la pression et le nombre de moles d'alcool, etc).
- Corps pur (eau par exemple) se trouvant dans 3 phases (vapeur, liquide, solide) : c'est le point triple de l'eau. On a  $c = 1$ ,  $\varphi = 3$  d'où  $v = 0$  : le système est invariant, cet équilibre peut être obtenu seulement pour des valeurs bien déterminées de pression et de température. Pour l'eau, ces valeurs du point triple sont :  $P_T = 611 \text{ Pa}$ ,  $T_T = 273,16 \text{ K}$ .

• Eau en phase liquide avec de l'air dissous, en équilibre avec la phase gazeuse air + vapeur d'eau. Cet exemple est celui de l'expérience du § 1.1. On a :  $c = 2$ ,  $\varphi = 2$  d'où  $v = 2$ , le système est divariant. L'équilibre est obtenu en fixant par exemple la fraction molaire de l'air dissous dans l'eau, ainsi que la température, auquel cas les autres grandeurs sont déterminées (comme la pression partielle de l'air dans la phase gazeuse, donnée par la loi de Henry).

### 1.3.4 – Transition d'une phase vers une autre pour un corps pur – Formule de Clapeyron

Si le système contient un seul constituant et deux phases, on a dans (16) :  $n_k = n$ ,  $\mu_k = \mu$ ,  $G = n\mu(T, P)$ . Ainsi, comme on l'a déjà signalé, dans le cas d'un seul constituant le potentiel chimique se confond avec l'enthalpie libre molaire, et dépend des seules variables intensives  $T$  et  $P$ . La variation élémentaire du potentiel chimique est représentée par la différentielle :

$$d\mu(T, P) = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP = -S_m dT + V_m dP$$

où l'on introduit les grandeurs entropie molaire et volume molaire :

$$S_m = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad V_m = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T$$

Ces relations sont valables pour chacune des phases  $j = 1, 2$  :

$$d\mu_j(T, P) = -S_{mj} dT + V_{mj} dP \quad (28)$$

$$S_{mj} = - \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad V_{mj} = \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial P} \right)_T \quad (28\text{bis})$$

*Remarque* : (28) n'est autre que la relation de Gibbs-Duhem (19) pour une seule espèce  $n_k = n$ . Les deux phases sont en équilibre lorsque les potentiels chimiques sont égaux. Ainsi (26) appliquée à (28) donne :

$$d\mu_1 = d\mu_2 \rightarrow -S_{m1} dT + V_{m1} dP = -S_{m2} dT + V_{m2} dP$$

Cette égalité fournit la pente de la courbe d'équilibre reliant la pression à la température  $P = f(T)$ , en effet :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

De la relation (9)  $G = H - TS$  et compte tenu que  $T = \text{constante}$  ici et que  $G_1 = G_2$  (équilibre), on peut exprimer l'entropie molaire en fonction de l'enthalpie molaire  $H_m$  :

$$dG = 0 = dH - T dS \rightarrow \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$$

où  $\Delta H_m = H_{m2} - H_{m1}$  est la variation d'enthalpie molaire lors de la transition de phase  $1 \rightarrow 2$  (**enthalpie molaire de changement de phase**). Finalement, on obtient **l'équation de Clapeyron** :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad (29)$$

(29) peut se réécrire à l'aide de la chaleur latente de changement de phase  $1 \rightarrow 2$ ,  $L$ , qui est l'enthalpie de transition par unité de masse :

$$L = \frac{\Delta H}{m} = \frac{n \Delta H_m}{m} = \frac{m}{M} \frac{\Delta H_m}{m} = \frac{\Delta H_m}{M}$$

( $M$  masse molaire). Introduisons le volume par unité de masse  $u$ , alors pour chaque phase :

$$\Delta V_m = \frac{\Delta V}{n} = \frac{M}{m} \Delta V = M \Delta u$$

(29) devient :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{ML}{TM \Delta u} = \frac{L}{T \Delta u}$$

ce qui donne l'équation de Clapeyron sous sa forme usuelle, exprimant la relation entre la pression et la chaleur latente de changement de phase :

$$L(T) = T(u_2 - u_1) \frac{dP}{dT} \quad (30)$$

L'équation de Clapeyron et la chaleur latente de transition ont déjà été rencontrées dans les articles de mon site, référence B et référence D.

Sous la forme (30) l'équation de Clapeyron permet de prévoir quels sont les couples de valeurs pression-température pour obtenir la transition de phase  $1 \rightarrow 2$  dès lors qu'on connaît la chaleur latente de transition nécessaire à cette transformation.

Pour la transition liquide  $\rightarrow$  vapeur (vaporisation), (30) montre que la dépendance pression-température est reliée à la chaleur latente d'évaporation par :

$$L_v(T) = T(u_v - u_l) \frac{dP}{dT}$$

De même, pour les transitions solide  $\rightarrow$  liquide (fusion) et solide  $\rightarrow$  vapeur (sublimation), on a :

$$L_f(T) = T(u_l - u_s) \frac{dP}{dT} \quad , \quad L_s(T) = T(u_v - u_s) \frac{dP}{dT}$$

*Remarque* : on a toujours  $L_v$ ,  $L_f$ ,  $L_s$  positives (chaleur dégagée) pour les transitions directes ( $l \rightarrow v$ ,  $s \rightarrow l$ ,  $s \rightarrow v$ ) et négatives (chaleur à fournir) pour les transitions inverses. On montre qu'au point triple, on a toujours  $L_s = L_f + L_v$ .

En pratique, la détermination des chaleurs latentes de vaporisation résulte de la mesure de la chaleur à fournir pour obtenir la vaporisation à pression constante. Pendant toute la transformation la température reste constante.

Par exemple, la vaporisation de 1g d'eau sous la pression atmosphérique  $P = P_{\text{atm}} = 1013 \text{ mbar}$  s'effectue sous la température constante  $\theta = 100^\circ\text{C}$ .

