

Le concept d'activité en chimie

Jean-Louis Burgot

À Gwenola, Elisabeth, Anne-Melaine

À la mémoire de mes parents

First published in English under the title “The Notion of Activity in Chemistry” by Jean-Louis Burgot, edition: 1. Copyright © Springer International Publishing Switzerland, 2017. This edition has been translated and published under licence from Springer Nature Switzerland AG. Springer Nature Switzerland AG. takes no responsibility and shall not be made liable for the accuracy of the translation.

Imprimé en France

ISBN (papier) : 978-2-7598-2331-4 – ISBN (ebook) : 978-2-7598-2449-6

Tous droits de traduction, d’adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n’autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l’article 41, d’une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l’usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d’autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d’exemple et d’illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l’auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l’article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences, 2020

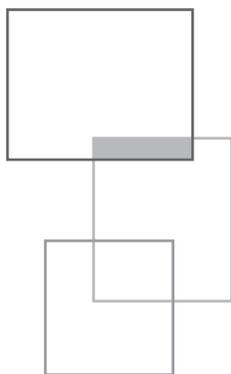


Table des matières

Introduction	xxv
Glossaire	xxix
Chapitre 1 • Systèmes thermodynamiques	3
1.1 Systèmes thermodynamiques	3
1.2 État d'un système	4
1.3 Propriétés extensives et intensives	4
1.4 Transformation	5
1.5 Équilibre thermodynamique	5
1.6 Fonctions d'état	5
1.7 Processus réversibles ou quasi-statiques et processus irréversibles . . .	6
1.8 Différentes expressions de la composition d'une solution	6
Chapitre 2 • Énergies de Gibbs et de Helmholtz	11
2.1 Rappels sur le deuxième principe et sur l'entropie	11
2.1.1 Généralités	11
2.1.2 Système étudié, système extérieur et système isolé	12
2.2 Énergie de Gibbs	13
2.3 Quelques propriétés de la fonction énergie de Gibbs	14
2.3.1 Variations de l'énergie de Gibbs avec la pression et la température	14
2.3.2 Équation de Gibbs – Helmholtz	15

Table des matières

2.4	Énergie de Helmholtz	16
2.5	Énergies de Gibbs et de Helmholtz, fonctions potentielles : potentiels thermodynamiques	17
2.5.1	Énergie potentielle et évolution d'un système mécanique . . .	17
2.5.2	Entropie et potentiel thermodynamique	18
2.5.3	Généralisation : définition d'un potentiel thermodynamique	18
Chapitre 3	• Escaping tendency et énergie de Gibbs molaire	19
3.1	Analogie de l'équilibre de distribution de la matière et de l'équilibre thermique entre deux corps	20
3.2	Énergie de Gibbs molaire d'une substance, mesure de son escaping tendency	20
3.3	Variation de l'énergie de Gibbs molaire d'un gaz parfait avec la pression	21
3.4	Variation de l'énergie de Gibbs accompagnant une réaction entre gaz parfaits	23
Chapitre 4	• Grandeurs molaires partielles	25
4.1	Systèmes fermés et ouverts	25
4.2	Nécessité d'introduire les grandeurs molaires partielles dans le cas de composés en solution	26
4.3	Définition des grandeurs molaires partielles	28
4.4	Signification physique des grandeurs molaires partielles	29
4.5	Grandeurs molaires et grandeurs molaires partielles	30
4.6	Équation fondamentale des grandeurs molaires partielles	30
4.7	Relations thermodynamiques entre grandeurs molaires partielles . . .	31
4.8	Détermination expérimentale des grandeurs molaires partielles	32
Chapitre 5	• Potentiel chimique ou énergie de Gibbs molaire partielle	33
5.1	Définitions du potentiel chimique	33
5.2	Signification physique du potentiel chimique – expression de l'équilibre	35
5.3	Quelques propriétés du potentiel chimique	36
5.4	Variation d'énergie de Gibbs accompagnant une transformation chimique	39

5.5	Force électromotrice d'une cellule électrochimique réversible et variation d'énergie de Gibbs accompagnant un processus se déroulant dans la cellule	39
Chapitre 6	• Survol du concept d'activité	41
6.1	Quelques propriétés de la grandeur activité – Activités et équilibre chimique	41
6.2	Activités et concentrations	42
6.3	Potentiel chimique et activité d'un composé	43
6.4	État standard et activité	43
6.5	Sur l'aspect arbitraire du choix de l'état standard	43
6.6	Activité et fugacité	44
6.7	Idéalité d'un système et interactions entre les particules le constituant	44
6.8	Forces intermoléculaires	45
6.9	Détermination des activités	46
6.10	Genèse du concept d'activité	46
Chapitre 7	• La grandeur fugacité	49
7.1	Définition de la fugacité d'un gaz pur	49
7.2	Potentiel chimique d'un gaz pur parfait ou réel en termes de fugacité	52
7.2.1	Cas d'un gaz parfait	52
7.2.2	Pour un gaz réel, des considérations analogues sont tenues ..	53
7.3	Fugacité des liquides et solides	53
7.4	Coefficient de fugacité d'un gaz réel	54
7.5	Retour sur l'état de référence	54
7.6	Variations de la fugacité avec la température et la pression	55
7.7	Signification physique de la fugacité	56
7.8	Expressions du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange de gaz parfaits	56
7.9	Fugacités et mélange de gaz réels	58
7.9.1	Expression du potentiel chimique des composants	58
7.9.2	Variation de la fugacité d'un composant d'un mélange gazeux avec la pression	59

Table des matières

7.9.3	Variation de la fugacité d'un composant d'un mélange de gaz réels avec la température	60
7.10	Détermination de la fugacité d'un gaz dans un mélange gazeux	61
7.11	Fugacité et équilibres hétérogènes	61
7.12	Autre utilisation de la fugacité	62
7.13	Fugacité et relation de Gibbs-Duhem	63
Chapitre 8	• Solutions idéales	65
8.1	Définition des solutions idéales	65
8.2	Solutions idéales, parfaites et suffisamment diluées	66
8.3	Loi de Raoult	67
8.3.1	Loi de Raoult au sens strict	67
8.3.2	Équivalence de la définition des solutions idéales et de la loi de Raoult	67
8.4	Comportement du deuxième composant d'un mélange liquide binaire lorsque le premier obéit à la loi de Raoult dans tout le domaine des concentrations	69
8.5	Solutions diluées : loi de Henry	70
8.5.1	Loi de Henry	70
8.5.2	Loi de Henry et autres expressions de la composition de la solution	72
8.6	Retour sur les différences entre lois de Henry et de Raoult	72
8.7	Intérêt fondamental des lois de Raoult et Henry	73
8.8	Conséquences de l'idéalité : enthalpies molaires partielles et volumes molaires partiels des composants d'une solution idéale	73
8.9	Lois de Raoult et de Henry et propriétés colligatives	74
8.10	La pression osmotique	74
8.11	Solutions non idéales	77
8.11.1	Relation de Margules	78
8.11.2	Relation de van Laar	78
Chapitre 9	• Définitions de l'activité	79
9.1	Définitions de l'activité	79
9.1.1	À partir de la notion de fugacité	80

9.1.2	À partir du concept de potentiel chimique	80
9.1.3	Conséquence du choix arbitraire de l'état standard	81
9.1.4	Définition du potentiel chimique standard d'une espèce	82
9.2	Coefficient d'activité	82
9.3	Premier aperçu sur la signification physique des grandeurs activité et coefficient d'activité	82
9.4	Retour sur l'état standard	84
9.5	Conséquences de l'arbitraire du choix de l'état standard	84
9.6	Quelques propriétés de la fonction activité	86
9.6.1	Dépendance de l'activité avec la pression	86
9.6.2	Dépendance de l'activité avec la température	86
Chapitre 10 • Activité des gaz		89
10.1	État standard usuel et activité d'un gaz pur	89
10.2	État standard usuel et activité d'un gaz dans un mélange gazeux	92
10.3	État de référence et état standard d'un gaz	93
10.4	Expression générale du potentiel chimique d'un gaz	94
10.5	Autres états standard	96
Chapitre 11 • Activités des non-électrolytes en solutions liquides		99
11.1	Rappel de la définition générale de l'activité	99
11.2	États standard de composés purs liquides ou solides	100
11.3	États standard de liquides en mélanges	100
11.4	États standard en solution	100
11.5	État standard, activité et coefficient d'activité du solvant	101
11.6	États standard, activités et coefficients d'activité des solutés	104
11.6.1	État standard rationnel	104
11.6.2	États standard pratiques	106
11.7	Relations entre les coefficients d'activité d'un même soluté dont la concentration est exprimée dans les différentes échelles de « concentration »	109
11.8	Dépendance des coefficients d'activité avec la température et la pression	110
11.8.1	Avec la température	111

11.8.2 Avec la pression	111
Chapitre 12 • Activités des électrolytes	113
12.1 Définitions	113
12.2 Considérations générales	114
12.3 Activité d'un électrolyte fort	115
12.3.1 Cas des électrolytes univalents	115
12.3.2 Cas des électrolytes multivalents	117
12.4 Activité des ions résultant de la dissociation des électrolytes forts . . .	118
12.4.1 Électrolyte monovalent MA	118
12.4.2 Ions multivalents	122
12.4.3 Généralisation à un électrolyte fort quelconque	125
12.4.4 Activités des électrolytes faibles	126
Chapitre 13 • Détermination de l'activité des non-électrolytes	129
13.1 Activité d'un composant d'une solution binaire à partir de celle de l'autre composant	129
13.1.1 Activité du solvant en fonction de celle du soluté	130
13.1.2 Activité du soluté en fonction de celle du solvant	132
13.2 Détermination par mesure des pressions de vapeur	133
13.2.1 Activité du solvant a_1	134
13.2.2 Activité du soluté a_2	134
13.3 Activité du solvant à partir des points de congélation	137
13.3.1 Aspects généraux	137
13.3.2 Expression mathématique liant l'activité du solvant à son abaissement du point de congélation	137
13.3.3 Relation entre l'activité du solvant et la température	138
13.4 Activité du solvant et pression osmotique	141
13.5 Détermination des activités de non-électrolytes par mesure de forces électromotrices	142
13.5.1 Généralités	142
13.5.2 Exemple de la détermination de l'activité du thallium dans un amalgame	143
13.5.3 Détermination de l'activité du métal dans l'amalgame	144

13.5.4	Activité du mercure	146
13.6	Détermination des activités de non-électrolytes à l'aide de méthodes instrumentales diverses	147
13.7	Détermination des activités à partir de grandeurs d'excès et calcul des activités à partir de relations empiriques	147
13.8	Quelques résultats	148
Chapitre 14 • Détermination de l'activité des électrolytes 149		
14.1	Activité des électrolytes par mesure de l'abaissement du point de congélation du solvant	149
14.2	Utilisation de la méthode isopiétique	151
14.3	Activités à partir des coefficients osmotiques	153
14.3.1	Coefficient osmotique rationnel	154
14.3.2	Signification physique du coefficient osmotique rationnel	154
14.3.3	Coefficient osmotique molal (ou pratique) ϕ_m	155
14.3.4	Relation entre coefficients osmotiques rationnel et pratique	155
14.3.5	Intérêt théorique de la manipulation du coefficient osmotique pratique	156
14.3.6	Détermination du coefficient d'activité à partir du coefficient osmotique pratique	157
14.3.7	Intérêt pratique de l'introduction des coefficients osmotiques	158
14.4	Détermination des coefficients d'activité des solutés à partir des énergies de Gibbs d'excès	159
14.5	Détermination des coefficients d'activité des électrolytes par mesure de forces électromotrices	159
14.5.1	Détermination avec des cellules sans jonction liquide	159
14.5.2	Détermination avec des cellules avec transport	160
14.6	Détermination de l'activité des électrolytes à partir de mesures de leurs solubilités	162
Chapitre 15 • Relations de Debye–Hückel et relations voisines : calcul du coefficient d'activité d'un ion seul 165		
15.1	Impossibilité de déterminer expérimentalement l'activité d'un ion	166
15.2	Notion de force ionique	167
15.3	Influence de la force ionique sur l'activité des non-électrolytes	168

Table des matières

15.4	Comportement général des coefficients d'activité moyens des électrolytes	169
15.5	Relations de Debye-Hückel	171
15.5.1	Équation limite	171
15.5.2	Relation de Debye-Hückel élargie	172
15.5.3	Autres relations permettant le calcul du coefficient d'activité moyen d'un électrolyte	174
Chapitre 16	• Énergie de Gibbs d'excès et activités	177
16.1	Énergies de Gibbs de mélange et d'excès	177
16.1.1	Énergie de Gibbs de mélange	177
16.1.2	Énergie de Gibbs de mélange idéal	179
16.1.3	Énergie de Gibbs d'excès	179
16.2	Détermination des coefficients d'activité à partir des énergies de Gibbs d'excès	180
16.3	Variante : obtention simultanée du coefficient osmotique pratique et des coefficients d'activité des solutés à partir de l'énergie de Gibbs d'excès	180
16.4	Détermination des activités à partir de relations empiriques	183
16.5	Calcul des activités à partir des expressions des énergies de Gibbs d'excès	184
16.5.1	Solutions ne contenant pas d'électrolytes	185
16.5.2	Cas des solutions d'électrolytes	187
16.6	Quelques aspects méthodologiques en bref	189
16.7	Un exemple simple de fonction d'énergie de Gibbs molaire d'excès	189
16.8	Fondement théorique de l'expression de la fonction énergie de Gibbs d'excès d'un mélange simple : signification de w	191
Chapitre 17	• Constante d'équilibre, activités et énergie de Gibbs réactionnelle	193
17.1	Énergie de Gibbs réactionnelle	194
17.2	Expression de l'énergie de Gibbs réactionnelle en fonction des activités des réactifs et produits	195
17.3	Loi de l'équilibre, constante d'équilibre	196

