

Chapitre 2. Solutions idéales

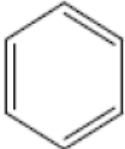
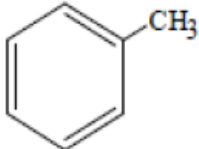
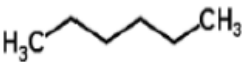

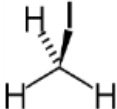
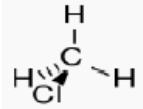
- ✓ Un mélange est une phase (gaz, liquide ou solide) qui contient plus d'une substance : toutes les substances sont considérées de la même façon.
- ✓ Une solution est une phase (liquide ou solide) qui contient plus d'une substance : l'une des substances, en quantité importantes devant toute les autres, est appelée solvant, les autres substances sont appelées solutés.

1 .Modèle d'une solution idéale

Considérons un mélange binaire de deux composés notés j_1 et j_2 . La théorie montre que l'existence d'un mélange parfait exige deux conditions :

- même taille des molécules et , dont les molécules sont chimiquement assez voisines;
- les interactions à distance entre les différentes molécules et de la solution sont de même ordre de grandeur : les interactions $j_1 - j_1$, $j_1 - j_2$, $j_2 - j_2$ et $j_2 - j_1$ sont très voisines.

Tableau 1. Quelques exemples de solutions idéales

Composé 1		Composé 2	
	Benzène (C_6H_6)	Toluène ($C_6H_5CH_3$)	
	Hexane (C_6H_{14})	Heptane (C_7H_{16})	
	Iodure de méthyle (CH_3I)	Chlorure de méthyle (CH_3Cl)	

Chaque mélange binaire de deux composés, de structure chimique très semblable, forment des solutions liquides idéales.

2. Propriétés des solutions idéales

On appelle solution idéale, toute solution dont le potentiel chimique des constituants obéit à une loi analogue à celle du potentiel chimique des gaz parfaits, en remplaçant par ou , qui sera notée par , donc:

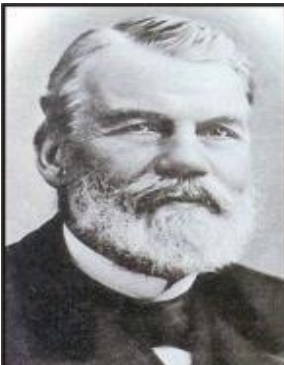
$$\mu_j^{cd}(T, P, x_j) = \mu_j^{0,cd}(T, P^\circ = 1\text{bar}) + RT \ln x_j$$

Avec,

x_j : Fraction molaire de j dans la solution idéale, liquide ou solide.

$\mu_j^{0,cd}$: Le potentiel chimique à l'état standard à la température T et $P^\circ = 1\text{bar}$, il est indépendant de x_j .