Entre  $100^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  la chaleur latente de vaporisation de l'eau se calcule par la **formule de Regnault** :

$$L_v(\text{kJ/kg}) = 2540 - 2,93 \theta(^{\circ}\text{C})$$

Au-dessus de  $200^\circ\text{C}$ ,  $L_v$  contient des termes en  $\theta^2$  et décroît rapidement jusqu'à s'annuler au point critique de l'eau (le point critique est défini par la température au-dessus de laquelle il n'est pas possible de liquéfier un gaz en augmentant sa pression. Par exemple, pour l'air la température critique est  $132 \text{ K}$  (soit  $-141^\circ\text{C}$ ) : au-dessus de cette température, et en particulier à

la température ambiante, on ne pourra jamais obtenir de l'air liquide en le comprimant ; il faut d'abord abaisser la température de l'air au-dessous de  $-141^{\circ}\text{C}$  pour pouvoir ensuite le liquéfier par compression). Quelques valeurs de chaleur latente de fusion et de vaporisation (on passe de  $\Delta H$  (kJ/mol) à  $L$  (kJ/kg) par  $L = 1000\Delta H/M$  où  $M$  masse molaire de la molécule en grammes) :

corps	Température de fusion $T_f$ (K)	Enthalpie molaire de fusion $\Delta H_f$ (kJ/mol)	Chaleur latente de fusion $L_f$ (kJ/kg)	Température de vaporisation $T_v$ (K)	Enthalpie molaire de vaporisation $\Delta H_v$ (kJ/mol)	Chaleur latente de vaporisation $L_v$ (kJ/kg)
O <sub>2</sub>	54,36	0,444	13,875	90,18	6,820	213
N <sub>2</sub>	63,15	0,719	25,74	77,35	5,586	198
CH <sub>4</sub>	90,68	0,941	58,62	111,7	8,18	510
NH <sub>3</sub>	195,4	5,652	332	239,7	23,35	1370
CO <sub>2</sub>	217,0	8,33	180,7	194,6	25,23	136,8
H <sub>2</sub> O	273,15	6,008	334	373,15	40,656	2265

*Cas de la transition liquide-vapeur, équation de Clausius-Clapeyron :*

Dans ce cas on peut négliger le volume massique dans la phase liquide devant celui de la phase vapeur :

$$u_l \ll u_v$$

L'équation de Clapeyron (30) se simplifie en :

$$L_v \approx T u_v \frac{dP}{dT}$$

En supposant que la phase vapeur obéit à la loi des gaz parfaits :  $PV = nRT$ , on a par unité de masse :

$$u_v = \frac{V}{m} = \frac{RT}{MP}$$

d'où :

$$L_v = \frac{RT^2}{MP} \frac{dP}{dT}$$

soit encore (**équation de Clausius-Clapeyron**) :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{M L_v}{R T^2} \quad (31)$$

où l'on reconnaît l'enthalpie molaire de vaporisation  $M L_v = \Delta H_m$ , qui dépend de la température  $T$ . L'équation (31) donne les courbes de coexistence  $P = f(T)$  à l'équilibre des phases liquide et vapeur, que l'on note encore  $P_v = f(T)$ , définissant pour chaque température imposée la pression de vaporisation, c'est-à-dire la pression à partir de laquelle a lieu le changement de phase liquide  $\rightarrow$  vapeur. Si  $P > P_v$  alors la vapeur se condense, si  $P < P_v$  l'eau liquide s'évapore. A l'équilibre  $P = P_v$  on a la pression de vapeur saturante : à la température fixée  $T$  toute quantité d'eau supplémentaire introduite ne se vaporise plus, et la phase liquide ne se vaporise plus, la phase vapeur est saturée en eau.

Pour certains constituants chimiques  $P_v(T)$  est plus élevée que la pression ambiante sur une large gamme de température : ces constituants sont dits très volatils parce que leurs phases liquides s'évaporent facilement. Il faut augmenter considérablement la pression pour obtenir

leur condensation. Exemple : à 20°C,  $P_v = 442$  mm Hg pour l'éther, 44 mm Hg pour l'éthanol, 17,5 mm Hg pour l'eau ; par conséquent, sous la pression standard de 73 mm Hg l'éther reste très éloigné des conditions de sa condensation, et l'éthanol (alcool) est plus volatil que l'eau.

### 1.3.5 – Pression de vapeur saturante

On sait que  $L_v(T)$  dépend uniquement de la température, la courbe de vaporisation  $L_v = f(T)$  n'est pas toujours simple à établir et dépend fortement des espèces chimiques. Voici quelques données (voir aussi article référence D pour la vapeur d'eau) :

- données pour l'eau

température	$P_v$ (kPa)
Au point triple 0,01°C	0,611
10°C	1,227
20°C	2,337
50°C	12,335
100°C	101,32 (= 1 atm)
200°C	1554,5
Au point critique 374,2°C	22087

*Remarque* : dans certaines applications industrielles on cherche à être éloigné des conditions d'ébullition de l'eau portée à des températures élevées afin d'éviter la détérioration des installations par phénomène de caléfaction ou pour maintenir le rôle caloporteur de l'eau au sein des installations hydrauliques. C'est le cas par exemple des réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP) : l'eau est utilisée comme modérateur thermique et neutronique dans le cœur du réacteur, mais au contact de celui-ci elle est fortement chauffée bien au-dessus de 100°C ; aussi pour éviter son ébullition, ce qui aurait pour effet entre autres d'empêcher un parfait recouvrement des éléments combustibles et une évacuation correcte de la chaleur, l'eau du circuit primaire est pressurisée par une bête (capacité sous pression), ce qui permet de décaler la température d'ébullition vers des valeurs bien supérieures à la température de service du cœur nucléaire.