17.4	Énergie de Gibbs réactionnelle standard et énergie de Gibbs réactionnelle	197
17.5	États standard choisis usuellement	199
17.6	Retour sur la « constance » des constantes d'équilibre	200
17.7	Constante d'équilibre en milieu gazeux homogène	200
17.8	Constantes d'équilibre de réactions en solutions homogènes résultant du mélange de plusieurs liquides totalement miscibles ...	201
17.9	Réactions en solutions diluées	202
17.10	Cas des systèmes hétérogènes	203
17.11	Variation de la constante d'équilibre avec la pression	204
17.12	Variation de la constante d'équilibre avec la température	205
Chapitre 18 • Obtention de constantes d'équilibre thermodynamiques		
	pH : définitions et mesure	207
18.1	Détermination potentiométrique du coefficient d'activité moyen d'un acide fort	208
18.2	Détermination potentiométrique de la constante thermodynamique d'acidité d'un acide faible	210
18.3	Détermination potentiométrique du produit ionique de l'eau	212
18.4	Détermination conductométrique de la constante thermodynamique d'acidité d'un acide faible	212
18.5	La grandeur pH	215
18.5.1	Généralités-définition formelle du pH	215
18.5.2	Force électromotrice et grandeur pH	216
18.5.3	Définition opérationnelle du pH	217
Chapitre 19 • Principes généraux des calculs impliquant les activités d'espèces ioniques en solution		
19.1	Difficulté de principe	222
19.2	Corrections de non-idéalité	222
19.3	Raisonnements suivis lors du calcul des concentrations des différentes espèces à l'équilibre	223
19.4	Prise en compte des activités	224
19.5	Réalisation des calculs	225

Table des matières

19.6 Détermination simultanée des concentrations, des activités et des constantes d'équilibre par voie informatique	226
19.6.1 Détermination pour un monoacide	227
19.6.2 Cas du diacide $H_2 A$	228
19.6.3 Obtention des constantes K_{a1} et K_{a2} sans tenir compte du problème des activités	229
19.6.4 Prise en compte des activités	230
Chapitre 20 • La thermodynamique statistique en bref	233
Chapitre 21 • Concept d'ensembles et postulats	235
21.1 Stratégie : ensembles et postulats	235
21.2 Mécanique quantique, équation de Schrödinger, états quanto-énergétiques	236
21.3 Le concept d'ensemble de systèmes	237
21.4 Postulats	239
Chapitre 22 • Ensemble canonique – Notion de distribution	241
22.1 Description de l'ensemble canonique (N, V, T imposées)	241
22.2 Stratégie suivie	242
22.3 Positionnement mathématique du problème	243
22.3.1 Notion de distribution	243
22.3.2 Notion de sous-distribution	244
22.3.3 Cas de plusieurs distributions	245
22.4 Obtention des P_j	247
22.4.1 Grand nombre de distributions : méthode du terme maximal	247
22.4.2 Calculs	248
Chapitre 23 • Grandeurs thermodynamiques dans le cadre de l'ensemble canonique	251
23.1 Association énergie moyenne \bar{E} à l'énergie interne de la thermodynamique	252
23.2 Expression statistique de l'entropie	252

23.3	Fonction caractéristique de l'ensemble canonique	254
23.4	Calcul des grandeurs thermodynamiques à partir de la fonction caractéristique de l'ensemble canonique	255
23.4.1	L'entropie	256
23.4.2	La pression	256
23.4.3	L'énergie interne	256
23.4.4	Le potentiel chimique	256
23.5	États énergétiques E_j dégénérés et niveaux d'énergie	256
Chapitre 24 • Autres ensembles 257		
24.1	Ensemble grand-canonique ou grand-ensemble	257
24.1.1	Généralités	257
24.1.2	Grand ensemble et activité absolue	262
24.1.3	Cas de plusieurs constituants (grand ensemble)	262
24.2	Ensemble microcanonique. Relation de Boltzmann	263
24.3	Ensemble isotherme-isobare	265
Chapitre 25 • Systèmes de molécules ou « sous-systèmes » : indépendants, distinguables et non distinguables 267		
25.1	Signification de l'indépendance des molécules et « subsystemes »	268
25.2	Calcul de la fonction de partition dans le cas de molécules ou « subsystemes » indépendants et distinguables	268
25.2.1	Définition du système	268
25.2.2	Calcul de la fonction de partition	269
25.3	Molécules ou subsystemes indépendants et non-distinguables	270
Chapitre 26 • Gaz parfaits 271		
26.1	Définitions	271
26.2	Brève discussion autour de ces définitions	272
26.3	Types moléculaires des gaz parfaits et cas des mélanges	272
26.4	Équation d'état en thermodynamique statistique	273
26.5	Obtention de la loi des gaz parfaits à partir d'un ensemble de molécules identiques sans interactions mutuelles et non distinguables	273

26.6	Étude des gaz parfaits monoatomiques	275
26.6.1	Énergie de translation et énergie interne	275
26.6.2	Expression de la fonction de partition moléculaire de translation q^{tr}	276
26.6.3	Longueur d'onde thermique de de Broglie	276
26.6.4	Expression de $\ln Q$ en fonction des paramètres atomiques	276
26.6.5	Énergie de Helmholtz A	277
26.6.6	Pression	277
26.6.7	Énergie interne E	277
26.6.8	Entropie	278
26.6.9	Énergie de Gibbs G	278
26.6.10	Potentiel chimique μ	279
26.6.11	Potentiel chimique standard d'un gaz parfait	279
26.7	Mélange binaire de deux gaz parfaits monoatomiques	280
26.8	Loi des gaz parfaits à partir d'autres ensembles	280
26.9	Gaz parfaits polyatomiques	280

Chapitre 27	• Notion de configuration Fonction de partition canonique classique	285
27.1	Mécaniques classique et quantique	285
27.2	Mécaniques quantique et classique en thermodynamique statistique	286
27.3	Coordonnées cartésiennes des particules d'un système	286
27.4	Configuration du système	287
27.5	Coordonnées sphériques ϕ , θ , r d'une particule du système	288
27.6	Analogie classique de la fonction de partition canonique quantique	289
27.7	Condition d'utilisation des fonctions de partition classiques (1) et (3)	291
27.8	Exemples de maniement de la fonction de partition canonique classique. Cas des gaz parfaits	291

Chapitre 28	• Intégrale de configuration Fonctions de distribution moléculaires	295
28.1	Intégrale de configuration Z_N	295

28.2	Fonction densité de probabilité de base	297
28.3	Moyenne de toute fonction $F(\mathbb{R}^N)$	298
28.4	Fonctions de distribution moléculaires	298
28.4.1	Fonctions spécifiques	299
28.4.2	Fonctions génériques	300
28.4.3	Exemples	300
28.5	Fonction de corrélation par paire et fonction de distribution radiale	302
Chapitre 29 • Fonction de distribution radiale		
29.1	Définition de la fonction de distribution radiale	305
29.2	Interprétation physique de la fonction de distribution radiale	306
29.3	Autre expression de la fonction de distribution radiale	307
29.4	Forme de la courbe $g(R)/R$	308
29.5	Expressions de la fonction de distribution radiale dans le cas de certains systèmes	309
29.5.1	Cas d'un gaz parfait	309
29.5.2	Fonction de distribution radiale d'un gaz de faible nombre de densité ρ	310
29.6	Méthodes d'obtention de la fonction de distribution radiale	311
Chapitre 30 • Fonction de distribution radiale et grandeurs thermodynamiques Calculs de l'énergie interne et de la pression du système		
30.1	Hypothèse de la « pairwise additivity »	314
30.2	Principe de l'obtention des relations cherchées	315
30.3	Fonction de distribution radiale et énergie interne d'un système ...	317
30.4	Fonction de distribution radiale et pression du système. Équation d'état d'un gaz parfait	318
Chapitre 31 • Fonction de distribution radiale et coefficient de compressibilité isotherme d'un système		
31.1	Fonction de distribution moléculaire générique dans le grand ensemble	322
31.2	Fonction de distribution radiale et coefficient de compressibilité isotherme du système	324

Chapitre 32	• Potentiel chimique et fonction de distribution radiale.	
	Introduction générale et formelle de l'activité et du coefficient d'activité	329
32.1	Relations générales	330
32.2	Cas d'un gaz parfait	330
32.3	Expression formelle générale du potentiel chimique lorsqu'il y a interactions entre les particules du système	332
32.4	Expression générale du potentiel chimique dans le cadre de l'hypothèse de la « pairwise additivity »	333
32.5	Signification générale du coefficient d'activité	335
32.6	Potentiel chimique et fonction de distribution radiale	336
32.7	Relation entre le potentiel chimique et la fonction G	337
Chapitre 33	• Gaz réels Coefficients du viriel en termes d'énergies potentielles d'interactions moléculaires Théorie de Mayer . . .	341
33.1	Différence entre un gaz parfait et un gaz réel	342
33.2	Expansion du viriel	342
33.3	Coefficients du viriel et paramètres issus de la thermodynamique statistique	343
33.3.1	Établissement de la relation entre λ et $\bar{\rho}$	344
33.3.2	Expressions des paramètres du viriel $B_n(T)$ à l'aide des fonctions de partition canonique	346
33.4	Signification physique des coefficients du viriel dans le cas d'un gaz monoatomique en mécanique statistique	346
Chapitre 34	• Expression statistique de l'activité – Relation entre elle et la concentration dans le cas d'un gaz imparfait	351
34.1	Démarche suivie	352
34.2	Introduction de l'activité	352
34.3	Analogie de comportement de z et de ρ lorsque ρ tend vers zéro . . .	354
34.4	Relation entre le nombre de densité ρ et l'activité z	355
34.5	Discussion de la relation entre activité et concentration	358
34.6	Relations entre le nombre de densité du gaz, son activité et les coefficients du viriel	358
34.7	Justification des calculs précédents. Bien-fondé de la définition de l'activité	359

34.8	Identité de Z'_N et de l'intégrale de configuration en thermodynamique statistique classique Z_N	361
34.9	Signification physique de l'activité d'un gaz	362
34.10	Définition de la fugacité	362
34.11	Coefficients du viriel et intégrales de configuration	363
Chapitre 35	• Activités des gaz dans un mélange de gaz réels	367
35.1	Activité des deux gaz	367
35.2	Potentiel chimique des deux composants en fonction de leurs pressions partielles	371
Chapitre 36	• Équilibre chimique entre gaz et thermodynamique statistique	373
36.1	Rappels : équilibres chimiques et thermodynamique classique	373
36.2	Constantes d'équilibre et fonctions de partition moléculaires des réactifs et produits : cas d'un mélange de gaz idéaux	374
36.3	Exemple simple : équilibre de dimérisation	376
36.4	Équilibre chimique entre gaz imparfaits	377
Chapitre 37	• Coefficients d'activité des gaz	381
37.1	Signification générale du coefficient d'activité	381
37.2	Expression du coefficient d'activité d'un gaz réel	384
Chapitre 38	• Activités et concentrations des non-électrolytes en solutions liquides diluées : étude de la pression osmotique	387
38.1	Différence essentielle entre les cas d'un mélange de gaz réels et d'une solution	388
38.2	Équilibre osmotique	388
38.3	Résultats de la théorie de McMillan-Mayer	389
38.4	Aspects fondamentaux de la théorie de McMillan-Mayer	390
38.5	Quelques aspects de la théorie de McMillan-Mayer	390
38.6	Obtention des relations (1) et (2)	394
Chapitre 39	• Relation activité – concentration des non-électrolytes en solutions liquides diluées à pression et température constantes	397
39.1	Phénomène physique étudié	398

39.2 Étude	398
39.2.1 Formalisme	398
39.2.2 Définition de l'activité	399
39.2.3 Calculs	400
39.3 Expression cherchée	402
Chapitre 40 • Coefficient d'activité d'un soluté	405
40.1 Expression du coefficient d'activité du soluté en termes de paramètres expérimentaux lors d'un phénomène de pression osmotique	405
40.2 Nouveau type de coefficient d'activité s'appliquant à l'étude de l'équilibre osmotique	408
40.3 Coefficient d'activité dans le cas d'un mélange binaire à température et pression constantes	409
Chapitre 41 • Fonctions de distribution moléculaires dans le cas de mélanges binaires	411
41.1 La notion de « pairwise additivity » dans le cas des mélanges	411
41.2 Densité de probabilité de base dans le système canonique	412
41.3 Fonctions de distribution moléculaires	413
Chapitre 42 • Théorie de Kirkwood-Buff Variations des potentiels chimiques des solutés avec leurs concentrations à température et pression constantes	415
42.1 Aperçu de la théorie de Kirkwood-Buff	416
42.2 Intégrales $G_{\alpha\beta}$ de Kirkwood-Buff	416
42.3 Différentes étapes de l'élaboration de la théorie de Kirkwood-Buff .	418
42.4 Première étape : expressions reliant les fonctions $G_{\alpha\beta}$ aux nombres de densité des composants	418
42.5 Deuxième étape : relations mathématiques entre certaines dérivées partielles invoquant les potentiels chimiques des différents composants	419
42.6 Troisième étape : expressions de grandeurs thermodynamiques en fonction des intégrales de Kirkwood-Buff	420
42.7 Quelques relations importantes issues de la théorie de Kirkwood-Buff	421

