

Chapitre 3. Solutions réelles

1 . Définition d'une solution réelle ou non idéale

Il s'agit d'une solution homogène contenant des constituants sans réaction chimique. La solution réelle pour un binaire 1-2 est caractérisée par les propriétés suivantes:

- ✓ Le mélange s'accompagne d'une variation de volume : $V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$
 \bar{V}_1 et \bar{V}_2 : sont les volumes molaires partiels de 1 et de 2 dans le mélange.
- ✓ La fabrication du mélange s'accompagne d'un transfert thermique : $\Delta_{mél}H \neq 0$.
- ✓ les interactions entre molécules différentes peuvent avoir des valeurs très éloignées des interactions entre molécules identiques : dans ce cas les interactions intramoléculaires dans une solution réelle, 1-1 et 2-2 sont très différentes, donc:
 $1-1 \neq 2-2 \neq 1-2$.
- ✓ La pression de vapeur au-dessus de la solution est différente de la pression donnée par la relation de Raoult :

$$P_{totale} \neq x_1^{liq} P_1^* + x_2^{liq} P_2^* = P_{totale}^{Raoult}$$

Presque tous les mélanges binaires (1)-(2) ont un comportement plus ou moins imparfait, en particulier lors de mélange de composés aux structures chimiques différentes, impliquant donc des interactions différenciées entre chaque constituant.

Dans une transformation isotherme, nous distinguons deux types de solutions réelles selon leur comportement vis-à-vis la loi de Raoult :

- ✓ **si la pression P_{totale} est supérieure à celle prévue par la loi de Raoult P_{totale}^{Raoult} ($P_{totale} > P_{totale}^{Raoult}$):** on parle alors de **déviations positive** par rapport à la loi de Raoult : Ce type d'écart est observé pour un mélange de deux constituants (1) et (2) tels que les interactions entre molécules (1) et (2) sont plus faibles que les interactions entre même constituants (interactions (1)-(1) et (2)-(2)) :
L'ajout par exemple de molécules (2) dans un liquide (1) pur a pour effet de diminuer les forces d'attraction entre les molécules (1) : la volatilité de (1) est augmentée. Par ailleurs, lors de ce mélange on constate expérimentalement que :

- le volume total est (légèrement) supérieur à celui qui serait observé si le mélange était idéal (ce dernier étant la somme algébrique des volumes de chaque liquide).
- le mélange est endothermique (il est nécessaire que le système reçoive de l'énergie sous forme de chaleur pour conduire à un mélange miscible, les molécules (1) et (2) étant moins attirées entre elles que les molécules (1) avec (2) et (2) avec (2)).
- C'est ce type d'écart qui est le plus largement observé.
- **Exemple :**
Méthanol – Chloroforme ; Benzène – Ethanol ; Cyclohexane – Ethanol

✓ **si la pression P_{totale} est inférieure à celle prévue par la loi de Raoult P_{totale}^{Raoult}**

($P_{totale} < P_{totale}^{Raoult}$) : on parle alors de **déviat**ion négative par rapport à la loi de Raoult : Dans ce cas, les interactions entre molécules (1) et (2) sont plus favorables qu'entre molécules identiques ((1)-(1) et (2)-(2)) :

L'ajout de molécules (2) au liquide (1) pur augmente les forces d'attraction auxquelles sont soumises les molécules (1) et elles deviennent moins volatiles : la pression totale de la vapeur en équilibre au-dessus de la solution liquide est inférieure à celle calculée par application de la loi de Raoult. Expérimentalement, on constate l'inverse des observations précédentes à savoir :

- le volume total est (légèrement) inférieur à celui qui serait observé si le mélange était idéal.

2. Expressions du potentiel chimique

2.1. Les systèmes en phase gazeuse (Gaz réel)

a. Notion de fugacité d'un gaz

La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression partielle P_i .

On dit que le gaz réel présente un écart à l'idéalité : ce phénomène peut être décrit par la notion de fugacité f_i .

On écrit alors, par analogie formelle avec l'expression :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad \mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i) \quad P_i = x_i P_{\text{tot}}$$

$$\mu_i(T, P, g \text{ réel}) = \mu_i^0(T, g) + RT \ln \frac{f_i}{P^0}$$

b. Coefficient de fugacité

On appelle coefficient de fugacité, le rapport suivant :

$$\Phi_i(T, P, y_i) = \frac{f_i(T, P, y_i)}{P_i}$$

$$\Phi_i \cdot P_i = f_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\Phi_i \cdot P_i}{P^0}$$

On peut alors réécrire l'expression précédente :

$$\mu_i(T, P, g \text{ réel}) = \mu_i^0(T, g) + RT \ln \frac{P}{P^0} + RT \ln y_i + RT \ln \Phi_i(T, P, y_i)$$

Le dernier terme de cette expression traduit *l'écart à l'idéalité*, par rapport à un g. p. en mélange idéal.

Le facteur de fugacité d'un gaz parfait vaut 1 : $\Phi_{gp} = 1$.

2.2. Constituant dans un mélange liquide ou solide (Mélange non-idéal)

Il existe une différence de comportement par rapport aux mélanges et idéal. En définit alors l'activité a_i qui est la fraction molaire qui réagit réellement.

On introduit la notion d'activité a_i , définie comme suit :

$$\mu_i(T, P, cd, x_i) = \mu_i^*(T, P, cd) + RT \ln a_i$$

$$\mu_{j \text{ pur}}^{*,cd} = \mu_{j \text{ pur}}^{0,cd} + \int_{P_0}^P V_j^* dP$$

On obtient finalement, en négligeant l'influence de la pression :

$$\mu_i(T, P, cd, x_i) \approx \mu_i^0(T, cd) + RT \ln a_i$$

c. Coefficient d'activité

Il est défini de la façon suivante : $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$. Pour un mélange idéal, $\gamma_i = 1$.