- On a aussi :

pour l'eau, **formule de Duperray**, valable pour  $100^\circ\text{C} < \theta < 200^\circ\text{C}$  :

$$P_v(\theta) = \left(\frac{\theta}{100}\right)^4 \text{ exprimée en bars} \quad (32)$$

formule de **Dupré**, valable pour de nombreux fluides :

$$\ln P_v(T) = A - \frac{B}{T} - C \ln T \quad \text{où } T \text{ en K et } P \text{ en pascals} \quad (33)$$

### 1.3.6 – Expression des potentiels chimiques des phases liquide et gazeuse

Pour établir les lois de **Raoult** et de **Henry**, nous aurons besoin d'explicitier les potentiels chimiques  $\mu_{kj}$  des espèces (k) dans les phases (j) (liquide et vapeur).

a) *Phase gazeuse* :

L'enthalpie libre de la phase gazeuse constituée d'une seule espèce est donnée par (10) :

$$dG = V dP - S dT = V dP \quad \text{à } T \text{ constante}$$

Le gaz est supposé suivre la loi des gaz parfaits  $PV = nRT$ , d'où  $dG = nRT \cdot dP/P$  qui s'intègre en :

$$G(T, P, n) = G^0(T, n) + nRT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (34)$$

où  $P^0$  est une pression de référence (généralement  $P^0 \approx 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$ ), et  $G^0$  l'enthalpie libre du gaz à la pression de référence. Pour un seul composant le potentiel chimique du gaz se calcule par (13) :

$$\mu(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, P} = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (35)$$

Si le gaz est un mélange de constituants ( $k$ ), chacun se comportant individuellement comme un gaz parfait, la relation (35) s'applique aussi pour chacun d'eux :

$$\mu_k(T, P_k) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T, P} = \mu_k^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_k}{P^0}\right) \quad (36)$$

où les  $P_k$  sont les pressions partielles dont la somme donne la pression totale  $P$  :

$$P = \sum_k P_k \quad \text{et} \quad n = \sum_k n_k$$

D'après la **loi de Dalton**, applicable uniquement aux gaz parfaits, la pression partielle du constituant ( $k$ ) est proportionnelle à sa fraction molaire  $x_k = n_k/n$  :

$$P_k = x_k P \quad (37)$$

Appliquée à (36), la relation (37) conduit à l'expression du potentiel chimique de chaque constituant en phase gazeuse :

$$\mu_k(T, P, x_k) = \mu_k^0(T, P) + RT \ln x_k \quad (38)$$

avec :

$$\mu_k^0(T, P) = \mu_k^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

potentiel chimique de référence pour le constituant  $k$ . La relation d'extensivité (16) donne pour tout le gaz la somme des enthalpies libres partielles :

$$G = \sum_k \mu_k n_k = \sum_k \left( n_k \mu_k^0 + RT n_k \ln \frac{P_k}{P^0} \right)$$

### b) Phase liquide : solutions idéales

Si la phase liquide ne contient qu'un seul constituant, supposé incompressible (volume molaire invariant), on peut calculer son potentiel chimique simplement en appliquant (28) pour un seul composant :

$$d\mu(T, P) = -S_m dT + V_m dP = V_m dP$$

à température fixée, qui s'intègre en :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + \int_{P^0}^P V_m dP$$

$V_m$  étant indépendant de la pression (liquide incompressible), on a immédiatement le potentiel chimique d'un liquide à un seul constituant :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + V_m(P - P^0) \quad (39)$$

Si maintenant la phase liquide est un mélange d'espèces (k), supposées sans interaction (conservation du nombre de moles), on pose, comme pour un gaz parfait, que le mélange est idéal, autrement dit que l'évolution du potentiel chimique résulte seulement des proportions des espèces dans le mélange, et que seules ces proportions sont responsables de la variation de l'entropie (sous cette hypothèse, dite des solutions idéales, l'entropie s'appelle alors entropie de mélange). Cette hypothèse revient à supposer que, par définition du **mélange idéal**, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_k(T, P, x_k) = \mu_k^0(P^0, T) + RT \ln x_k \quad (40)$$

où  $\mu_k^0$  est l'enthalpie libre molaire du constituant (k) considéré seul ( $x_k = 1$ ).

*Remarque : solutions réelles*

Pour les solutions réelles la fraction molaire  $x_k$  est remplacée par **l'activité de Lewis** :

$$a_k = \gamma_k x_k$$

où  $\gamma_k$  est le **coefficient d'activité**. Il est tel que pour le cas limite d'un liquide constitué d'un corps pur  $a_k$  tende vers  $x_k$  :

$$\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k = 1$$

Les coefficients d'activité sont déterminés expérimentalement.

*c) Phase liquide : solutions idéales diluées*

La solution est un mélange d'un constituant A et d'un constituant B. Si  $n_B \ll n_A$  on dit que la solution est diluée, B jouant le rôle de soluté et A celui de solvant.

Dans ce cas  $x_A \approx 1$  donc  $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$ , donc (40) donne :

$$\mu_A(T, P) \approx \mu_A^0(T) - RT x_B \quad (41)$$

ainsi pour le solvant, le potentiel chimique diminue proportionnellement à la fraction molaire du soluté.

Pour le soluté B, comme  $x_B$  est très proche de zéro, l'expression (40) fait apparaître un terme qui diverge vers l'infini, elle n'est donc pas applicable. Pour trouver l'expression correcte du potentiel chimique du soluté, par définition très dilué dans le solvant, il faut repartir de l'équation de Gibbs-Duhem (19), à pression et température fixées ( $dP = 0$ ,  $dT = 0$ ), soit :