42.8	Expression de la dérivée du potentiel chimique d'un composant par rapport à sa fraction molaire à concentration molaire constante de l'autre composant	422
42.9	Quelques aspects de la théorie de Kirkwood-Buff	423

Chapitre 43	• Expressions du potentiel chimique des composants des solutions idéales de non-électrolytes	425
43.1	Rappels sur les solutions idéales	426
43.2	Solutions parfaites : mélanges de deux composés très semblables . . .	426
43.3	Solutions idéales : solutions très diluées	429

Chapitre 44	• Potentiels chimiques des composants de solutions binaires de non-électrolytes non idéales	433
44.1	Expression de la dérivée du potentiel chimique d'un composant d'une solution par rapport à sa fraction molaire	434
44.2	Potentiels chimiques des composants d'une solution dont le comportement s'écarte peu de celui d'une solution parfaite	434
44.3	Potentiels chimiques des composants de solutions non idéales, insuffisamment diluées	435
44.3.1	Potentiels chimiques dans les solutions diluées, non idéales, sur l'échelle des nombres de densité	435
44.3.2	Considérations supplémentaires concernant le potentiel chimique du soluté à température et pression constantes. Rôle de l'échelle de « concentration »	437
44.3.3	Potentiel chimique du solvant	438

Chapitre 45	• Expressions des coefficients d'activité et des activités en relation avec la théorie de Kirkwood-Buff	441
45.1	Généralités	442
45.2	Expressions de l'activité et du coefficient d'activité dans le cas des solutions symétriques non idéales	443
45.3	Expressions des coefficients d'activité et activités des composants de solutions diluées non idéales	445
45.4	Multiplicité des activités – autres types d'activité	448
45.5	Signification du paramètre Δ_{AB}	449

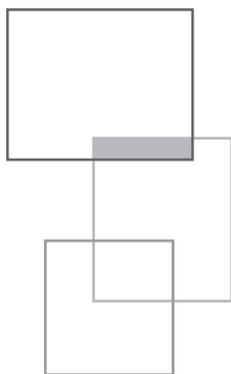
Chapitre 46 • Théorie de Debye-Hückel	451
46.1 Forces intermoléculaires	452
46.2 Stratégie suivie dans l'élaboration de la théorie de Debye-Hückel . .	453
46.3 Hypothèses sur lesquelles est fondée la théorie de Debye-Hückel . .	455
46.4 Représentation schématique de la solution d'un électrolyte	456
46.5 Équation de base de la théorie de Debye-Hückel : équation dite de Poisson-Boltzmann	457
46.6 Sur la légitimité de l'équation de Poisson-Boltzmann	459
46.7 Une solution de l'équation de Poisson-Boltzmann et conclusions . .	460
46.8 Équation limite de Debye-Hückel	462
46.8.1 Calcul du terme correctif d'énergie de Gibbs due aux interactions ions-ions	462
46.8.2 Expression du coefficient d'activité γ_x d'un ion	463
46.8.3 Introduction de la force ionique	463
46.8.4 Équation limite de Debye-Hückel	464
46.9 Accord de l'équation limite de Debye et Hückel avec l'expérience . .	465
46.9.1 Relation issue de l'équation limite dont les résultats peuvent être confrontés directement aux résultats expérimentaux	465
46.9.2 Accord de l'équation limite de Debye-Hückel avec l'expérience	466
46.10 Limitations de l'équation limite de Debye-Hückel	469
46.11 Causes possibles des limitations de l'équation de Debye-Hückel limite	470
46.12 Les ions ont des rayons finis : théorie de Debye-Hückel élargie . .	470
46.13 Discussion de la loi élargie de Debye et Hückel	471
46.14 Autres causes d'écart, par rapport à l'expérience, des lois de Debye-Hückel	472
46.14.1 Effet de la solvatation des ions de l'électrolyte	472
46.14.2 Adoption de la distribution de Boltzmann pour la densité ρ_r	473
46.14.3 Variation de la constante diélectrique au sein de la solution avec la concentration en ions	474
46.14.4 Formation de paires d'ions et d'agrégats supérieurs	474

46.14.5	Légitimité du développement en série de l'exponentielle Boltzmann	476
Chapitre 47	• Fonctions de distribution radiale et théorie des solutions d'électrolytes	477
47.1	Techniques de simulations informatiques	477
47.1.1	Généralités	478
47.1.2	Technique dite de « Monte Carlo »	479
47.1.3	Technique de dynamique moléculaire	480
47.1.4	Quelques remarques	480
47.2	Principe général de calcul des coefficients d'activité des électrolytes à l'aide de la théorie de Kirkwood-Buff	481
47.3	Fonctions de distribution radiale et la théorie correspondante des électrolytes	481
47.3.1	Fonctions de distribution radiales impliquant des interactions entre deux espèces	481
47.3.2	Utilisation de fonctions de distribution radiale plus complexes	482
47.4	Théorie de Debye-Hückel et fonction de distribution radiale	483
47.4.1	Fonction de distribution radiale en théorie de Debye-Hückel	483
47.4.2	Quelques avantages de l'approche via les fonctions de distribution radiale	483
47.5	Quelques résultats	484
Chapitre 48	• Le concept d'activité en rétrospective	485
48.1	Définition générale de l'activité selon Lewis	485
48.2	Intérêt de l'introduction de l'activité	486
48.3	Solutions idéales. Causes des écarts à l'idéalité	487
48.4	Coefficient d'activité	488
48.5	Pluralité des activités d'un composé dans un même état thermodynamique	488
48.6	Caractère arbitraire de la définition d'une activité. État standard ...	488
48.7	États standard choisis usuellement et activités correspondantes ...	489

Table des matières

48.8	Activités et constantes d'équilibre et variations d'énergie de Gibbs accompagnant un processus	490
48.9	Autre définition de l'activité d'un composé.	490
48.10	Coefficients d'activité, activités et écarts à l'idéalité dans le cas d'un liquide ou d'une solution	491
48.11	Activités des non-électrolytes et grandeurs moléculaires	491
48.12	Activités des électrolytes – expression des activités et des coefficients d'activité d'électrolytes en termes de paramètres moléculaires.	494
48.13	Détermination des activités	497
Appendice A	• Quelques compléments mathématiques et physiques	499
Appendice B	• Relation entre l'activité a_{ci} et la fugacité d'un gaz	505
Appendice C	• Intégration de la relation : $d \ln a_{\pm} = d\theta / \nu \lambda m + \alpha \theta d\theta / \nu m$.	507
Appendice D	• Détermination avec des cellules avec transfert	509
Appendice E	• Tables de Kielland	513
Appendice F	• Fonction de partition canonique classique	517
Appendice G	• Calcul de la dérivée : $(\partial \ln [q^N Z_N / N !] / \partial T)_{V,N}$	525
Appendice H	• Calcul de l'expression : $p = kT(\partial \ln Z_N / \partial V)_{T,N}$	527
Appendice I	• Expression de l'écart-type d'une série statistique	529
Appendice J	• Démonstration de la relation : $kT(\partial \langle \bar{N} \rangle / \partial \mu)_{V,T} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2$	531
Appendice K	• Établissement de la relation $\mu = kT \ln(\rho \Lambda^3 q^{-1}) + \rho \int_0^1 d\xi \int_0^\infty U(R)g(R, \xi)4\pi R^2 dR$	533

Appendice L	• Fonctions de partition dans la théorie de McMillan-Mayer	537
Appendice M	• Relations entre π et les coefficients du viriel et avec le nombre de densité ρ_2 (1 ^{re} étape)	541
Appendice N	• Relations entre π et les coefficients du viriel et avec le nombre de densité ρ_2 (2 ^e étape)	545
Appendice O	• Signification du rapport $\Delta_N \Delta_0^{N-1} / \Delta_1^N$ (cf. chapitre 31) . . .	549
Appendice P	• Travail effectué et énergie d'interactions électrostatiques . . .	551
Appendice Q	• Relation de Poisson	553
Appendice R	• Changement de coordonnées dans l'équation de Poisson . . .	557
Appendice S	• Exponentielle utilisée dans l'équation de Poisson-Boltzmann	559
Appendice T	• Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann et conséquences	561
	T.1 Solution de l'équation différentielle	561
	T.2 Densité de charge à la distance r de l'ion central	562
	T.3 Charge totale en excès autour de l'ion central	562
	T.4 Lieu de la charge maximale autour de l'ion central	563
	T.5 Potentiel électrostatique dû seulement à l'atmosphère ionique	563
Appendice U	• Équation élargie de Debye-Hückel	565
Appendice V	• Démonstration que la fonction pV est caractéristique de l'ensemble grand canonique	569
Quelques auteurs		571
Bibliographie		573



Introduction

Ce livre est avant tout un essai de démystification de la notion d'activité que l'on peut, à notre avis, ériger au rang de concept. En effet, la notion d'activité en thermodynamique intéresse mais aussi intrigue, depuis plus d'un siècle maintenant, de nombreux chimistes et physiciens. Par ailleurs, elle reste souvent ignorée, voire totalement inconnue, de nombreux scientifiques venant d'horizons autres que celui des sciences physiques.

Le notion d'activité prend son origine dans l'application des principes de base et des méthodes de la thermodynamique à des processus chimiques. Elle s'avère particulièrement utile lorsque cette application rencontre des difficultés. Ainsi, son introduction a-t-elle permis d'étudier d'une façon particulièrement élégante le comportement thermodynamique des gaz non parfaits ainsi que celui des solutions non idéales, comportement dû au fait qu'il existe dans ces deux cas des interactions non négligeables entre les molécules de gaz ou entre celles de soluté. Le maniement des concepts intimement liés d'activité et de fugacité permet de tenir compte de ces interactions. Avec leur introduction, les potentiels chimiques des gaz imparfaits ou des composants des solutions non idéales s'expriment d'une façon exploitable pour étudier les processus, malgré les difficultés évoquées. Il s'agit là d'un point d'importance ! En effet, la variation du potentiel chimique d'une espèce au cours d'un processus physique ou chimique commande sa réussite et son terme, en tout cas en ce qui concerne les aspects hors cinétique. Il faut donc que les potentiels chimiques soient exprimés de la façon la plus réaliste possible.

Les potentiels chimiques des gaz parfaits et des composants des solutions idéales s'expriment simplement en fonction respectivement de leurs pressions partielles et de leurs concentrations.

Ce n'est plus le cas des gaz imparfaits ou des composants des solutions non idéales, d'où l'introduction en 1907 par G.N. Lewis des concepts de fugacité et d'activité. La démarche de Lewis peut se résumer par le commentaire suivant :

les pressions partielles et les concentrations ne permettent pas de décrire d'une façon satisfaisante le comportement thermodynamique des gaz imparfaits et des solutions non idéales. Qu'à cela ne tienne! Introduisons à leur place des nouvelles grandeurs physiques, fussent-elles virtuelles, de telle sorte qu'elles puissent décrire les potentiels chimiques effectifs avec le même formalisme mathématique que celui utilisé pour les comportements idéaux...

Le miracle est là : cette façon de procéder s'avère pertinente! Elle « fonctionne », tout au moins dans certaines conditions expérimentales.

Mais l'introduction purement arbitraire des concepts d'activité et de fugacité induit immédiatement la question centrale suivante, parfaitement légitime : quelle est donc la signification physique de ces grandeurs? Nous nous efforçons ici d'apporter quelques éléments de réponse à cette question que se posent d'une façon récurrente, il faut bien le dire, leurs utilisateurs.

Une deuxième question peut survenir : à quoi sert l'introduction de ces concepts? D'après ce qui a été dit précédemment concernant les potentiels chimiques, autant poser la question équivalente suivante : à quoi sert l'introduction de la fonction énergie de Gibbs en thermodynamique? Nous venons d'y répondre très brièvement en rappelant l'intérêt du potentiel chimique.

Enfin, un « praticien » de la notion d'activité quelque peu néophyte ne peut pas ne pas se poser la question de l'aspect *arbitraire* des définitions la concernant et de ses conséquences sur la validité des résultats obtenus avec leur usage.

Mais il n'y a pas que cela. Les concepts d'activité et de fugacité présentent aussi une grande importance d'un point de vue pratique. Il suffit de prendre les deux exemples suivants pour réaliser cet aspect des choses, à savoir : l'étude des réactions entre gaz dans des conditions expérimentales diverses et la définition du pH. C'est un constat expérimental que les conditions de synthèse satisfaisante de certains composés gazeux, pour ne prendre que cet exemple, sont fréquemment trop extrêmes pour que le comportement des réactifs et produits ne s'écartent pas de l'idéalité. Il en résulte, si l'on s'en tient au maniement des pressions partielles (paramètre souvent bien adapté à l'étude des équilibres entre gaz), des constantes d'équilibre... inconsistantes! Bref, à des constantes... qui n'en sont plus! L'utilisation des fugacités et des activités rectifie cette défaillance. Quant à l'exemple du pH, grandeur pour le moins très abondamment manipulée y compris dans la vie courante, il constitue une excellente illustration de l'importance du concept d'activité puisque, précisément, il est défini formellement comme étant le logarithme décimal changé de signe de *l'activité* du proton solvaté. C'est en effet, en principe, à l'activité du proton dans un milieu et non pas à sa concentration que répondent les pH-mètres dont l'utilisation des électrodes fait partie intégrante de la définition du pH. Ce ne sont là que deux exemples, mais il ne faut pas perdre de vue, en plus et surtout, que la notion d'activité est d'un usage

quasi systématique dans les laboratoires où se pratique la chimie des solutions, en particulier celle des électrolytes. Le relatif silence qui entoure cette grandeur tient à son côté mystérieux mais il est aussi la rançon du succès de son utilisation. L'activité n'a pas besoin de faire parler d'elle pour exister, elle « fonctionne » voilà tout, cela suffit ! Il en est ainsi des grandes théories scientifiques.