3. Loi de Raoult

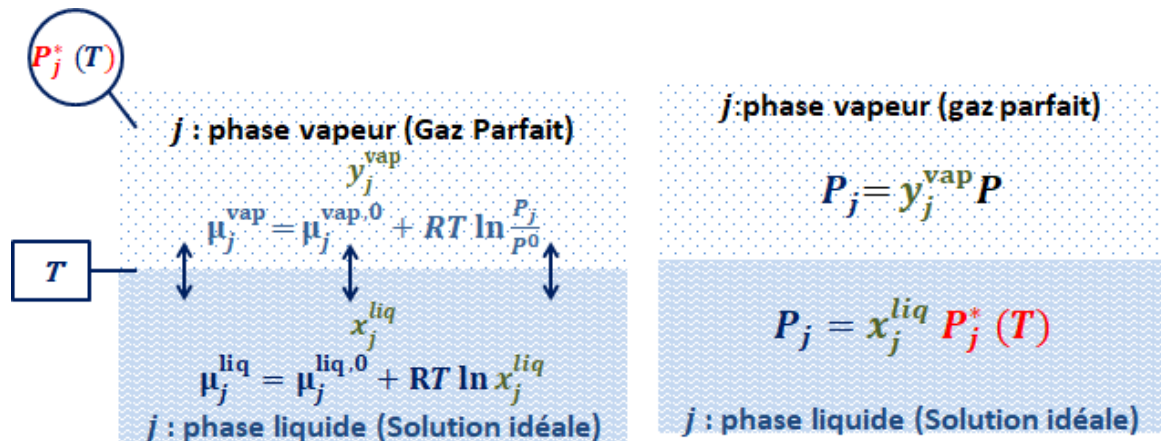


François Marie Raoult
1830-1901 français

Historiquement, Raoult a trouvé expérimentalement que la pression partielle du gaz P_j est donnée en fonction de sa fraction molaire x_j^{liq} dans le liquide et la pression de vapeur saturante P_j^* du constituant pur à la température T :

$$P_j = x_j^{liq} P_j^*(T)$$

Loi de Raoult



Démonstration : Considérons une solution idéale en équilibre avec une phase vapeur contenant les mêmes constituants. On supposera que cette phase vapeur est un mélange de gaz parfait. Le constituant est donc existe dans la phase vapeur et dans la phase liquide :

$$j (\text{solution idéale}) \rightleftharpoons j(\text{vapeur})$$

Le potentiel chimique de la phase vapeur : $\mu_j^{vap}(T, P, y_j) = \mu_j^{0,vap}(T) + RT \ln \frac{P_j}{P^0}$

Le potentiel chimique dans la phase $\mu_j^{liq}(T, P, x_j) = \mu_j^{0,liq}(T) + RT \ln x_j^{liq}$

A l'équilibre on a l'égalité de potentiel chimique dans la phase liquide et vapeur :

$$\mu_j^{liq}(T, P, x_j) = \mu_j^{vap}(T, P, y_j)$$

$$\Rightarrow \mu_j^{0,liq}(T) + RT \ln x_j^{liq} = \mu_j^{0,vap}(T) + RT \ln \frac{P_j}{P^0}$$

$$\Rightarrow \frac{\mu_j^{0,liq}(T) - \mu_j^{0,vap}(T)}{RT} = \ln \frac{P_j}{P^0} - \ln x_j^{liq} = \ln \frac{P_j}{x_j P^0} = f(T)$$

Lorsque le corps (j) est pur, $x_j = 1$ (liquide pur) et $P_j = P_j^*$ (pression de vapeur saturante).

Donc
$$\ln \frac{P_j}{x_j P^0} = f(T) = \ln \frac{P_j^*}{P^0}$$

D'où, on trouve la loi de Raoult : $P_j = x_j^{liq} P_j^*$

3.1 Exemple de la présentation graphique de la loi de Raoult

Prenons le mélange toluène (1)- benzène (2) à 20°C. Le benzène est le plus volatil que le toluène car à température donnée, plus est grande, plus le liquide est volatil.

$$(P_2^*(\text{benzène}) = 0,100 \text{ bar} > P_1^*(\text{toluène}) = 0,030 \text{ bar}).$$

On obtient la représentation graphique ci-dessous de la pression partielle ainsi que la pression totale (en trait gras) en fonction de la fraction molaire du benzène , avec :

La loi de Raoult pour le toluène (1):

$$P_1 = x_1^{liq} P_1^*$$

La loi de Raoult pour le benzène (2):

$$P_2 = x_2^{liq} P_2^*$$

La pression totale est :