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \rightarrow d\mu_B = -\frac{x_A}{x_B} d\mu_A$$

où  $\mu_A$  est donné par (41) pour le solvant, soit :

$$d\mu_A = -RT dx_B$$

D'où :

$$d\mu_B = RT x_A \frac{dx_B}{x_B} \approx RT \frac{dx_B}{x_B}$$

puisque  $x_A \approx 1$ , qui s'intègre en :

$$\mu_B(T, P, x_B) \approx \mu_B^0(T, P, x_B^0) + RT \ln \left( \frac{x_B}{x_B^0} \right)$$

où  $x_B^0$  est la fraction molaire du soluté lorsqu'il est extrêmement dilué, et donc telle que  $\mu_B(T, P, x_B) = \mu_B(T, P, x_B^0)$  qui est le potentiel chimique du soluté lorsqu'il est extrêmement dilué (état de référence). L'expression ci-dessus s'écrit encore sous une forme semblable à (40) mais où, cette fois, l'état de référence a changé de définition, puisque l'on ne peut pas avoir  $x_B = 1$ , car  $x_B \ll 1$ ), ainsi :

$$\mu_B(T, P, x_B) \approx \mu_B^0(T, P) + RT \ln x_B \quad (42)$$

avec :

$$\mu_B^0(T, P) \approx \mu_B^0(T, P, x_B^0) - RT \ln x_B^0$$

### 1.3.7 – Equilibre d'une solution idéale avec sa phase vapeur : loi de Raoult, loi de Henry

Nous sommes maintenant armés pour établir la relation entre les pressions partielles dans la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide formant une solution idéale, et les fractions molaires des constituants dans cette phase liquide : ce sera la loi de Raoult.

Le mélange est constitué de plusieurs espèces chimiques sans interaction (k) pouvant exister en phase liquide (L) et vapeur (V). On note  $\mu_{kL}$  et  $\mu_{kV}$  les potentiels chimiques de l'espèce (k) dans les phases (L) et (V). D'après les relations (36) et (40) on a :

• pour la phase vapeur :

$$\mu_{kV}(T, P_k) = \mu_{kV}^0(T) + RT \ln \left( \frac{P_k}{P^0} \right)$$

• pour la phase liquide :

$$\mu_{kL}(T, P, x_k) = \mu_{kL}^0(T, P) + RT \ln x_{kL}$$

L'équilibre a lieu lorsque les potentiels chimiques sont égaux entre phases (relation 26), d'où :

$$\mu_{kV}(T, P_k) = \mu_{kL}(T, P, x_k) \rightarrow \ln \left( \frac{P_k}{P^0 x_{kL}} \right) = \frac{\mu_{kL}^0(T, P) - \mu_{kV}^0(T)}{RT}$$

donnant ainsi une relation de proportionnalité entre les pressions partielles en phase vapeur et les fractions molaires en phase liquide pour une solution idéale :

$$\left. \begin{array}{l} P_k = \Pi_k x_{kL} \\ \text{avec:} \\ \Pi_k = P^0 \exp \left( \frac{\mu_{kL}^0(T, P) - \mu_{kV}^0(T)}{RT} \right) \end{array} \right| \quad (43)$$

$\Pi_k$  est une constante dépendant de P et de T, qui a les dimensions d'une pression. Le domaine de validité de la loi (43) est borné par les hypothèses suivantes :

- la phase vapeur est assimilée à un gaz parfait : c'est souvent le cas pour des pressions du même ordre de grandeur que la pression atmosphérique
- la phase liquide est supposée être une solution idéale : c'est toujours le cas pour les situations extrêmes de fortes ou de faibles concentrations. Pour des concentrations intermédiaires il y a écart à l'idéalité par l'introduction des coefficients d'activité. Plus précisément, lorsque la fraction molaire  $x_{kL}$  dans la solution est soit proche de 0 (solution très diluée) soit proche de 1 (solution presque pure) le mélange se comporte comme une solution idéale parce que les conditions (40), (41) ou (42) sont satisfaites. Dans le cas contraire la relation (43) n'est plus valable, la solution est dite réelle : il faut remplacer  $x_{kL}$  par l'activité  $a_k = \gamma_k x_{kL}$  où le coefficient  $\gamma_k$  est obtenu expérimentalement par les écarts à la relation (43). Par conséquent la relation (43) permet :

- de vérifier le caractère idéal d'une solution
- et pour une solution idéale, de déterminer la fraction molaire d'un constituant dissous dans la solution en mesurant sa pression partielle en phase vapeur, à condition de connaître la constante  $\Pi_k$  à pression et température données.

Pour une solution presque pure, donc idéale, la constante  $\Pi_k(P,T)$  peut être facilement connue.

En effet, pour  $x_k \approx 1$  les relations (38) et (40) entraînent qu'à l'équilibre entre phases on a :

- égalité des potentiels chimiques de référence des deux phases :  $\mu_{kV}^0(T,P) = \mu_{kL}^0(T,P_0)$ , donc  $\Pi_k = P^0$  ;

- l'égalité de la pression de la phase vapeur et de la pression de vapeur saturante :  $P = P_k = P_{vk} = P_0$ . Donc nécessairement :  $\Pi_k = P_{vk}(T)$  pression de vapeur saturante pour l'espèce (k).

Il s'ensuit que pour une **solution presque pure** ( $x_A \approx 1$  pour le solvant et  $x_B \ll 1$  pour le soluté) on a la relation suivante entre la pression partielle du **solvant** et sa fraction molaire :

$$P_A = P_{VA}(T) x_{AL} \quad \text{où } x_{AL} \approx 1 \text{ (solvant) (loi de Raoult)} \quad (44)$$

Pour le soluté B très dilué dans le solvant A, le coefficient  $\Pi_B$  n'a aucune raison a priori d'être égal à la pression de vapeur saturante de B : il est un coefficient, appelé constante de Henry  $H_B$ , qui dépend uniquement de la température et déterminé expérimentalement :

$$P_B = H_B(T) x_{BL} \quad \text{où } x_{BL} \ll 1 \text{ (soluté) (loi de Henry)} \quad (45)$$