Nous venons d'exposer là, nous semble-t-il, quelques bonnes raisons pour lesquelles le concept d'activité mérite d'être « revisité ».

Ce livre est avant tout un livre de thermodynamique chimique, comme le veut le concept auquel il est dévolu. On peut penser cependant qu'il peut intéresser tous les scientifiques s'adonnant aux sciences expérimentales. L'auteur pense, par exemple, aux biologistes qui étudient l'évolution des systèmes biologiques, étant donné le rôle joué par les variations d'énergie de Gibbs au cours de ces transformations. Rappelons, à ce propos, que beaucoup de systèmes biologiques évoluent à température et pression constantes. Il en résulte l'importance de la notion d'activité qui permet d'obtenir les variations de potentiels chimiques dans ces conditions qui sont souvent loin d'être idéales.

Il n'en reste pas moins vrai qu'il est essentiellement centré sur la chimie des solutions, ce qui ne doit pas constituer une surprise car c'est dans ce domaine que le concept est le plus utilisé. Par ailleurs, il faut bien réaliser que de nombreux processus chimiques, si ce n'est la majorité, se déroulent en solutions, d'où l'intérêt que présente une connaissance plus approfondie de celles-ci.

Le livre comprend deux grandes parties et est suivi de quelques appendices. Son ordonnancement est le suivant.

La première partie est dévolue au concept d'activité en thermodynamique classique. Elle débute par des rappels élémentaires de thermodynamique en rapport direct avec notre propos.

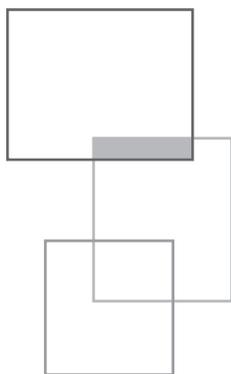
Sont données ensuite les définitions de la fugacité et des activités puisque plusieurs types d'activités peuvent être adoptés. Ce point est également particulièrement intrigant. Des exemples de détermination d'activités (quand elle est possible) et aussi de leurs calculs (quand ils sont réalisables) sont donnés. Ensuite, l'abord des activités à travers les fonctions d'excès y est considéré. Cette partie traite aussi bien du cas des gaz que de celui des liquides et des solutions de non-électrolytes et électrolytes. L'opinion de l'auteur est que c'est dans cette première partie que sont développées les considérations sur les activités les plus connues, mais aussi celles qui intriguent le plus.

La deuxième partie concerne le concept d'activité considéré sous l'angle de la thermodynamique statistique. C'est un fait que les arguments tirés de celle-ci permettent d'appréhender plus en profondeur la signification physique d'une activité, ce que ne peut pas faire la thermodynamique classique. En effet, elle permet d'accéder à des expressions des activités et coefficients d'activité en termes de paramètres moléculaires. C'est là l'un des objets essentiels du livre que d'approfondir le sens de cette grandeur physique. Cette partie traite aussi bien les mélanges gazeux que les

solutions de non-électrolytes et d'électrolytes avec, dans ce dernier cas, les lois de Debye et Hückel et leurs diverses extensions. Le livre insiste quelque peu sur la théorie de McMillan-Mayer et sur celle de Kirkwood-Buff. Ce sont elles qui permettent d'approcher au mieux la signification de la notion d'activité en termes moléculaires. En particulier, la théorie de Kirkwood-Buff permet d'appréhender les causes de non-idéalité de divers systèmes en termes d'intégrales de même nom qui sont déterminables expérimentalement. De plus, elle semble pleine de possibilités d'avenir pour l'étude des solutions. Le début de cette deuxième partie rappelle, dans quelques brefs chapitres, quelques considérations générales concernant la thermodynamique statistique. L'auteur a jugé bon de les insérer dans le livre pour favoriser sa lecture. Il lui a semblé, en effet, intéressant de regrouper dans la même partie un ensemble de définitions et de raisonnements concernant la thermodynamique statistique, qui sont en rapport avec le sujet. Cette façon de procéder paraît d'autant plus indiquée qu'il existe plusieurs façons différentes d'aborder la thermodynamique statistique, ce qui implique un symbolisme variable, pas forcément en cohérence avec le nôtre. C'est donc, aussi, dans un souci d'homogénéité que ces chapitres ont été ajoutés.

Des appendices, le plus souvent d'ordre mathématique, sont placés en fin de livre. Ils ont pour objet de raccourcir les développements généraux et éventuellement d'éviter que le lecteur « s'abîme » dans des raisonnements mathématiques qui, cependant, restent intéressants à développer pour une bonne compréhension du sujet.

L'auteur s'est efforcé de rendre le sujet le moins abstrait possible. Tâche difficile, car la thermodynamique statistique invoque des développements mathématiques élaborés. Outre les concepts généraux qu'elle contient et le formalisme quelque peu déroutant sur lequel elle s'appuie, sa manipulation exige la connaissance d'un appareillage mathématique assez élevé. C'est la raison pour laquelle, certaines relations mathématiques plus complexes décrivant les processus étudiés y sont données *ex abrupto*. L'auteur sait combien cette façon de procéder est peu satisfaisante du point de vue didactique, mais il n'était pas possible de reprendre toutes les démonstrations évoquées dans ce livre. D'ailleurs, elles auraient été quelque peu en marge du sujet principal.



Glossaire

A absorbance d'une solution

A coefficient des relations de Debye-Hückel

A énergie de Helmholtz

$A(N, V, T)$ fonction caractéristique de l'ensemble canonique

a rayon de l'ion hydraté – « *ion size parameter* » (relation élargie de Debye-Hückel)

a, a', a_i ou (...) symbole général d'une activité

B coefficient de la relation élargie de Debye-Hückel

B matrice des B^{ij} (théorie de Kirkwood-Buff)

B ou $B(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_N)$ somme des énergies d'interaction entre la particule ajoutée et les autres particules du soluté

$B(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ coefficient du développement en série en ρ de $g(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$

$B_n(T)$ ou B_k coefficients successifs du développement en série en ρ du viriel

$B_{ij}(T)$ coefficients successifs du développement en série en ρ du viriel (mélange binaire)

$B_j^*(T, \lambda_1)$ coefficients du viriel de la pression osmotique (théorie de McMillan-Mayer)

$b_{02}, b_{03}, b_{20}, b_{30}, b_{11}, b_{ij}$, etc. coefficients du développement en série de p/kT en fonction de z pour un mélange binaire

C_p capacité calorifique à pression constante

$(C_p)_l, (C_p)_s$ capacités calorifiques molaires à pression constante dans les états liquide et solide

$C(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ coefficient du développement en série en ρ de $g(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$

Le concept d'activité en chimie

C symbole général d'une « concentration » quelle que soit l'échelle (fractions molaires, molalités, molarités, nombre de densité)

c_i ou $[]$ molarité (concentration molaire de i)

E force électromotrice d'une cellule électrochimique

E° force électromotrice standard d'une cellule électrochimique

E_j potentiel de jonction

E_1, E_2, \dots, E_j énergies permises (ou états quanta-énergétiques stationnaires) d'un système d'un ensemble

$E_i(N, V)$ énergie permise d'un système d'un grand-ensemble possédant N particules

E_i énergie totale de la particule i

E_k énergie cinétique d'une particule

E_τ énergie totale d'un ensemble

E énergie interne du système

E énergie totale d'un système

E_p (ou U) énergie potentielle d'une particule

\bar{E} Énergie moyenne d'un système dans un ensemble

e_0 charge électrique élémentaire

e base des logarithmes népériens

$F(\mathbf{R}^N)$ toute fonction dépendant de la configuration \mathbf{R}^N

$\langle F(\mathbf{R}^N) \rangle$ ou $\langle F \rangle$ valeur moyenne d'une fonction F dépendant de la configuration \mathbf{R}^N

F Faraday

f symbole général de la fugacité

f_s, f_l, f_g , fugacités dans les états solide, liquide et gazeux

f_i° fugacité de i dans l'état standard

f_i^\bullet fugacité de i à l'état pur

f^* fugacité dans l'état de référence (à très faible pression)

$f(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)$ ou $f(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ ou $f_{AA}, f_{AB}, \dots, f_{\alpha\beta}$ fonctions d'énergie potentielle par paire en lesquelles une fonction énergie plus complexe peut être décomposée

$f(r_{12})$ etc. f - fonction de Maier

$G(T, P, N)$ ou G fonction caractéristique de l'ensemble isotherme-isobare

$G, G_{\alpha\beta}, G_{11}, G_{12}, G_{22}, G_{12}$, ou G_{AA}, G_{AB}, G_{BB} fonction spatiale de corrélation par paire ou intégrale de Kirkwood-Buff

$G_{AA}^\circ, G_{AB}^\circ, G_{BB}^\circ$ premiers termes des développements en série des intégrales de Kirkwood-Buff selon les puissances de ρ_A

\overline{G}_{12} ou $\overline{G}_{\alpha\beta}$ intégrales de Kirkwood-Buff entre les espèces 1, 2 ou α , β (grand-ensemble)

G symbole général de la fonction énergie de Gibbs

G_{mi} ou G_i énergie de Gibbs molaire

G_m^* énergie de Gibbs molaire dans l'état de référence

\overline{G}_{im} énergie de Gibbs molaire partielle de i

G_i° énergie de Gibbs de i dans l'état standard

G^E énergie de Gibbs d'excès d'un mélange

G_m^E énergie de Gibbs d'excès molaire d'un mélange

G conductance de la solution

$g(R)$ ou $g(R, T, \rho)$ ou g_{21} fonction de distribution radiale (R scalaire)

$g_{\alpha\beta}(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ ou $g(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ ou $g(r)_{ik}$ fonction de corrélation par paire (entre les particules α et β ou j et k ou celles situées en \mathbf{R}' et \mathbf{R}'')

$\overline{g}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ ou $g(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ ou $g_{12}(R)$, $g(r)_{\alpha\beta}$ fonction de corrélation par paire entre les particules α et β dans le grand-ensemble

$g^{(2)++}$, $g^{(2)+-}$, $g^{(2)--}$, $g^{(2)+solv}$, $g^{(2)solv-solv}$, $g^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23})$, $g^{(4)}$, $g^{(5)}$, $g^{(6)}$, ..., $g^{(n)}$, fonctions de distribution radiale entre deux ou plusieurs espèces

H fonction de Hamilton

H symbole général de l'enthalpie

\overline{H}_{mi} enthalpie molaire partielle de i

H_{mi} enthalpie molaire

H_m° enthalpie molaire dans l'état standard

H_m^* enthalpie molaire dans l'état de référence

h constante de Planck

I force ionique de la solution (theorie de Debye-Hückel)

K symbole général d'une constante d'équilibre

K° ou $K^\circ(T)$ constante d'équilibre thermodynamique ou constante d'équilibre standard

$K(T)$ ou $K'(T)$ ou K' , K'' constantes d'équilibre formelles ou conditionnelles

K_f constante d'équilibre relative aux fugacités

K_p constante d'équilibre relative aux pressions partielles

K_m constante d'équilibre relative aux molalités

K_c constante d'équilibre relative aux molarités

K_a° constante thermodynamique de dissociation d'un acide

Le concept d'activité en chimie

K_a constante de dissociation d'un acide (symbole général)

K_w° produit ionique thermodynamique de l'eau

K_w produit ionique de l'eau (terme général)

K_s produit de solubilité

$\langle K \rangle$ énergie cinétique moyenne d'un système

k constante de Boltzmann

k_H constante de la loi de Henry

M matrice des dérivées partielles à volume constant (théorie de Kirkwood-Buff)

M masse molaire

m symbole général de la molalité

N composition du système

N_1, N_2, \dots nombre de particules du système

n_i ou n nombre de moles dans la solution

$n_j(N_1, N_2)$ nombre de systèmes possédant N_1 et N_2 particules (grand-ensemble)

\bar{N}_i nombre moyen de particules i dans l'ensemble canonique

N_i nombre de moles de l'espèce dans l'ensemble

$\langle N_i \rangle$ ou $\bar{N}(V, T, \mu)$ nombre moyen de particules de l'espèce i dans un système du grand-ensemble

$n_i(j)$ nombre de systèmes du grand-ensemble possédant j particules

n_j^* nombre de fois qu'apparaît l'état quanta-énergétique E_j dans la distribution la plus probable (ensemble canonique)

$n_j^*(N)$ nombre de fois qu'apparaît l'état quanta-énergétique E_j dans la distribution la plus probable pour un nombre N de particules (grand-ensemble)

n nombre d'électrons échangés lors d'une réaction électrochimique

p pression du système

p_i pression partielle de i

p_i° de i dans l'état standard

P_i^\bullet pression de i dans l'état pur

p^* pression dans l'état de référence

\bar{p} pression moyenne des systèmes dans un ensemble

p_j pression d'un système j dans l'état énergétique E_j

$P(\mathbf{R}^N)$ fonction densité de base ou fonction densité de probabilité de l'existence de la configuration \mathbf{R}^N