Comportement limite : $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$.

Le coefficient d'activité décrit l'écart qui existe entre le potentiel d'une solution réelle et ce qu'il serait si la solution était idéale.

3. Système de référence

On définit deux systèmes de référence pour les solutions réelles. Il s'agit du système de référence **symétrique** et du système de référence **dissymétrique**.

Le système de référence symétrique

considère tous les composés de la même manière sans distinguer ni solvant ni soluté (mélange). Dans la référence symétrique, chaque constituant est considéré à l'état pur (référence corps pur). Pour cette référence,

* référence au corps pur : $P_i = a_i \cdot P_i^*$ (loi de Raoult corrigée)

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 1$$

$$\mu_i(\text{solution réelle}) = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

La loi de Raoult pour la solution réelle : $P_i(\text{réelle}) = \gamma_i x_i^{\text{liq}} P_i^* = \gamma_i P_i(\text{idéale})$

Le système de référence dissymétrique

Il est utilisé quand on veut traiter un constituant de la solution (le solvant A) différemment de l'autre constituant (le soluté B). L'état standard du solvant A est le liquide A pur à T et P de la solution.

Pour le soluté B, prend comme état standard la solution infiniment diluée :

* référence au soluté : $P_i = a_i' \times K_{Hi}$ (loi de Henry corrigée)

$$\gamma_i' \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 0$$

$$\mu_i(\text{solution réelle}) = \mu_i^\circ + RT \ln a_i'$$

La loi de Henry pour la solution réelle : $P_i(\text{réelle}) = \gamma_i' x_i^{liq} K_{Hi} = \gamma_i' P_i(\text{Henry})$

4. Grandeurs d'excès des solutions réelles

Pour décrire une solution réelle on choisit le même niveau de référence à savoir la solution idéale. L'écart évolué entre la solution réelle et la solution idéale est caractérisé par des grandeurs d'excès.

$$\Delta Y^{excès} = \Delta Y^{réelle} - \Delta Y^{idéale}$$

$$\Delta Y^E = \sum_{i=1}^k x_i (\bar{Y}_i - Y_i^*) - \sum_{i=1}^k x_i (\bar{Y}_i^{id} - Y_i^*)$$

$$\Delta Y^E = \sum_{i=1}^k x_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id})$$

On définit la grandeur molaire partielle d'excès du constituant i :

$$\bar{Y}_i^E = \bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id}$$

$$\text{Donc } \Delta Y^E = \sum_{i=1}^k x_i \cdot \bar{Y}_i^E$$

$$\text{On obtient aussi : } \bar{Y}_1^E = \Delta Y^E + x_2 \frac{d\Delta Y^E}{dx_1}$$

$$\bar{Y}_2^E = \Delta Y^E + x_1 \frac{d\Delta Y^E}{dx_2}$$

4.1. L'enthalpie libre d'excès de mélange pour un système binaire (1) et (2)

L'enthalpie libre d'excès pour un système binaire (1) et (2) donné:

$$\Delta G_{excès} = \Delta G_{réel} - \Delta G_{idéal}$$

On a :

$$\Delta G_{réel} = RT (x_1 \ln \gamma_1 x_1 + x_2 \ln \gamma_2 x_2)$$

$$\Delta G_{idéel} = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$\Delta G_{excès} = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

Dans le cas général, on a donc :

$$\Delta G_{excès} = RT \sum_j x_j \ln \gamma_j$$

4 .2. Enthalpie d'excès $\Delta H_{excès}$

A partir de la relation de Gibbs-Duhem :
$$\Delta H_{excès} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{mét}}{T} \right) \right]_P$$

On déduit pour le système binaire :
$$\Delta H_{excès} = -RT^2 \left[x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right]_P$$

Dans le cas général, on a donc :
$$\Delta H_{excès} = -RT^2 \sum_j x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial T} \right)_P$$

4 .3. Enthalpie d'excès $\Delta S_{excès}$

A partir de : $\Delta G_{excès} = \Delta H_{excès} - T \Delta S_{excès}$

$$\Delta S_{excès} = -\frac{\Delta G_{excès}}{T} + \frac{\Delta H_{excès}}{T}$$

Pour un système binaire, on a donc :

$$\Delta S_{excès} = -\frac{RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)}{T} - \frac{RT^2 \left[x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right]}{T}$$

$$\Delta S_{excès} = -R (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) - RT \left[x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right]_P$$

Dans le cas général,
$$\Delta S_{excès} = -R \sum_j x_j \ln \gamma_j - RT \sum_j x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial T} \right)_P$$

4 .4. Le volume d'excès $\Delta V_{excès}$

Le volume d'excès $\Delta V_{excès}$ est égal au dérivé de l'enthalpie libre d'excès $\Delta G_{excès}$ par rapport à la pression P :

$$\Delta V_{excès} = \left(\frac{\partial \Delta G_{excès}}{\partial P} \right)_{T, n_j}$$

Pour un système binaire, on a donc :
$$\Delta V_{excès} = RT x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} \right)_{T, n_j} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} \right)_{T, n_j}$$

6. Détermination des grandeurs molaires partielles d'excès limites

On définit grandeur molaires partielles d'excès limites comme : $\bar{Y}_{i,\infty}^E = \lim_{x_i \rightarrow 0} \bar{Y}_i^E$

La grandeur molaire partielle d'excès limite est obtenue en menant la tangente à la courbe pour $x_i \rightarrow 0$