*Remarque* : l'équation (43) englobe la loi de Raoult et la loi de Henry. Retenons que la loi de Raoult s'applique au solvant dans une solution idéale, et que la loi de Henry s'applique au soluté d'une solution idéale aussi. Avec la loi de Henry la mesure de la pression de vapeur du gaz permet de déduire la quantité de gaz dissous dans la solution. Avec la loi de Raoult l'espèce dissoute est faiblement volatile et la mesure de pression de vapeur donne la quantité de solvant. Quelques valeurs de la constante de Henry :

Soluté B (gaz)	Constante de Henry $H_B$ à 25°C
Azote N <sub>2</sub>	8,5.10 <sup>-4</sup>
Oxygène O <sub>2</sub>	4,3.10 <sup>-4</sup>
Argon Ar	4,0.10 <sup>-4</sup>
Gaz carbonique CO <sub>2</sub>	0,16.10 <sup>-4</sup>
Monoxyde de carbone CO	5,7.10 <sup>-4</sup>

### 1.3.8 – Courbes d'équilibre isotherme entre phases liquide et vapeur

A partir des lois de Raoult ou de Henry (44) ou (45) il est possible, à température fixée, d'établir comment évolue la pression totale de la phase vapeur  $P$  en fonction des fractions molaires  $x_{kL}$  des espèces dans la phase liquide. Le raisonnement qui suit est développé pour un mélange binaire (air + eau par exemple) avec  $k = 1, 2$ . Des relations :  $x_{1L} + x_{2L} = 1$  et de (44) on tire  $P_1 = P_{v1}(T)x_{1L}$  et  $P_2 = P_{v2}(T)(1 - x_{1L})$ , d'où la pression totale  $P$  dans la phase vapeur exprimée en fonction de  $x_{1L}$  fraction molaire de l'un des constituants dans la phase liquide :

$$P(x_{1L}) = P_1 + P_2 = P_{v2}(T) + (P_{v1}(T) - P_{v2}(T))x_{1L} \quad (46)$$

Cette relation linéaire entre la fraction molaire de l'un des composants en phase liquide et la pression totale donne la courbe d'ébullition. Si le liquide est constitué uniquement du constituant 1 on retrouve bien  $P(T) = P_{v1}(T)$  : la pression se réduit à la pression de vapeur saturante de 1. De même si le constituant 2 est seul on a  $P(T) = P_{v2}(T)$ .

La pression totale est aussi reliée aux fractions molaires des constituants à l'état gazeux  $x_{1V}$  et  $x_{2V}$ . En effet, en supposant que la phase vapeur est un gaz parfait la loi de Dalton s'applique et permet de relier les pressions partielles à ces fractions molaires :

$$P_1 = x_{1V}P = P_{v1}(T)x_{1L} \quad \text{avec} \quad x_{1V} + x_{2V} = 1$$

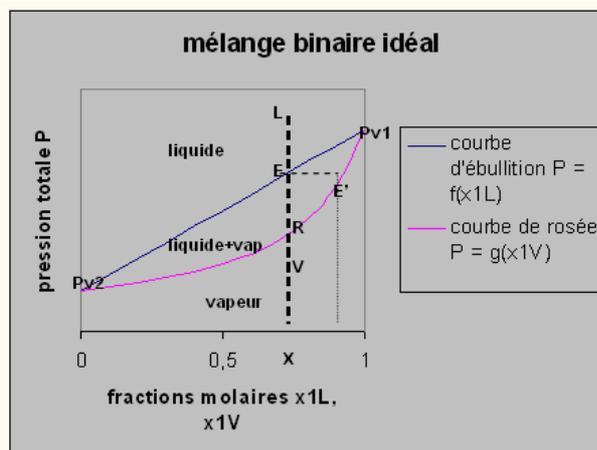
Mais  $x_{1L}$  peut s'exprimer en fonction de  $P$  par la relation (46) :

$$x_{1L} = \frac{P - P_{v2}}{P_{v1} - P_{v2}}$$

d'où la relation entre  $x_{1V}$  et  $P$  :

$$x_{1V}(P) = \frac{P - P_{v2}(T)}{P_{v1}(T) - P_{v2}(T)} \cdot \frac{P_{v1}(T)}{P} \quad (47)$$

La relation (47) entre  $P$  et la fraction molaire de l'un des constituants en phase vapeur est appelée courbe de rosée. C'est un arc d'hyperbole en coordonnées  $(P, x)$  à  $T = \text{cste}$ . On a évidemment aux valeurs limites :  $P = P_{v2}$  si  $x_{1V} = 0$  (seul l'espèce 2 est présente) et  $P = P_{v1}$  si  $x_{1V} = 1$  (seule l'espèce 1 est présente). Les courbes d'ébullition et de rosée se rencontrent donc aux extrémités  $x_{1L} = x_{1V} = 0$  et  $x_{1L} = x_{1V} = 1$ . Entre les deux les points figuratifs des courbes représentent l'état du mélange binaire, en phase gazeuse, en phase liquide, ou bien lorsque ces deux phases coexistent.



Pour un mélange donné caractérisé par la fraction molaire  $x$  fixée, faisons évoluer la pression totale pour voir dans quel état physique (liquide ou vapeur) se trouve le mélange. Au départ le mélange liquide, caractérisé par la fraction molaire  $x$ , est dans l'état correspondant au point L : la pression  $P(L)$  y est suffisamment élevée pour que seule existe la phase liquide. Si la pression diminue jusqu'à la pression correspondant au point E, le mélange commence à passer de l'état liquide à l'état vapeur : le liquide commence à bouillir et la vapeur contient un mélange correspondant à la fraction molaire du point E', qui est plus riche en composant le plus volatil, c'est-à-dire celui dont la pression de vapeur saturante est la plus élevée (dans le cas de figure ici c'est le composant 1). Si la pression diminue jusqu'à la valeur correspondant au point R sur la courbe de rosée, tout le mélange est sous forme vapeur (vaporisation complète) et est caractérisé par la fraction molaire  $x$ .

Dans le cas d'une seule espèce ( $x = 0$  ou  $x = 1$ ) les transitions ont lieu aux pressions de vapeur saturante et on n'a pas coexistence d'une phase liquide et d'une phase vapeur de fractions molaires différentes.