$$P = x_1^{liq} P_1^* + x_2^{liq} P_2^*$$

Soit

$$P = (1 - x_2^{liq})P_1^* + x_2^{liq} P_2^*$$

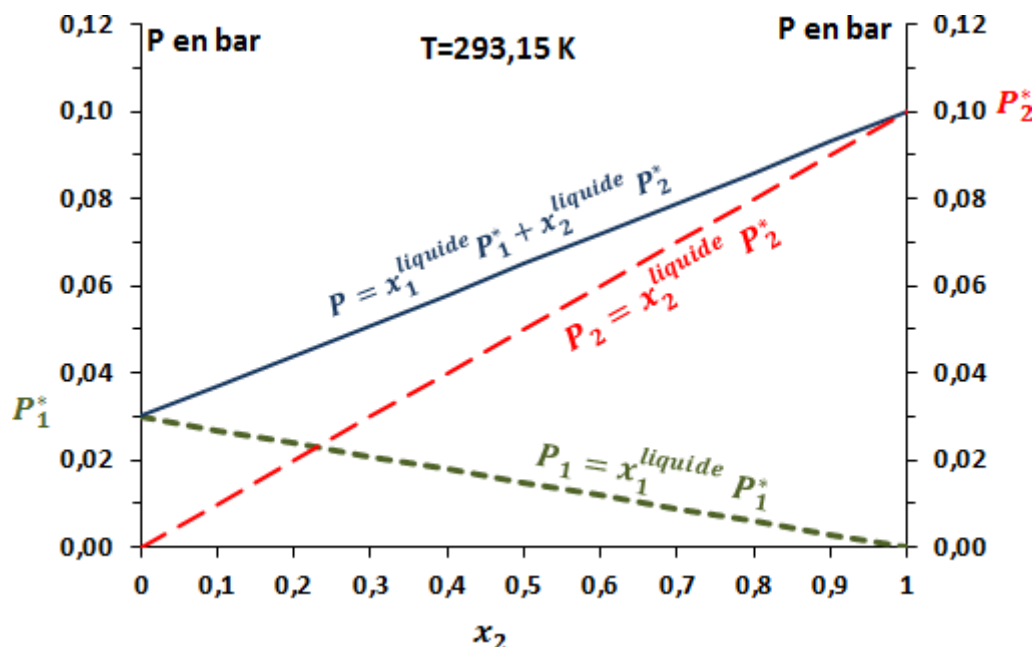


Figure 1. Présentation graphique de la loi de Raoult pour le mélange idéal toluène (1)- benzène (2) à T=293,15 K

La figure ci-dessous présente deux exemples de **diagramme isotherme** de deux solutions réelles binaires:

- ✓ La figure (a) présente le mélange binaire (1)-(2) présentant une **déviaton négative** par rapport à la loi de Raoult
- ✓ La figure (b) présente le mélange binaire (1)-(2) présentant une **déviaton positive** par rapport à la loi de Raoult