$P(\mathbf{R}^N)d\mathbf{R}^N$ probabilité de l'existence de la configuration \mathbf{R}^N , c'est-à-dire probabilité de trouver la particule 1 dans $d\mathbf{R}_1$ à \mathbf{R}_1 , 2 dans $d\mathbf{R}_2$ à \mathbf{R}_2 ... N dans $d\mathbf{R}_N$ à \mathbf{R}_N

$P^{(n)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \dots \mathbf{R}_n)$ fonction spécifique d'ordre (n) de densité de probabilité pour que la particule 1 soit en \mathbf{R}_1 ... la particule n en \mathbf{R}_n , quelle que soit la configuration des $(N - n)$ particules restantes

$P^{(2)}(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ fonction de distribution par paire spécifique (densité de probabilité)

$P^{(n)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \dots \mathbf{R}_n) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \dots d\mathbf{R}_n$ probabilité spécifique d'ordre (n) pour qu'une particule bien déterminée soit dans l'élément de volume $d\mathbf{R}_1$, une autre bien spécifiée dans $d\mathbf{R}_2$... une dernière bien spécifiée dans $d\mathbf{R}_n$, quelles que soient les configurations des $N - n$ particules restantes

$P(N)$ probabilité de trouver un système dans le grand-ensemble avec exactement N particules d'une espèce

P_j ou $P_j(N, V, T)$ probabilité pour que le système se trouve dans l'état d'énergie E_j (ensemble canonique)

$P_j(N)$ probabilité pour qu'un système du grand-ensemble soit dans l'état énergétique $E_j(N, V)$

$P_j(N; V, T, \mu)$ probabilité pour qu'un système du grand-ensemble soit dans l'état énergétique $E_j(N, V, \mu)$

PV fonction caractéristique du grand-ensemble

P_V probabilité pour qu'un système possède le volume V (ensemble isotherme-isobare)

\mathbf{p} quantité du mouvement d'une particule (vecteur)

\mathbf{p}^N symbole de la dépendance de la fonction de Hamilton avec les quantités du mouvement des N particules du système

Q, Q_N ou $Q_N(V, T)$ ou $Q(N, V, T)$ symbole général de la fonction de partition de l'ensemble canonique

Q_1 fonction de partition canonique correspondant à la présence d'une seule molécule

$Q_{N_1N_2}, Q_{10}, Q_{01}, Q_{20}, Q_{02}, Q_{ij}$ fonction de partition canonique pour un mélange de deux particules

q coordonnée généralisée

q_{cloud} charge totale en excès tout autour de l'ion central (théorie de Debye-Hückel)

q charge électrique

q, $q_i \dots$ ou $q_i(V, T)$ fonction de partition moléculaire

q^{int} fonction de partition moléculaire interne

q^{rot} fonction de partition moléculaire de rotation

q^{tr} fonction de partition moléculaire de translation

q^{v} fonction de partition moléculaire de vibration

Le concept d'activité en chimie

q^{elect} fonction de partition moléculaire électronique

q chaleur échangée avec l'extérieur

R constante des gaz parfaits

R, r, r_0, r_{12} distance scalaire entre deux particules (R : scalaire)

\mathbf{R} vecteur définissant la position d'une espèce

\mathbf{R}^N configuration prenant en compte seulement la position des N particules

$\mathbf{R}^{N_A+N_B}$ configuration de l'ensemble des N_A et N_B particules A et B du système

S entropie

\bar{S}_{im} entropie molaire partielle de i

T température (absolue) du système

U énergie interne (IUPAC)

U symbole général de l'énergie potentielle d'une espèce

$\langle U_N \rangle$ énergie moyenne d'interaction entre particules

$U_N(\mathbf{X}^N)$, énergie potentielle totale due à l'interaction entre les particules dans la configuration \mathbf{X}^N

$U_N(\mathbf{R}^N), U_{N+1}(\mathbf{R}^{N+1})$ ou U_N, U_{N+1} énergies potentielles totales dans les configurations \mathbf{R}^N et \mathbf{R}^{N+1}

$U(R)$ ou $U(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ ou U_{ij} ou $U(\mathbf{R}_o, \mathbf{R}_j)$ ou U_{AB} ou $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ énergie d'interaction entre deux particules en fonction de la distance R les séparant

V volume du système

V_{mi} ou v_i volume molaire de i

\bar{V}_{mi} volume molaire partiel de i

$W(A|A)$ travail de couplage de A avec son environnement constitué uniquement par les particules de A

$W(A|A + B)$ travail de couplage de A avec son environnement constitué par un mélange de A et B

$W(A|B + B)$ travail de couplage de A avec son environnement constitué uniquement par les particules B

$W(B|B + A)$ travail de couplage de B avec son environnement constitué uniquement par les particules B et A

$w_{ik}(r)$ ou w_{ik} potentiel de force moyenne entre les ions i et k (théorie de Debye-Hückel)

w travail échangé par un système avec l'extérieur

\bar{X} symbole général d'une grandeur molaire partielle

X toute variable thermodynamique

X_m grandeur molaire

\bar{X}_{im} grandeur molaire partielle de i

\mathbf{X}^N configuration d'un ensemble de N rigides et particules non linéaires

\mathbf{X}_i configuration d'une particule rigide non linéaire

x_i fraction molaire de i en solution

y_i fraction molaire de i en phase gazeuse

z_i ou z analogue statistique de l'activité de i

z_i charge électrique de l'ion i

$Z_N, Z'_N, Z_1, Z_2, \text{ etc.}$ fonction de partition configurationnelle (intégrales de configuration)

$Z_{01}, Z_{02}, Z_{10}, Z_{11} \dots Z_{N_1 N_2}$ intégrales de configuration (mélange de deux ou plusieurs types de particules)

α multiplicateur de Lagrange

$\beta = 1/kT$

β multiplicateur de Lagrange

δ_{ij} fonction de Kronecker

δ_2 coefficient d'activité du soluté (théorie de McMillan–Mayer)

ε permittivité absolue du milieu

ε_0 permittivité du vide

ε_r permittivité relative (constante diélectrique)

$\varepsilon^{\text{int}}, \varepsilon^{\text{tr}}, \varepsilon^{\text{v}}, \varepsilon^{\text{rot}}, \varepsilon^{\text{elec}}$ énergies interne, de translation, de vibration, de rotation, électronique d'une molécule

μ symbole général du potentiel chimique

μ_i potentiel chimique de l'espèce i

μ_{ieq} potentiel chimique de l'espèce i à l'équilibre

μ_i° potentiel chimique standard de i $\mu_i^{\circ\alpha}, \mu_i^{\circ\beta}$ potentiels chimiques standard de i dans les phases α et β

μ_i^* ou μ^* potentiel chimique dans l'état de référence

$\mu_i^{\circ g}, \mu_i^{\circ l}, \mu_i^{\circ s}$ potentiels chimiques standard de i dans les états gazeux, liquide et solide

$\mu_i^*(T, p)$ constant d'intégration de l'équation différentielle définissant une solution idéale (échelle des fractions molaires, phase liquide)

$\mu_{iy}^*(T, p)$ constante d'intégration de l'équation différentielle définissant une solution idéale (échelle des fractions molaires en phase gazeuse)

Le concept d'activité en chimie

μ symbole désuet de la force ionique

ρ_r densité de charges à la distance r de l'ion central (théorie de Debye-Hückel)

ρ_i nombre de densité de i

ρ nombre de densité totale d'une solution binaire ($\rho = \rho_A + \rho_B$)

ρ masse volumique de la solution

$\rho^{(n)}(\mathbf{R}^N)$ fonction moléculaire de densité de probabilité générique de distribution d'ordre (n) dans la configuration \mathbf{R}^N

$\rho^{(n)}(\mathbf{R}^N) d\mathbf{R}^N$ probabilité pour qu'une molécule (pas forcément la molécule 1) soit dans $d\mathbf{R}_1 \dots$ une $n^{\text{ième}}$ molécule dans $d\mathbf{R}_n$

$\rho^{(2)}(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ ou $\rho_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ fonction générique moléculaire de distribution par paire

$\bar{\rho}^{(n)}(\mathbf{R}^N)$ fonction de distribution moléculaire moyenne du $n^{\text{ième}}$ ordre dans le grand-ensemble

ρ_r densité de charges au point situé à la distance r de l'ion central

$\rho_{AB}(\mathbf{R}'/\mathbf{R}'')$, $\rho(\mathbf{R}'/\mathbf{R}'')$ densité de probabilité conditionnelle de trouver la particule A dans $d\mathbf{R}'$ à la configuration \mathbf{R}' lorsqu'une autre B est en \mathbf{R}''

$\rho(\mathbf{R}'/\mathbf{R}'') d\mathbf{R}''$ probabilité conditionnelle de trouver une particule dans $d\mathbf{R}''$ à \mathbf{R}'' lorsqu'une autre se situe en $d\mathbf{R}'$ en \mathbf{R}'

$\rho_A^{(1)}(\mathbf{R}')$, $\rho_B^{(1)}(\mathbf{R}')$ ou $\rho^{(1)}(\mathbf{R}')$, $\rho^{(1)}(\mathbf{R}'')$ densités de probabilité de trouver une particule A ou B dans \mathbf{R}' et \mathbf{R}''

γ symbole général d'un coefficient d'activité

γ_r coefficient d'activité rationnel

γ_{xi} coefficient d'activité de i , échelle des fractions molaires (référence, solution diluée)

γ_{mi} coefficient d'activité de i , échelle des molalités (référence, solution diluée)

γ_{ci} coefficient d'activité de i , échelle des concentrations molaires (référence, solution diluée)

γ_i^S coefficient d'activité (état de référence, composé pur)

γ_2 , γ'_2 coefficient d'activité du soluté (théorie de McMillan-Mayer)

γ_2° valeur limite de γ_2 (théorie de McMillan-Mayer)

γ multiplicateur de Lagrange

θ coordonnée sphérique

λ constante cryoscopique molaire du solvant

λ_i activité absolue de i

ξ degré d'avancement d'une réaction

ξ paramètre de couplage

- ϕ_i coefficient de fugacité d'un gaz
- ϕ coordonnée sphérique
- ϕ potentiel thermodynamique
- ϕ_m coefficient osmotique pratique « échelle des molalités »
- ϕ_x coefficient osmotique rationnel « échelle des fractions molaires »
- ϕ flux
- ψ coordonnée sphérique (molécule non rigide)
- ψ fonction d'onde (équation de Schrödinger)
- ψ potentiel électrostatique
- ψ_r potentiel électrostatique moyen à la distance r de l'ion central (théorie de Debye-Hückel)
- ψ_{cloud} potentiel électrostatique dû à la distribution des ions autour de l'ion central (théorie de Debye-Hückel)
- ψ_{ion} potentiel électrostatique dû à l'ion central lui-même (théorie de Debye-Hückel)
- ψ_0 semi-grand partition fonction (théorie de McMillan–Mayer)
- ψ_1 semi-grand partition fonctions (théorie de McMillan–Mayer)
- ψ_{N_2} fonction de partition canonique d'un mélange de N_1 (variable) molécules 1 et de N_2 (constant) molécules 2
- ν_i coefficient stoechiométrique du composé i
- ν nombre total d'un ion donné par un électrolyte $\nu = \nu_+ + \nu_-$
- ν_t nombre total de particules dans le grand-ensemble
- ΔG variation de l'énergie de Gibbs
- ΔG° variation de l'énergie de Gibbs standard accompagnant un processus
- $\Delta_r G$ variation de l'énergie de Gibbs accompagnant une réaction chimique
- $\Delta_r G^\circ$ variation de l'énergie de Gibbs standard accompagnant une réaction chimique
- $\Delta\mu$ ($i - j$) variation de potentiel chimique due aux interactions entre l'ion i et les autres ions j
- ΔH variation d'enthalpie
- ΔH° variation d'enthalpie standard
- ΔH_{fusion} variation d'enthalpie accompagnant la fusion d'un solide
- ΔH_{vap} chaleur molaire latente de vaporisation
- $\Delta_{\text{mix}} H$ enthalpie de mélange
- Δ_{12} ou $\Delta_{AB} = G_{AA} + G_{BB} - 2G_{AB}$ paramètre, issu de la théorie de Kirkwood permettant d'introduire différents concepts de l'idéalité

Le concept d'activité en chimie

$\Delta S_{\text{isol syst}}$ ou $\Delta S_{U,V}$ variation d'entropie dans un système isolé

Δ ou $\Delta(T,P,N)$ fonction de partition de l'ensemble isotherme-isobare

Λ longueur d'onde thermique de de Broglie

Λ conductance équivalente d'un électrolyte

Λ_e conductance effective d'un ion

Λ_O conductance équivalente limite

Ξ ou $\Xi(T,V,\mu)$ fonction de partition grand-canonique

κ_T ou κ coefficient isotherme de compressibilité

τ volume

π, π' pression osmotique

Γ fonction semi-grand partition dépendant des variables N_1, P, T, μ_2 (théorie de McMillan)

Ω_i vecteur spécifiant l'orientation d'une molécule i non sphérique

Ω nombre de possibilités de regrouper $n_1 + n_2 + n_3 \dots$ objets par groupes de $n_1, n_2, n_3 \dots$

Ω_t nombre d'états quantiques possibles du grand-ensemble

Ω_t dégénérescence d'un état quantico-énergétique

χ constante (équation de Debye-Hückel)

$\chi - 1$ épaisseur du nuage ionique (longueur de Debye-Hückel)