Comme les courbes d'ébullition et de rosée dépendent de la température, on doit s'attendre à ce que les températures de changement de phase dépendent elles aussi des fractions molaires du mélange. Ceci nous conduit aux lois de la tonométrie et de l'ébulliométrie pour une solution idéale, que nous présentons ci-après.

### 1.3.9 – Tonométrie et ébulliométrie d'une solution idéale diluée

Pour un mélange solvant A + soluté B (avec  $x_B \ll x_A$ ) la loi de Raoult (44) devient :

$$P_A = P_{vA}(T) x_{AL}$$

soit encore, puisque  $x_{AL} + x_{BL} = 1$  :

$$x_{BL} = \frac{P_{vA}(T) - P}{P_{vA}(T)} \quad (48)$$

d'où s'énonce la **loi de la tonométrie** : pour une solution idéale, constituée d'un solvant et d'un soluté qui y est très dilué, la fraction molaire du soluté est égale à la diminution relative de la pression de vapeur saturante du solvant. Il en résulte que, puisque  $P_{vA}$  dépend de la température et croît avec elle, la température d'ébullition de la solution doit être plus élevée que pour le solvant pur.

On peut évaluer l'augmentation de la température d'ébullition à partir de l'équation de Clapeyron appliquée à la transition liquide  $\rightarrow$  vapeur :

$$L_v \approx T u_v \frac{dP}{dT} \quad \text{avec : } u_L \approx 0$$

or :

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{P_{vA} - P}{T - T_{vA}}$$

est la pente de la courbe de vaporisation du solvant A qui bout à la température  $T_{vA}$ . De (48) il vient :

$$L_{vA} = T_{vA} u_v \frac{P_{vA} x_{BL}}{T - T_{vA}}$$

La phase vapeur étant un gaz parfait, on a :

$$u_v = \frac{RT_{vA}}{M_A P_{vA}}$$

d'où l'augmentation de la température d'ébullition du mélange :

$$T - T_{vA} = \frac{R T_{vA}^2}{L_{vA} M_A} x_B \quad (49)$$

(49) est la **loi de l'ébulliométrie** : pour une solution idéale, constituée d'un solvant et d'un soluté qui y est très dilué, la température d'ébullition est plus élevée de celle du solvant pur d'une quantité proportionnelle à la fraction molaire du soluté.

On l'aura compris : les lois de la tonométrie et de l'ébulliométrie fournissent une méthode pour évaluer la quantité d'un soluté dans un solvant, en mesurant la pression de vapeur saturante de la phase vapeur, ou bien encore la température d'ébullition.

*Remarque : loi de la cryométrie*

Un comportement similaire existe pour la congélation d'un mélange (transition liquide → solide) : la température de congélation est plus faible pour le mélange que pour le solvant pur. Soit  $L_{FA}$  la chaleur latente de fusion du solvant pur A et  $T_{FA}$  la température de fusion, on démontre la relation, analogue à (49) (exercice !!!) :

$$T - T_{FA} = - \frac{R T_{FA}^2}{L_{FA} M_A} x_B$$

Il est d'usage d'utiliser le titre massique du soluté :

$$t_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = x_B \frac{M_B}{M_A}$$

d'où la loi de cryométrie exprimée sous la forme usuelle :

$$T - T_{FA} = -K \frac{t_B}{M_B} \quad \text{où :} \quad K = \frac{R T_{FA}^2}{L_{FA}} \quad (50)$$

K est la **constante cryométrique** du solvant.

**Loi de la cryométrie** : pour une solution idéale constituée d'un solvant et d'un soluté qui y est très dilué, la température de congélation est plus faible de celle du solvant pur d'une quantité proportionnelle au titre massique du soluté et inversement proportionnelle à sa masse molaire.

Cette loi est utilisée pour déterminer expérimentalement les masses molaires de certains corps.

Autre expression de la loi cryométrique (50) : introduisons la molalité  $m$  du soluté B, c'est le nombre de moles de soluté pour 1kg de solvant A, alors  $x_B = n_B / (n_B + n_A) = n_B / (n_B + 1(\text{kg})/M_A)$

$= m M_A / (1 + m M_A)$  où  $M_A$  est la masse molaire de A exprimée en kg. Par ailleurs la chaleur latente de fusion  $L_{FA}$  (en J/kg) peut s'écrire aussi en faisant apparaître l'enthalpie molaire de fusion  $\Delta h_A = \Delta H_A / n_A$  (J/mol) puisque l'on a en effet  $L_{FA}$  (J/kg) =  $\Delta H_A$  (J) /  $m_A = \Delta H_A / n_A M_A = \Delta h_A$  (J/mol) /  $M_A$ . (50) s'écrit alors :

$$\Delta T = T_{FA} - T = \lambda \frac{m}{1 + m M_A}$$

(attention au signe !) où apparaît la **constante cryoscopique** telle qu'elle apparaît dans les tables de données :

$$\lambda = \frac{RT_{FA}^2 M_A}{\Delta h_A} \quad (\text{unité : K/mol/kg})$$

Les courbes cryométriques s'expriment généralement sous la forme

$$\Delta T/m = f(m) = \lambda/(1 + mM_A) \approx \lambda(1 - mM_A)$$

puisque  $m \ll 1$ . Pour des solutions réelles les courbes font apparaître des termes d'ordre supérieur en  $m$  avec des coefficients obtenus expérimentalement et dépendant de la température.