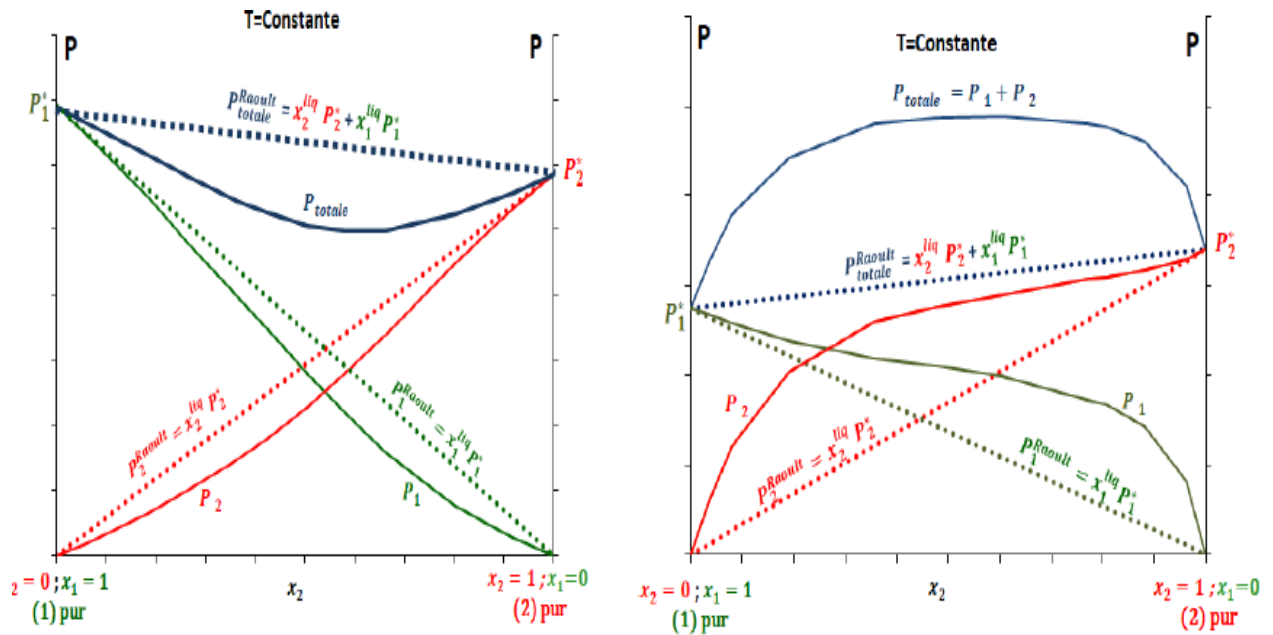


Figure 2 . Diagramme isotherme de la solution réelle binaire (1)-(2)
(a) Déviation négative par rapport à l'idéalité (la loi de Raoult) **(b) Déviation positive** par rapport à l'idéalité (la loi de Raoult)

Les courbes correspondant au mélange réel ($P = P_1 + P_2$) sont représentées en **traits pleins** (rouge) les courbes correspondant à un mélange idéal ($P_j = x_j^{liq} P_j^*$) sont représentées en **pointillé**.

Dans le diagramme ci-dessus (tracé expérimentalement), nous constatons que dans un grand domaine de fractions molaires, chaque composé ne suit pas la loi de Raoult.

On remarque pour les mélanges voisins de chacun des corps purs :

- ✓ Lorsque $x_2 \rightarrow 1$ (le constituant (2) presque pur) : P_2 est peu différente de la pression donnée par la loi de Raoult : $P_2 \approx P_2(Raoult) = x_2^{liq} P_2^*$
- ✓ Lorsque $x_2 \rightarrow 0$ (le constituant (1) presque pure), P_1 est peu différente de la pression donnée par la loi de Raoult : $P_1 \approx P_1(Raoult) = x_1^{liq} P_1^*$

Remarque : Ceci est généralisable à toutes les solutions réelles : dans un mélange réel, le composé de fraction molaire voisine de 1 suit la loi de Raoult.

4-Loi de Henry pour le soluté en solutions diluées



William Henry
anglais 1775-1836

Lorsque l'un des deux composés est presque pur (il suit à peu près la loi de Raoult) l'autre composé est très dilué (sa fraction molaire est voisine de zéro), il suit la loi de de Henry. Lorsque la fraction molaire x_j d'un constituant j (soluté) tend vers 0 (lorsque $x_j \rightarrow 0$), le rapport $\frac{P_j}{x_j}$ tend vers une limite finie constante non nulle.

Cette constante noté k_j^H est appelée constante de Henry. Elle dépend de la température et homogène à une pression.

Donc, pour $x_j \ll 1$ (ou $x_j \rightarrow 0$), on trouve la loi de linéaire:

La loi de Henry : $P_j(\text{Henry}) = k_j^H x_j^{liq}$, lorsque $x_j^{liq} \rightarrow 0$

On reprend les courbes du mélange binaire (1)-(2), mais en considérant cette fois le cas où la fraction molaire du composé est suffisamment faible pour confondre la courbe avec sa tangente à l'origine. Cette partie rectiligne correspond à une nouvelle loi linéaire appelée « loi de Henry », les deux équations des deux droites pour les constituants (1) et (2) sont : $P_2(\text{Henry}) = k_2^H x_2^{liq}$ et $P_1(\text{Henry}) = k_1^H x_1^{liq}$

Les constantes k_2^H et k_1^H ont la dimension d'une pression, elles sont en fonction de la température T et sont obtenues par extrapolation de la tangente à la courbe expérimentale quand $x_2 \rightarrow 0$ pour le constituant (2) et $x_1 \rightarrow 0$ pour le constituant (1) (c'est à dire à dilution infinie).