\aleph nombres de systèmes dans un ensemble

ω_i, ω_j dégénérescence des niveaux d'énergie $\varepsilon_i, \varepsilon_j$

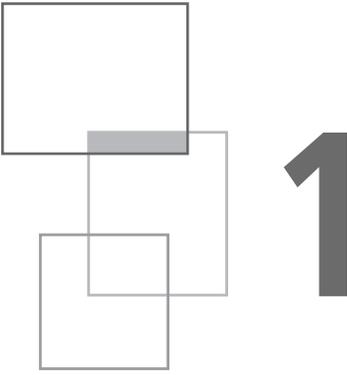
Précisions préliminaires

Il convient de terminer cette présentation par quelques remarques concernant la pertinence de l'usage de certains termes dans cet ouvrage :

- le terme particule utilisé très souvent dans ce livre est un terme générique. Il peut tout aussi bien signifier atome que molécule ou ion. Il ne signifie pas, dans ce livre, particules élémentaires au sens des physiciens, bien que celles-ci soient aussi justiciables de la thermodynamique statistique. De même, l'auteur emploie indifféremment les mots, composés, espèces... pour toute espèce chimique étudiée constituant un système ou faisant partie d'un système sans chercher à attribuer à ces termes un sens bien défini ;
- l'auteur s'est évertué, dans la limite du possible, à ce que l'argument d'un logarithme soit un nombre sans dimension. Lorsque ce n'est pas le cas dans cet ouvrage, il s'agit d'une économie d'écriture. D'une façon générale, pour que ce soit le cas, il suffit alors de faire figurer au dénominateur de l'argument la valeur 1 dont l'unité est la même que celle de l'ancien argument. L'auteur rappelle, en effet, le fait que l'argument d'un logarithme soit dimensionné ou non a fait l'objet d'un nombre très important de discussions ;
- bien que l'atmosphère ne soit pas une unité de pression recommandée actuellement, l'auteur continue à la faire figurer étant donné le très grand nombre de données thermodynamiques chiffrées où elle est impliquée ;
- le mot « concentration » écrit entre guillemets est utilisé pour exprimer le titre d'un composant dans un mélange. Il a dans ce livre un sens général. Il peut tout aussi bien désigner une molalité, une molarité, une fraction molaire ou un nombre de densité. Le mot concentration, employé sans guillemets, signifie exclusivement une concentration molaire ;
- en ce qui concerne la partie du livre faisant appel à l'usage de la thermodynamique statistique, deux points sont à souligner :
 - le premier est que la brève introduction générale de cette discipline (nécessaire pour la compréhension de la suite du livre) est réalisée en suivant le développement de T.H. Hill (cf. bibliographie). Il existe en effet plusieurs stratégies d'introduction de la thermodynamique statistique. D'après plusieurs auteurs, il semble que la plus claire soit celle de cet auteur,
 - l'introduction des fonctions moléculaires et les raisonnements fondés sur elles ont été réalisés en les écrivant et en les manipulant avec le symbolisme de A. Ben Naim (cf. bibliographie générale). Il a le grand mérite d'être très explicite ;
- enfin, le mot thermodynamique utilisé seul fait appel à la thermodynamique classique dite aussi phénoménologique. L'adjectif statistique l'accompagne systématiquement dès qu'il s'agit précisément de thermodynamique statistique.

Première partie

**L'activité en
thermodynamique
classique**



Systemes thermodynamiques

Nous rappelons ici les definitions et les proprietes de quelques systemes et grandeurs thermodynamiques en rapport avec notre propos.

1.1 Systemes thermodynamiques

Un *systeme* est la portion de l'espace et son contenu limites par une surface fermee reellev ou fictive. La figure 1.1 represente un exemple de systeme compose d'une solution et de sa vapeur et de son enceinte fermee par une surface fictive.

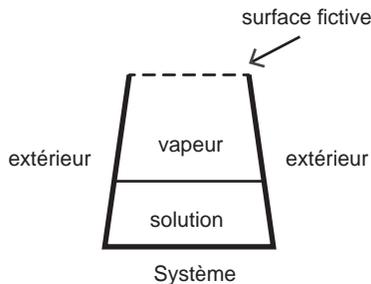


Fig. 1.1 Exemple de systeme thermodynamique.

L'*exterieur* du systeme est tout ce qui n'est pas le systeme. Dit avec emphase, l'*exterieur* est le reste de l'Univers. Suivant le choix de l'operateur, l'enceinte peut faire partie du systeme ou non. L'essentiel pour la suite des operations est de ne pas deroger a la

définition arbitraire initiale du système. On distingue plusieurs types de systèmes :

- le *système fermé ou clos* qui n'échange que de l'énergie (chaleur et travail) avec l'extérieur et non pas de la matière ;
- le *système ouvert* qui échange de l'énergie (chaleur et travail) et éventuellement de la matière avec l'extérieur ;
- le *système isolé* qui n'effectue aucun échange avec l'extérieur, ni énergie, ni matière. La définition du système isolé pose inmanquablement la question métaphysique : l'Univers constitue-t-il un système isolé ?

1.2 État d'un système

Nous parlons ici d'*état thermodynamique*. L'état d'un système thermodynamique est défini par les valeurs d'un certain nombre de paramètres. Le plus souvent en chimie, mais pas obligatoirement, l'état (thermodynamique) d'un système est défini par les valeurs de quatre propriétés mesurables, appelées *variables d'état* qui sont :

- la composition N ;
- la pression p ;
- le volume V ;
- la température T .

du système. Lorsque le système est homogène, c'est-à-dire n'est constitué que par une seule phase et lorsque celle-ci n'est constituée elle-même que par une seule espèce, sa composition est évidemment fixée. Son état ne dépend plus que de son volume, de sa pression et de sa température. En réalité, l'expérience montre que seules deux de ces trois variables V , p , T suffisent pour fixer l'état du système car elles sont reliées entre elles par une équation mathématique appelée *équation d'état*.

Dans des conditions inhabituelles en chimie, telles que celles qui résultent de l'existence de champs électriques, magnétiques et gravitationnels intenses auxquels est soumis le système au cours d'un processus, d'autres variables d'état sont nécessaires pour définir son état.

Lorsque les variables d'état sont connues, toutes les autres propriétés physiques du système telles que sa masse, sa densité, sa viscosité, son indice de réfraction, sa constante diélectrique, etc. sont fixées.

1.3 Propriétés extensives et intensives

Une propriété est dite *extensive* lorsqu'elle est additive, en ce sens que sa valeur pour l'ensemble d'un corps est égale à la somme des valeurs des parties qui le composent. Autrement dit, les valeurs des grandeurs extensives sont proportionnelles à la quantité de matière considérée, par exemple le volume et la masse.

Une propriété *intensive* n'est pas additive. Il n'est pas nécessaire de spécifier la quantité de l'échantillon à laquelle elle se réfère, par exemple la densité, la pression, les grandeurs molaires, la température, la concentration.

1.4 Transformation

On appelle transformation tout processus qui se traduit par une ou plusieurs modifications d'au moins une des variables d'état du système. Cette définition englobe les cycles à l'issue desquels le système se retrouve dans le même état que l'état initial.

1.5 Équilibre thermodynamique

On considère qu'un système est à l'*équilibre thermodynamique* lorsque les valeurs observables qui le caractérisent ne varient pas avec le temps. L'équilibre thermodynamique, usuellement, implique simultanément l'obtention des équilibres thermique, mécanique et chimique, ce qui se traduit par le fait que la température, la pression et les concentrations doivent être identiques dans toutes les parties du système.

1.6 Fonctions d'état

Soit une transformation qui fait passer un système d'un état dit initial à un autre état dit final. Cela implique la variation d'une ou plusieurs fonctions thermodynamiques. Elle peut s'effectuer suivant plusieurs chemins différents (figure 1.2).

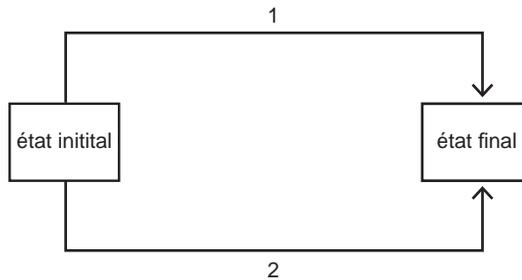


Fig. 1.2 Plusieurs chemins possibles au cours de la variation d'une grandeur thermodynamique entre un état initial et un état final.

Lorsque la variation entre les deux états est indépendante du chemin parcouru (1 ou 2 – figure 1.2), la grandeur mesurée est dite *fonction d'état thermodynamique*. De nombreuses fonctions sont des fonctions d'état. Citons par exemple la température, le volume, etc. Une fonction d'état possède des propriétés mathématiques dont les conséquences sont très importantes en thermodynamique (cf. différentielle totale exacte – appendice I).

1.7 Processus réversibles ou quasi-statiques et processus irréversibles

Un processus est *réversible* ou *quasi-statique* si, à tout moment de la transformation, le système est en état d'équilibre. Autrement dit, lors de la transformation, le processus passe par une succession d'états d'équilibre. Si tel n'est pas le cas, la transformation est *irréversible*. Une conséquence de la réversibilité est qu'en tout point de la transformation, l'équation d'état correspondant au processus peut s'appliquer.

On peut concevoir qu'une transformation réalisée extrêmement lentement est réversible. En effet, le moindre déplacement infinitésimal hors équilibre, réalisé très lentement, laisse le temps après à l'équilibre de se rétablir après que ne se produise le déplacement suivant.

Le concept de transformations réversibles et irréversibles est extraordinairement fécond.

1.8 Différentes expressions de la composition d'une solution

La composition d'une solution liquide exprime la proportion relative du soluté et du solvant dans la solution. Nous ne citons ici que ses expressions les plus usuelles :

– le nombre total de particules de l'espèce i : N_i , nombre sans unité. Ce nombre est très grand. C'est pourquoi on utilise plutôt la notion de nombre de moles (cf. immédiatement ci-dessous) ;

– le nombre de moles n_i . L'unité est la mole, symbole : mol. C'est le nombre total de l'espèce N_i rapporté au nombre d'Avogadro N_A qui s'exprime en mol^{-1} :

$$n_i = N_i/N_A$$

– le nombre de densité C_i ou ρ_i est le nombre de molécules par unité de volume, soit :

$$C_i = N_i/V$$

Il s'exprime en m^{-3} . Cette expression de la composition n'est pratiquement utilisée qu'en thermodynamique statistique. ρ_i est le symbole le plus souvent utilisé.

– molarité appelée aussi (IUPAC) concentration en quantité de matière ou plus simplement concentration ou concentration molaire c_i . Elle est le nombre de moles ramené au volume V de solution :

$$c_i = n_i/V$$

En unité SI, elle s'exprime en mol m⁻³. Pour des raisons pratiques, on utilise plutôt le nombre de moles par dm³ ou d'une façon équivalente par litre. Une solution à 1 mol L⁻¹ est souvent appelée solution molaire. Elle est dénotée solution 1 M. Le symbole [i] est très fréquemment rencontré à la place de c_i. C'est l'unité la plus utilisée en chimie analytique.

– la molalité est le nombre de moles de soluté i par kilogramme de solvant pur. Son symbole est m_i. Dans le système SI, elle s'exprime en mol kg⁻¹. Soit n_i le nombre de moles de soluté i dissoutes dans la masse m₀ de solvant pur. La molalité m_i est :

$$m_i = n_i / M_0 \text{ de solvant pur (kg)}$$

Il est facile de montrer que dans une solution binaire où l'indice 1 désigne le solvant et l'indice 2 le soluté, le nombre de moles n₂ de soluté dans la solution est donné par l'expression :

$$n_2 = (n_1 M_1 / 1000) m_2$$

où M₁ est la masse molaire du solvant et n₁ son nombre de moles, m₂ étant la molalité du soluté.

La molalité est utilisée surtout en chimie physique. Le grand avantage qu'elle présente sur la molarité réside dans le fait qu'elle est indépendante de la température. Pour des solutions aqueuses diluées, la valeur de la molalité d'un soluté diffère peu de celle de sa molarité. Cela est d'autant plus vrai que les solutions sont plus diluées (cf. ci-dessous).

– La fraction molaire

La fraction molaire est le rapport du nombre de moles de soluté et du nombre total de moles de la solution. Son symbole est x. Si dans une solution binaire, le nombre de moles du soluté est n_i et celui du solvant est n₀, les fractions molaires du soluté et du solvant sont :

$$x_i = n_i / (n_0 + n_i) \text{ et } x_0 = n_0 / (n_0 + n_i)$$

– Passage des fractions molaires aux molalités et aux molarités

Le passage d'une échelle de concentration à l'autre n'est pas immédiat. Il fait intervenir la densité de la solution.