Quelques valeurs de la constante cryoscopique :

substance	Température de fusion	$\lambda$ (expérimental)
Acide chlorhydrique	-112°C	4,98
Ammoniaque NH <sub>3</sub>	-77,8°C	1,32
Eau oxygénée H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-1,70°C	2
Eau H <sub>2</sub> O	0°C	1,858
Acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,25°C	6,15
Acide acétique CH <sub>3</sub> COOH	16,63°C	3,62
Phénol C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	41°C	6,9
Iode I <sub>2</sub>	114°C	20

### 1.3.10 – Principe de la détermination expérimentale de la constante de Henry (cf (45))

Considérons une éprouvette contenant un liquide constitué du solvant A non volatil et d'une phase gazeuse formée d'un gaz unique B dont on veut mesurer la constante de Henry. Le gaz occupe un volume initial  $V_B$  sous une pression  $P$  (généralement la pression atmosphérique). Le volume initial du solvant est  $V_A$ .

Avant mélange, le nombre de moles de B dans la phase gazeuse est donnée par la loi des gaz parfaits :

$$n_B = \frac{PV_B}{RT} = \frac{m_B}{M_B}$$

avec  $m_B$  masse et  $M_B$  masse molaire de B. Si on agite l'éprouvette, B et A se mélangent dans la phase liquide. En fin de dissolution le volume et la pression de la phase gazeuse ont changé : ils valent respectivement  $V_{Bv}$  et  $P_B$  (on suppose que seul B est dans la phase gazeuse, le solvant A n'étant pas volatil). Le nombre de moles de B restant dans la phase gazeuse est :

$$n_{Bv} = \frac{P_B V_{Bv}}{RT} = \frac{m_{Bv}}{M_B}$$

avec  $m_{Bv}$  masse de B dans la phase gazeuse après mélange. Le volume de la phase liquide est devenu  $V_L$  suite à la dissolution d'une partie de B dans A, et contient une masse de B notée  $m_{BL}$ . Or celle-ci est reliée à la fraction massique de B dans le liquide par :

$$m_{BL} = n_{BL} M_B = x_{BL} n_L M_B$$

avec  $n_{BL}$  et  $n_L$  nombres de moles de B dans le liquide, et du liquide total :  $n_L = n_{BL} + n_A$ . La masse de B se conserve avant et après mélange, d'où :

$$m_B = m_{Bv} + m_{BL}$$

soit encore :

$$\frac{M_B P V_B}{RT} = \frac{M_B P_B V_{Bv}}{RT} + n_L M_B x_{BL}$$

Pour le soluté B, supposé très dilué dans le solvant A, la fraction molaire  $x_{BL}$  est reliée à la pression  $P_B$  de la phase gazeuse par la loi de Henry :

$$x_{BL} = \frac{P_B}{H_B(T)}$$

où  $H_B$  est la constante de Henry de l'espèce B. D'autre part la forte dilution de B dans A entraîne que :

$$n_L = n_{BL} + n_A \approx n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{\rho_A V_L}{M_A}$$

où  $\rho_A$  masse volumique du solvant A. On a donc :

$$P V_B = P_B V_{Bv} + \alpha P_B V_A \quad (51)$$

où  $\alpha$  est le **coefficient de solubilité** du gaz B dans le solvant liquide A, et vaut :

$$\alpha = \frac{P_A}{H_B(T)} \quad (52)$$

Il exprime, d'après la loi de Henry, que la masse de gaz qui sature le volume  $V_A$  du liquide solvant a même valeur que celle d'un volume  $\alpha V_A$  de gaz sous la pression finale  $P_B$ . On tire la constante de Henry  $H_B$  de la valeur mesurée de  $\alpha$  par (51) et (52) :

$$\alpha = \frac{P V_B - P_B V_{Bv}}{P_B V_A}$$

après avoir mesuré  $P$ ,  $V_B$ ,  $V_A$ ,  $P_B$ ,  $V_{Bv}$ ,  $V_L$  et connaissant  $\rho_A$ ,  $M_A$ ,  $M_B$ .

En général  $H_B(T)$  augmente quand la température s'élève. (52) montre que  $\alpha$  diminue quand  $T$  croît : la solubilité d'un gaz dans un solvant non volatil et inerte devient faible aux températures élevées. Ainsi, on avait vu au début de cet article que l'oxygène se dissout peu dans l'eau chaude.

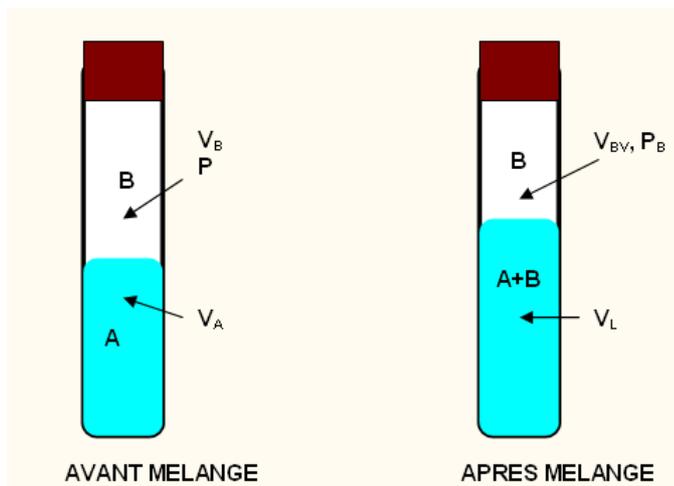
Quelques valeurs du coefficient de solubilité :

température	hydrogène	azote	oxygène	CO2	SO2
0°C	0,019	0,020	0,041	1,80	80
15°C	0,019	0,015	0,030	1,00	47

*Remarque* : le gaz carbonique est plus soluble dans l'eau que l'oxygène ; le dioxyde de soufre

est très soluble dans l'eau.