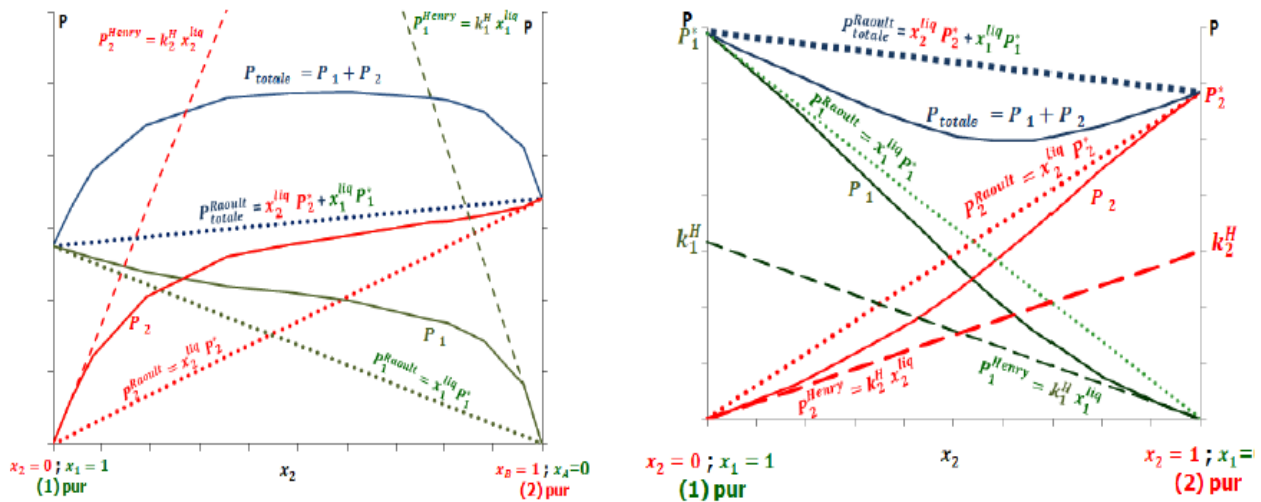


Figure 3 . Diagramme isotherme de la solution réelle binaire (1)-(2)
(a) Déviation positive par rapport à l'idéalité (la loi de Raoult)
(b) Déviation négative par rapport à l'idéalité (la loi de Raoult)

Remarque :

k_j^H peut être déterminée graphiquement : c'est le coefficient de déviation de la tangente à la courbe $P_j(Henry) = f(x_j^{liq})$. Par extrapolation à x_j^{liq} de cette tangente, on peut aussi déterminer k_j^H sur l'axe des pressions :

- ✓ si $k_j^H > P_j^*$: déviation positive par rapport à l'idéalité
- ✓ si $k_j^H < P_j^*$: déviation négative par rapport à l'idéalité
- ✓ si $k_j^H = P_j^*$: pour une solution idéale

5- Grandeurs thermodynamiques de mélanges des solutions idéales

On rappelle que la grandeur de mélange est la différence entre la grandeur réelle du mélange et sa valeur, si l'additivité s'appliquait:

On rappelle que la grandeur de mélange est la différence entre la grandeur réelle du mélange et sa valeur, si l'additivité s'appliquait:

$$\Delta Z_{mél} = Z - Z^* = (x_1 \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2) - (x_1 Z_1^* + x_2 Z_2^*) = x_1 (\bar{Z}_1 - Z_1^*) + x_2 (\bar{Z}_2 - Z_2^*)$$

$$= x_1 \Delta \bar{Z}_1 + x_2 \Delta \bar{Z}_2$$

Avec, $\Delta Z_{mél}$: définit la grandeur de mélange molaire.