Soit une solution contenant n₀ moles de solvant, n_A, n_B, etc. moles des solutés A, B, etc. La fraction molaire de A est par définition :

$$x_A = n_A / \sum n_i \text{ avec } \sum n_i = n_0 + n_A + n_B + \dots$$

• La concentration molaire de A est par définition :

$$c_A = n_A / V$$

où V est le volume total de la solution. Cherchons à exprimer c_A en fonction de x_A. La masse de la solution $\sum n_i M_i$ (grammes) est :

Le concept d'activité en chimie

$$\sum n_i M_i = n_o M_o + n_A M_A + n_{BMB} + \dots$$

où M_o , M_A , M_B , etc. sont les masses molaires (g mol^{-1}) du solvant et des solutés. Le volume V de la solution est :

$$V = \sum n_i M_i / \rho \cdot 1000$$

où ρ est la masse volumique (g cm^{-3}) de la solution. Le facteur 1000 permet d'exprimer le volume V en litres. On déduit immédiatement des relations précédentes :

$$c_A = 1000 \rho n_A / \sum n_i M_i$$

et :

$$c_A = (1000 \rho \sum n_i / \sum n_i M_i) x_A$$

En toute rigueur, il n'y a pas proportionnalité entre c_A et x_A puisque $\sum n$ et $\sum nM$ varient avec x_A . Cependant, elle apparaît lorsque la solution est suffisamment diluée. En effet, dans ces conditions :

$$\sum n_i \approx n_o$$

$$\sum n_i M_i \approx n_o M_o$$

$$\text{d'où } c_A = (1000 \rho / M_o) x_A$$

où ρ^1 est la masse volumique du solvant pur puisque la solution est diluée. En particulier pour l'eau à température usuelle

$$\rho \approx 1$$

et

$$c_A = (1000/M_o) x_A \text{ (eau - température usuelle)}$$

La molalité de A est par définition :

$$m_A = 1000 n_A / n_o M_o$$

Le facteur 1000 est introduit puisque M_o est exprimée en grammes et puisque m_A s'exprime en nombre de moles par kilogramme de solvant. En reportant l'expression de la définition de x_A dans la dernière, il vient :

$$m_A = (\sum n_i 1000 / n_o M_o) x_A$$

Là encore, il n'y a pas proportionnalité entre m_A et x_A . Cependant, elle apparaît en solution diluée puisqu'alors :

$$\sum n_i \approx n_o$$

d'où :

$$m_A = (1000/M_o) x_A$$

1. Ne pas confondre avec le nombre de densité.

Les relations générales précédentes reliant c_A et x_A d'une part et m_A et x_A d'autre part, permettent de trouver celle qui relie c_A et m_A , soit :

$$(m_A/c_A) = (\sum n_i M_i / \rho n_o M_o)$$

Cette dernière relation montre clairement qu'en solution aqueuse diluée :

$$\rho \rightarrow 1 \text{ et } \sum n_i M_i \rightarrow n_o M_o$$

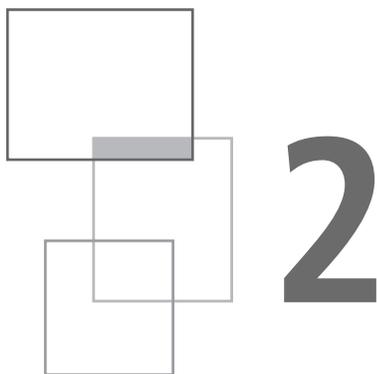
$$m_A \approx c_A$$

En bref, ce n'est qu'en solution aqueuse suffisamment diluée que les valeurs numériques de la molalité et de la molarité d'un soluté sont égales et qu'elles sont alors proportionnelles à la fraction molaire.

En général, pour le même type de solution dans des conditions autres que celles de grande dilution, les valeurs numériques des fractions molaires des composants diffèrent considérablement de celles de leurs molarités et molalités, qui, quant à elles, gardent des valeurs proches pour des concentrations modérées.

Dans un mélange gazeux, on utilise le plus souvent les fractions molaires. Son symbole est alors y . Dans le cas d'un mélange gazeux où n_i et n_j sont les nombres de moles des gaz i et j , les fractions molaires respectives sont :

$$y_i = n_i / (n_i + n_j) \text{ et } y_j = n_j / (n_i + n_j)$$



Énergies de Gibbs et de Helmholtz

Nous rappelons dans ce chapitre quelques propriétés de deux fonctions thermodynamiques de très grande importance en chimie, particulièrement pour notre propos. Il s'agit des fonctions *énergie de Helmholtz* et *énergie de Gibbs*. En effet, le *potentiel chimique* d'un composé dans un système, notion centrale de la réactivité chimique impliquant le plus souvent l'intervention des activités, est une énergie de Gibbs particulière (cf. chapitre 5). Ainsi, les variations des énergies de Helmholtz et de Gibbs accompagnant un processus fournissent un critère d'atteinte de l'équilibre, tout au moins dans certaines conditions expérimentales.

Appréhender la signification de ces deux fonctions nécessite de rappeler dans un premier temps quelques propriétés de la fonction entropie et aussi, ultérieurement, quelques notions concernant les fonctions potentielles.

2.1 Rappels sur le deuxième principe et sur l'entropie

2.1.1 Généralités

C'est un fait que la connaissance des variations d'énergie interne ou d'enthalpie accompagnant un processus ne permet pas de prévoir son sens et son degré maximal d'évolution (sa « quantitativité »). L'introduction d'une nouvelle fonction s'est donc avérée nécessaire pour répondre à ces questions.

L'étude de processus cycliques, c'est-à-dire de processus selon lesquels un système est ramené à son état initial après avoir subi une série de transformations diverses, montre qu'une nouvelle fonction thermodynamique permet de répondre aux questions précédentes. C'est la fonction entropie (symbole S , unité J K^{-1}) (entropie en grec : évolution). Elle possède des propriétés remarquables. C'est une fonction d'état. Elle est extensive.

Le deuxième principe de la thermodynamique est fondé sur l'existence de cette fonction. Il stipule que l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter au cours d'une transformation spontanée. Cela se traduit par l'expression :

$$\Delta S_{\text{syst isolé}} > 0 \text{ (processus spontané)}$$

ou d'une façon équivalente :

$$\Delta S_{U,V} > 0$$

(Il est évident en effet que, d'après la définition d'un système isolé, son énergie interne U doit rester constante puisqu'il ne peut pas y avoir d'échange de chaleur, de travail mécanique et de matière avec l'extérieur. L'inexistence d'échange de travail implique que le volume V du système soit constant.)

Lors d'un processus réversible, le deuxième principe stipule que dans un système isolé la variation d'entropie est nulle, soit :

$$\Delta S_{\text{syst isolé}} = 0 \text{ (processus réversible)}$$

ou

$$\Delta S_{U,V} = 0$$

La relation suivante :

$$\Delta S_{\text{syst isolé}} \geq 0$$

constitue la traduction mathématique de l'énoncé le plus général du deuxième principe.

L'augmentation d'entropie du système étudié et de son extérieur est appelée création d'entropie.

2.1.2 ***Système étudié, système extérieur et système isolé***

Une des difficultés de compréhension du concept d'entropie provient de la confusion souvent réalisée entre système étudié et système isolé.

D'une façon générale en thermodynamique, pour étudier un processus, on peut considérer le système étudié *plus* son extérieur avec lequel il peut éventuellement échanger du travail, de la chaleur et de la matière. Le système étudié plus l'extérieur constitue un système isolé, *mais le système étudié, sticto sensu, ne l'est pas forcément.*

Le point important est que lorsque qu'un processus spontané se produit dans le système étudié, l'entropie du système isolé (système étudié plus extérieur) augmente obligatoirement (s'il n'est pas réversible) d'après le deuxième principe, alors que ce n'est pas forcément le cas du système étudié proprement dit, lorsqu'il n'est pas isolé. C'est ainsi que le système considéré peut, au cours du processus, subir une *augmentation* de sa propre entropie ou *même sa diminution*.

Signalons d'ores et déjà qu'il existe d'autres critères de spontanéité que celui de la variation d'entropie, notamment dans le cas de processus à température et à pression constantes. (Cela fait l'objet de la suite de ce chapitre.)

2.2 Énergie de Gibbs

Cette fonction a été introduite par Gibbs.

Le symbole de l'énergie de Gibbs est G . L'énergie de Gibbs se rapporte à un processus isobare et isotherme. Plus précisément, elle s'applique à un processus dans lequel la température et la pression du système étudié sont égales à la température et à la pression extérieures (au moins à l'instant initial et à l'instant final, pourvu que dans ce cas la chaleur soit échangée avec l'extérieur à température T_{ext} et pression p_{ext} constantes) :

$$p = p_{\text{ext}} \text{ et } T = T_{\text{ext}}$$

L'énergie de Gibbs est définie par l'expression :

$$G = U + pV - TS$$

où U , p , V , T et S sont respectivement l'énergie interne, la pression, le volume, la température et l'entropie du *système*. Son unité est le joule. Étant donné sa définition, l'énergie de Gibbs est une fonction d'état.

L'intérêt que présente l'introduction de cette fonction est le suivant. Il s'avère que la fonction énergie de Gibbs constitue un critère d'évolution et d'équilibre particulièrement commode lors d'une transformation effectuée à pression et température constantes. Focalisons-nous, par exemple, sur le cas où l'on veut récupérer du travail utile (travail autre que celui dû à la variation de volume du système) à partir du système étudié. Un excellent exemple est fourni par une pile électrique qui est connectée à un moteur électrique. (Une pile a la propriété de transformer l'énergie d'origine chimique en énergie électrique. L'énergie chimique provient des deux réactions dites électrochimiques qui se produisent simultanément aux deux électrodes.)

On démontre d'une manière générale que le travail fourni à l'extérieur est toujours inférieur à la variation d'énergie interne du système. Autrement dit, l'énergie de Gibbs du système ne peut que diminuer lorsqu'il fournit du travail à l'extérieur, tout au moins lors d'un processus spontané. On en déduit :

$$\Delta G \leq 0$$

ou en écriture différentielle :

$$dG \leq 0$$

À l'équilibre,

$$dG = 0$$

Pour un système à l'équilibre, à une température et une pression données, l'énergie de Gibbs du système est à sa valeur minimale.

Ainsi, avec l'introduction de la fonction énergie de Gibbs, le critère d'évolution spontanée d'un système, c'est-à-dire celui de la variation totale d'entropie d'un système plus son extérieur formant un système isolé, s'est transformé en celui de la diminution de l'énergie de Gibbs du système étudié seul. Ce dernier est évidemment moins lourd et donc plus commode à manier que celui de l'entropie car il n'implique que la connaissance des paramètres qui définissent l'état du système *sensu stricto* et non pas aussi ceux qui définissent l'extérieur.

Cependant, le critère de l'énergie de Gibbs est beaucoup moins général que celui de l'entropie, car il implique que le processus étudié se déroule à *pression et à température constantes*. Nous allons voir ci-dessous (cf. paragraphe 5) qu'en ce sens elle joue le rôle d'une fonction potentielle.

La fonction énergie de Gibbs peut être définie autrement que ci-dessus. Bien entendu, toutes les définitions sont équivalentes.

En tenant compte du fait que l'enthalpie d'un système est définie par l'expression :

$$H = U + pV$$

l'énergie de Gibbs s'écrit aussi :

$$G = H - TS$$

ou

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (2.1)$$

2.3 Quelques propriétés de la fonction énergie de Gibbs

2.3.1 Variations de l'énergie de Gibbs avec la pression et la température

Considérons la relation qui définit la grandeur enthalpie :

$$H = q + w + pV$$

où q et w sont la chaleur et le travail échangés avec l'extérieur au cours du processus. Pour une transformation infinitésimale, on peut écrire :

$$dH = dq + dw + pdV + Vdp \quad (2.2)$$

Si celle-ci est réversible et isotherme :

$$dq = dq_{\text{rev}}$$

et d'après le deuxième principe :

$$dq = TdS$$

Lorsque, enfin, le seul travail effectué par le système est celui d'expansion, comme c'est usuellement le cas en chimie :

$$dw = -pdV$$

la variation infinitésimale d'enthalpie du système s'écrit :

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

ou

$$dH = TdS + Vdp$$

En comparant avec la relation (1) qui est une définition de l'énergie de Gibbs :

$$dG = dH - TdS - SdT$$

il vient :

$$dG = Vdp - SdT \quad (2.3)$$

Écrivons maintenant la différentielle totale de G, fonction d'état (cf. appendice I) :

$$dG = (\partial G / \partial T)_p dT + (\partial G / \partial p)_T dp \quad (2.4)$$

On en déduit immédiatement que

$$(\partial G / \partial T)_p = -S \quad (4) \quad \text{et} \quad (\partial G / \partial p)_T = V \quad (2.5)$$

Ces deux relations donnent les variations de l'énergie de Gibbs avec la température et la pression.

En général, l'énergie de Gibbs G d'un système dépend non seulement de la pression et de la température mais aussi des quantités de substances (cf. chapitre 4).

2.3.2 Équation de Gibbs – Helmholtz

L'équation de Gibbs-Helmholtz permet de connaître, comme nous le verrons, la variation de l'activité avec la température. Elle est obtenue à partir de la définition générale de la fonction de Gibbs :

$$G = H - TS$$

En remplaçant l'entropie par son expression (4). Elle s'écrit :

$$G = H + T (\partial G / \partial T)_P \quad (2.6)$$

Elle peut être modifiée en une autre expression de la variation de G avec la température T. En divisant (6) par T^2 , il vient :

$$G/T^2 = H/T^2 + 1/T (\partial G / \partial T)_P$$

Or il est facile de vérifier par un simple calcul de dérivées que :

$$[\partial (G/T) / \partial T]_P = [T (\partial G / \partial T) - G] / T^2$$

En définitive :

$$[\partial (G/T) / \partial T]_P = - H / T^2 \quad (2.7)$$

Il convient de remarquer que la relation (3) est valable que le processus soit réversible ou non, car les grandeurs qui y figurent sont toutes des grandeurs d'état. Il en est donc de même pour les relations qui en découlent. La seule contrainte qui existe pour que toutes ces considérations soient valables est que l'on ait affaire à un système fermé.

2.4 Énergie de Helmholtz

Elle a été introduite par Helmholtz. Elle est de moindre utilité dans le domaine de la chimie que la précédente. De plus les développements auxquels elle donne lieu sont analogues à ceux concernant l'énergie de Gibbs.