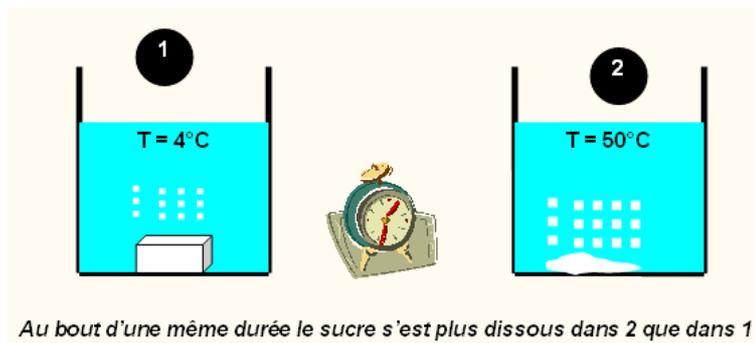
1 litre d'eau contient  $19 \text{ cm}^3$  d'air dissous à  $10^\circ\text{C}$  et  $17 \text{ cm}^3$  à  $20^\circ\text{C}$ .



## 2 – Dissolution d'un solide dans un liquide

### 2.1 – Expérience 2

Deux récipients 1 et 2 contiennent le même volume d'eau mais l'un à une température égale à celle du frigo ( $4^\circ\text{C}$ ) et l'autre (2) à une température chaude ( $50^\circ\text{C}$ ). On plonge simultanément dans ces récipients une même quantité de sucre en morceaux. Au bout d'un temps fixé, on observe que le sucre s'est plus dissous dans l'eau chaude que dans l'eau froide.



La dissolution d'un solide dans un liquide semble donc être favorisée aux températures élevées.

### 2.2 – Solubilité des solides dans les liquides

(Voir aussi article référence E, paragraphe « solubilité »)

La solubilité est la concentration d'un composé solide dans une phase liquide lorsque la solution est saturée. Toute quantité supplémentaire de solide ne se dissout plus dans la solution et reste à l'état solide.

Une solution contenant un composé solide de solubilité faible se saturera rapidement à température donnée fixée. Lorsque celle-ci augmente la solubilité augmentera et l'on pourra dissoudre plus de composé solide.

Les relations thermodynamiques développées au §1, établies pour toutes phases, permettent de justifier par la théorie cette observation.

On considère d'abord le cas où la solution est non ionique, dans la configuration où la phase solide coexiste en équilibre avec la phase liquide. Soit un solide A mélangé à un solvant liquide B. Les potentiels chimiques restent donnés par la relation (40) :

$$\mu_{AL}(P, T, x_{AL}) = \mu_{AL}^0(P^0, T) + RT \ln x_{AL}$$

l'indice L désignant la phase liquide,  $x_{AL}$  est la fraction molaire de A dissous dans la phase liquide,  $\mu_{AL}^0$  le potentiel chimique de A pur en phase liquide c'est-à-dire obtenu après fusion de A (solide  $\rightarrow$  liquide). L'équilibre entre phase solide et phase liquide ayant lieu, le potentiel chimique  $\mu_{AL}$  est aussi égal au potentiel chimique  $\mu_{AS}$  de la phase solide pour l'espèce A, on a donc :

$$\mu_{AS}(P, T, x_{AL}) = \mu_{AL}(P, T, x_{AL}) = \mu_{AL}^0(P^0, T) + RT \ln x_{AL}$$

La différence  $\mu_{AL}^0 - \mu_{AS}$  représente l'énergie libre molaire de Gibbs nécessaire à la fusion à une température T :

$$\Delta G_f(T) = \mu_{AL}^0 - \mu_{AS} = -RT \ln x_{AL}$$

S'agissant d'une transition solide/liquide cette énergie est quasiment indépendante de la pression et ne dépend que de la température. On peut donc obtenir une relation entre la fraction molaire de solide A dissous dans la solution et la température :

$$\ln x_{AL}(T) = -\frac{1}{R} \frac{\Delta G_f(T)}{T}$$

mais d'après la relation de Gibbs-Helmholtz (21) :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G_f}{T} \right) = -\frac{\Delta H_f}{T^2}$$

donc en dérivant par rapport à T la relation précédente il vient :

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln x_{AL} = \frac{1}{R} \frac{\Delta H_f}{T^2} \quad (53)$$

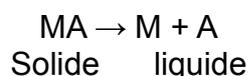
qui présente l'intérêt de s'intégrer facilement puisque  $\Delta H_f$  est pratiquement indépendante de la température :

$$\ln x_{AL} \approx -\frac{\Delta H_f}{RT} + cste = a - \frac{b}{T}$$

relation qui montre que la proportion de solide dissous augmente quand la température s'élève, ou de manière équivalente, que la solubilité augmente avec la température dans le cas d'une solution non-ionique.

*Cas d'une solution ionique :*

Dans ce cas le solide est un composé MA, il se décompose dans la solution en ses composants ioniques M et A selon la réaction :



On a vu dans l'article de référence E qu'à l'équilibre la loi d'action de masse donne le produit de solubilité :

$$K_s = [M][A]$$

Où les crochets [ ] désignent les concentrations :  $[A] = n_A/V_L$  (en mol/litre par exemple) où  $n_A$  nombre de moles de A et  $V_L$  volume de solution. Un  $K_s$  élevé signifie une dissolution ionique importante. On montre que  $K_s$ , comme toute constante d'équilibre, suit une dépendance en température du type :

$$K_s(T) = K_s^0 \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

où  $\Delta G$  est la variation d'énergie libre de Gibbs de la réaction, quasi constante. Selon son signe le produit de solubilité augmentera ou bien diminuera avec la température. Dans la plupart des cas  $\Delta G < 0$  donc  $K_s$ , et par suite la solubilité, augmentent avec la température. On arrive à une conclusion comparable au cas de la solution non ionique : la dissolution d'un composé ionique solide dans une solution est favorisée aux températures élevées.

## Bibliographie

[Réf A : article « bulles et ballons »](#) (F. Elie, 12/06/2004)

[Réf B : article « magnétisme et transition »](#) (F. Elie, 8/05/2004)

[Réf C : article « sublimation et liaison ionique »](#) (F. Elie, 9/04/2004)

[Réf D : article « hygrométrie »](#) (F. Elie, septembre 2000)

[Réf E : article « eau céleste et oxydo-réduction »](#) (F. Elie, novembre 2004)