$$\mu_j^{liq} = \mu_j^{*,liq}$$

Donc,

6-Enthalpie libre de mélange idéale

L'enthalpie libre de la solution idéale dans un mélange binaire :

$$\begin{aligned}\Delta G_{mél} &= G - G^* = (x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2) - (x_1 G_1^* + x_2 G_2^*) = x_1 (\bar{G}_1 - G_1^*) + x_2 (\bar{G}_2 - G_2^*) \\ &= x_1 (\mu_1 - \mu_1^*) + x_2 (\mu_2 - \mu_2^*) = x_1 \Delta\mu_1 + x_2 \Delta\mu_2\end{aligned}$$

Or

$$\mu_j^{liq} = \mu_j^{*,liq} + RT \ln x_j^{liq}$$

Donc,

$$\Delta G_{mél} = RT (x_1 \ln x_1^{liq} + x_2 \ln x_2^{liq}) < 0$$

Dans général : l'enthalpie libre de mélange idéal de plusieurs constituants est donné par:

$$\Delta G_{mél} = RT \sum_j x_j \ln x_j^{liq} < 0$$

7-Entropie de mélange idéal

On sait que: $\bar{S}_j = - \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P,n_j}$

Donc, $\bar{S}_j = - \left(\frac{\partial}{\partial T} (\mu_j^{o,liq} + RT \ln x_j^{liq}) \right)_{P,n_j} = -R \ln x_j^{liq}$

et $S_j^* = - \left(\frac{\partial \mu_j^*}{\partial T} \right)_{P,n_j} = 0$

$$\begin{aligned}\Delta S_{mél} &= S - S^* = (x_1 \bar{S}_1 + x_2 \bar{S}_2) - (x_1 S_1^* + x_2 S_2^*) = x_1 (\bar{S}_1 - S_1^*) + x_2 (\bar{S}_2 - S_2^*) \\ &= x_1 (S_1 - S_1^*) + x_2 (S_2 - S_2^*) = x_1 \Delta S_1 + x_2 \Delta S_2\end{aligned}$$

Donc,

$$\Delta S_{mél} = S - S^* = -R(x_1 \ln x_1^{liq} + x_2 \ln x_2^{liq}) > 0$$

8-Enthalpie de mélange idéal

On sait que : $\Delta G_{mél} = \Delta H_{mél} - T \Delta S_{mél}$

$$\Delta H_{mél} = RT \sum_j x_j \ln x_j^{liq} - T \left(R \sum_j x_j \ln x_j^{liq} \right) = 0$$

Remarque : On peut utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz : $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{mél}}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H_{mél}}{T^2}$

$$\Delta H_{mél} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{mél}}{T} \right) \right]_P = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(R \sum_j x_j \ln x_j^{liquide} \right) \right]_P = 0$$

Dans géné

9-Volume de mélange pour un mélange idéal

On sait que : $\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \bar{V}_j$

Or, $\mu_j^{liq} = \mu_j^{*,liq} + RT \ln x_j^{liq}$

$$\bar{V}_j = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial P} (\mu_j^{*,liq} + RT \ln x_j^{liq})\right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_j^{*,liq}}{\partial P}\right)_{T,n_j}$$
$$\bar{V}_j = V_j^* \Rightarrow \Delta \bar{V}_j = \bar{V}_j - V_j^* = 0$$

x_j^{liq} est indépendant de la pression P .

D'où ($\Delta V_{mél} = 0$)

On peut aussi utiliser la relation suivante :

$$\Delta \bar{V}_{mél} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mél}}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \Delta \bar{V}_{mél} = \left(\frac{\partial}{\partial P} (RT (x_1 \ln x_1^{liq} + x_2 \ln x_2^{liq}))\right)_{T,n_j} = 0$$