Elle s'applique à un processus dans lequel la température du système T est égale à celle de l'ambiance extérieure T_{ext} et dans lequel son volume reste constant. L'énergie de Helmholtz A (parfois symbolisée, aussi, par F) est définie par la relation :

$$A = U - TS$$

C'est une fonction d'état extensive. Elle s'exprime en joules.

L'énergie de Helmholtz A est reliée à celle de Gibbs par l'égalité :

$$G = A + PV$$

En se fondant sur les propriétés de la fonction énergie de Gibbs, on constate que la signification physique de l'énergie de Helmholtz est la suivante. Sa valeur est le travail maximal que peut fournir le système dans des conditions monothermes et de réversibilité. À l'équilibre, à température constante, la fonction de Helmholtz est à son minimum.

La différence entre les énergies de Helmholtz et de Gibbs réside dans le fait que, dans le premier cas, le travail maximal qui vient juste d'être mentionné comprend non seulement le travail utile (récupérable) mais aussi celui d'expansion.

2.5 Énergies de Gibbs et de Helmholtz, fonctions potentielles : potentiels thermodynamiques

Nous venons de voir que les fonctions énergies de Helmholtz et de Gibbs peuvent renseigner sur l'évolution possible de transformations respectivement à température et à volume constants et à température et pression constantes. On sait que lors d'un processus spontané, elles évoluent vers une valeur minimale. En ce sens, elles se comportent comme des fonctions potentielles, appelées potentiels thermodynamiques.

2.5.1 Énergie potentielle et évolution d'un système mécanique

Pour expliciter cette notion de fonction potentielle, rappelons la relation qui existe entre l'énergie potentielle et l'évolution d'un système mécanique.

Considérons un point matériel M se déplaçant sans frottement dans un champ de force dérivant d'une énergie potentielle $E(x)$. Un bon exemple est fourni par le champ de la pesanteur. On sait que si on abandonne initialement M au point I (I : initial) de coordonnée verticale $h(I)$ sans vitesse initiale, il évolue spontanément vers le point F (F : final) de minimum de potentiel.

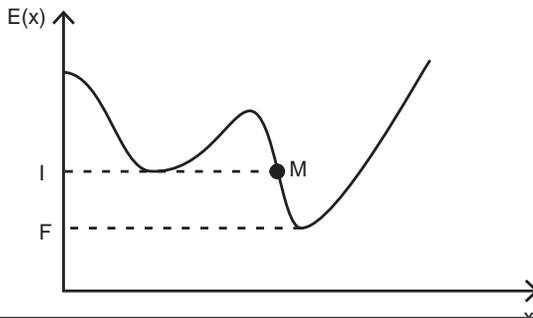


Fig. 2.1 Énergie potentielle et évolution d'un système mécanique.

Au cours de son évolution, le mobile acquiert une certaine énergie cinétique $1/2 mv^2$, où m est la masse du mobile et v sa vitesse. La conservation de l'énergie mécanique s'écrit pour tout point intermédiaire du trajet :

$$Mgh(I) = Mgh + 1/2 mv^2$$

où h est la coordonnée de ce point intermédiaire. L'énergie cinétique étant obligatoirement positive, on déduit immédiatement qu'au cours de cette évolution spontanée le terme énergie potentielle Mgh ne fait que diminuer. Le minimum d'énergie potentielle $Mgh(F)$ correspond à l'état d'équilibre stable. En I , l'état d'équilibre était instable.

2.5.2 Entropie et potentiel thermodynamique

Considérons un système thermodynamique *isolé* évoluant vers un état final (F) à partir d'un état initial (I). D'après le deuxième principe, le système évolue de telle sorte que son entropie augmente :

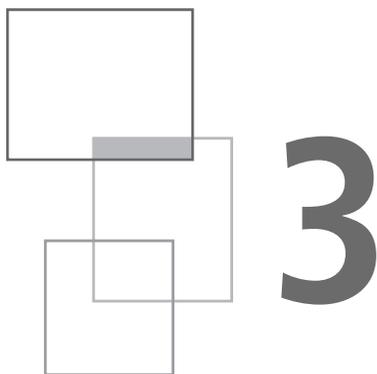
$$S(F) \geq S(I)$$

Lorsque l'entropie est maximale dans son état initial, elle ne peut plus augmenter et comme en aucun cas elle ne peut diminuer, sa valeur est alors constante. Le système est à l'équilibre. Considérons maintenant la fonction $-S$. On conçoit immédiatement que dans la même expérience elle ne peut que diminuer pour atteindre une valeur minimale à l'équilibre. La fonction $-S$ joue le même rôle que l'énergie potentielle dans le système mécanique ci-dessus. C'est une fonction potentielle appelée potentiel thermodynamique, puisque l'on a affaire à un système thermodynamique. La fonction $-S$, appelée quelquefois négentropie, est peu pratique à manipuler pour plusieurs raisons et aussi à cause du fait qu'il existe très peu de systèmes que l'on peut considérer comme isolés. C'est la raison pour laquelle d'autres potentiels thermodynamiques plus faciles à manier ont été conçus.

2.5.3 Généralisation : définition d'un potentiel thermodynamique

On appelle potentiel thermodynamique d'un système soumis à un certain nombre de contraintes une fonction Φ dépendant des paramètres d'état du système et éventuellement des contraintes extérieures telle que, lors d'une évolution du système, elle tende à prendre, à l'équilibre, une valeur extrême à l'équilibre, maximale ou minimale. La nature des fonctions potentiel thermodynamique dépend des contraintes imposées au système, régnant sur les grandeurs thermodynamiques extensives et intensives.

Il est évident que, d'après les considérations ci-dessus, les fonctions énergies de Gibbs et de Helmholtz sont des potentiels thermodynamiques, tout au moins dans les conditions pour lesquelles elles sont définies. Les contraintes imposées au système constituent ces conditions. Nous évoquerons de nouveau brièvement cette notion de fonction potentielle lorsque nous mentionnerons la genèse du concept d'activité (cf. chapitre 6).



Escaping tendency et énergie de Gibbs molaire

Le terme « *escaping tendency* » est dû à G.N. Lewis. Cette notion représente la tendance d'une substance à quitter spontanément son état thermodynamique présent par un processus physique ou chimique. De toute évidence, elle doit être en rapport étroit avec la diminution de l'énergie de Gibbs du système étudié qui, comme nous l'avons vu, conditionne le déroulement d'un processus spontané à pression et température constantes.

En fait, pour l'étude d'une réaction chimique, il convient de relier le critère de diminution de l'énergie de Gibbs de l'ensemble du système et celui de son annulation à l'équilibre aux propriétés des composés chimiques participant à la réaction étudiée. Nous allons voir dans ce chapitre que dans le cas des gaz se comportant idéalement, leur énergie de Gibbs molaire est la propriété essentielle dans ce domaine. Le rôle de l'énergie de Gibbs molaire dans le cas des gaz parfaits induit l'introduction de la notion de potentiel chimique qui n'est rien d'autre qu'une énergie de Gibbs molaire particulière. Dans un chapitre ultérieur, nous verrons qu'à son tour le potentiel chimique induit l'introduction des fonctions auxiliaires fugacité et activité, lorsqu'il s'agit de l'étude de systèmes non idéaux.

3.1 Analogie de l'équilibre de distribution de la matière et de l'équilibre thermique entre deux corps

On sait que, pour qu'un système soit en équilibre thermique, il faut que sa température y soit la même en tout point. On sait aussi que tout objet qui possède une température supérieure à celle d'un autre a tendance à perdre sa chaleur au profit de ce dernier. Ce n'est pas le cas du second objet. La tendance à perdre de la chaleur du premier est supérieure à celle du second.

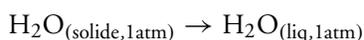
On peut concevoir aussi qu'une substance au sein d'un système possède une certaine tendance à changer son état thermodynamique en faisant varier son nombre de moles. Lewis a introduit et réservé le terme de « *escaping tendency* » à cette tendance. La condition de l'équilibre matériel pour cette substance, c'est-à-dire l'équilibre de la distribution de son nombre de moles au sein du système, est que son *escaping tendency* y soit la même en tout point de celui-ci. Ainsi, on peut considérer que l'*escaping tendency* d'un système contenant de l'eau et de la glace est la même au point de congélation. À température plus basse, on peut considérer que l'*escaping tendency* de l'eau est supérieure à celle de la glace. En effet, la première a tendance à disparaître. Elle se transforme alors spontanément en glace. L'inverse est vrai pour des températures supérieures au point de congélation.

Un autre exemple est fourni par un système constitué par un soluté, comme du chlorure de sodium en solution aqueuse. Son *escaping tendency* peut être soit supérieure, soit égale ou inférieure à celle du chlorure de sodium solide selon que sa solution est saturée ou non. Dans le premier cas, du chlorure de sodium en solution cristallise spontanément. Juste à saturation il y a équilibre. Dans le dernier cas, le chlorure de sodium solide possède une *escaping tendency* supérieure à celle qu'il a en solution. Il disparaît en se solubilisant.

3.2 Énergie de Gibbs molaire d'une substance, mesure de son *escaping tendency*

Reprenons à titre d'exemple le système composé par de l'eau liquide et de la glace à 0 °C sous 1 atmosphère. Étant donné que le système étudié est à pression et à température constantes, il est tout indiqué de raisonner avec son énergie de Gibbs. Son statut de potentiel thermodynamique permet d'expliquer qu'elle permet de rationaliser son évolution.

Envisageons la transformation :



ou son inverse. Soit ΔG la variation d'énergie de Gibbs molaire l'accompagnant :

$$\Delta G = G_{\text{liq}} - G_{\text{solide}}$$

À l'équilibre, au point de congélation sous la pression de 1 atm :

$$G_{\text{liq}} = G_{\text{solide}}$$

À température plus élevée, la transformation se fait dans la direction déjà indiquée car $G_{\text{gla}} > G_{\text{liq}}$. À température plus basse, c'est l'inverse, $G_{\text{liq}} > G_{\text{solide}}$.

Ainsi, l'énergie de Gibbs molaire peut-elle servir de mesure quantitative de l'*escaping tendency* d'une substance. Il convient de remarquer que la fonction énergie de Gibbs molaire est une grandeur intensive puisqu'elle se rapporte à 1 mole de substance. Elle est donc indépendante de la quantité de substance. Cet exemple est particulièrement simple car le système ne contient qu'un seul composé. Ne jouent donc dans les conditions d'équilibre de ce système que la température, la pression et le nombre de moles de la substance.

Il reste à relier l'énergie de Gibbs molaire d'une substance aux paramètres thermodynamiques du système et à ses paramètres moléculaires. Ce dernier lien est créé dans le cadre de la thermodynamique statistique.

3.3 Variation de l'énergie de Gibbs molaire d'un gaz parfait avec la pression

Nous donnons dans ce paragraphe une relation exprimant l'énergie de Gibbs molaire d'un gaz parfait en fonction de sa pression. Comme nous le verrons (cf. chapitre 7), cette relation est particulièrement importante car elle constitue un cas limite de l'expression qui relie le potentiel chimique d'une substance dans un état thermodynamique donné à son activité ou à sa fugacité.

Rappelons qu'un gaz parfait peut se définir par le fait qu'il obéit à une équation dite équation des gaz parfaits, qui est la suivante :

$$pV = nRT$$

où p et T sont la pression et la température du gaz, n son nombre de moles et V le volume du container où il se trouve. R est une constante universelle, appelée constante (molaire) des gaz parfaits. (Des compléments concernant les gaz parfaits sont donnés chapitres 26 et 27.) Par définition, l'équation d'état d'un système est la relation entre les différentes variables d'état qui définissent un système thermodynamique en équilibre.

Envisageons l'expansion isotherme infinitésimale d'un gaz parfait pur. Nous savons que (cf. chapitre 2) :

$$dG = Vdp - SdT$$

Le concept d'activité en chimie

À température constante :

$$dG = Vdp$$

d'où en vertu de l'équation d'état :

$$dG = nRT dp/p$$

Pour la variation de pression de p_A à p_B , la variation d'énergie de Gibbs ΔG accompagnant le processus est :

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_B - G_A \\ \Delta G &= nRT \int_{p_A}^{p_B} dp/p \\ \Delta G &= nRT \ln (p_B/p_A)\end{aligned}$$

On constate que l'énergie de Gibbs d'un gaz parfait dépend de la pression. (Rappelons en passant que ce n'est pas le cas de son énergie interne ni de son enthalpie.)

On rapporte usuellement l'énergie de Gibbs d'un gaz à celle G° qu'il possède dans un état dit standard, arbitrairement choisi où sa pression est p° et où il est aussi à une certaine température T également arbitrairement choisie. (L'imposition d'une température donnée ne fait pas partie de la définition d'un état standard.) Son énergie de Gibbs molaire G s'écrit alors :

$$G = G^\circ + RT \ln p/p^\circ \quad (3.1)$$

Lorsque sa pression dans l'état standard est choisie telle que $p^\circ = 1 \text{ atm}$, son énergie de Gibbs molaire s'écrit alors :

$$G = G^\circ + RT \ln (p_{\text{atm}}/1_{\text{atm}})$$

L'indice atm est là pour rappeler que p et 1 sont des grandeurs physiques dimensionnées. L'écriture, rencontrée dans la littérature du fait que la valeur numérique de p° est souvent choisie égale à 1 atmosphère :

$$G = G^\circ + RT \ln p$$

est trompeuse car elle sous-entend, étant donné les propriétés de la fonction thermodynamique, que la pression est une grandeur thermodynamique sans unité!