

2.5. Solutions associées

Un certain nombre de solutions présentent des écarts importants à la perfection dus en grande partie à des forces d'attractions qui s'exercent entre certaines espèces en solution. L'idée du modèle de la solution associée est de moyenniser les propriétés de la solution en remplaçant les constituants initiaux par des classes de constituants comprenant les constituants initiaux mais aussi des espèces associées (dimère, trimère, etc., associations entre molécules différentes, ou dissociées) résultantes de la condensation des espèces initiales et en équilibre avec ces dernières et entre elles. On considère ensuite que la nouvelle solution ainsi définie a un comportement parfait.

Les espèces associées et dissociées peuvent être mises en évidence expérimentalement car les forces d'attraction sont suffisamment importantes pour que certaines techniques, telles que la spectroscopie infrarouge, permettent de les détecter.

Cette méthode est couramment utilisée par exemple pour l'étude des électrolytes dits « faibles » pour lesquels on considère que la dissociation des molécules en ions est incomplète et qu'il existe un équilibre entre les ions et les molécules non dissociées. Ce modèle est également à la base de la méthode quasi chimique de traitement des solutions (voir chapitre 3).

La superposition d'un ou plusieurs équilibres entre les espèces nouvellement définies permet de calculer les coefficients d'activité ou les enthalpies libres molaires partielles des constituants initiaux.

2.5.1. Exemple d'étude d'une solution associée

Pour illustrer le modèle de la solution associée nous prenons l'exemple d'une solution binaire obtenue en mélangeant n_A moles d'un constituant A et n_B moles d'un autre constituant B et supposons que des forces d'attractions entre deux molécules de A soient importantes devant $k_B T$ et devant celles s'exerçant entre deux molécules B et entre une molécule A et une molécule B. Cette propriété nous conduit à une deuxième description de la solution dans laquelle nous admettons que deux molécules de A peuvent s'associer pour donner une molécule de dimère A_2 en équilibre avec le monomère A.

Nous décrivons la solution étudiée selon deux points de vue.

Soit on la considère comme une solution non parfaite de n_A moles de A et n_B moles de B (quantités initiales) de fractions molaires respectivement x_A et x_B données par :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_A} \text{ et } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_A} = 1 - x_A \quad [2.35]$$

Les potentiels chimiques seront μ_A et μ_B et les coefficients d'activité γ_A et γ_B . C'est la première description de la **solution**.

Soit l'on considère la **solution** comme une **solution parfaite** de n'_A moles de monomère A, n'_{A_2} moles de dimère A_2 et n'_B moles de B avec les fractions molaires :

$$x'_A = \frac{n'_A}{n'_A + n'_{A_2} + n'_B}$$

$$x'_{A_2} = \frac{n'_{A_2}}{n'_A + n'_{A_2} + n'_B}$$

et :

$$x'_B = \frac{n'_B}{n'_A + n'_{A_2} + n'_B} \quad [2.36]$$

Les potentiels chimiques seront μ'_A , μ'_{A_2} et μ'_B .

Au sein de cette **solution** on a l'équilibre chimique :



qui impose la condition sur l'affinité :

$$A = 2\mu'_A - \mu'_{A_2} = 0 \quad [2.37]$$

De plus la conservation des éléments impose les relations entre les quantités :

$$n_B = n'_B \quad [2.38]$$

$$n_A = n'_A + 2n'_{A_2} \quad [2.39]$$

Si l'on désigne par α le degré d'avancement de l'équilibre, on écrira que les quantités des espèces contenant A de la deuxième **solution** seront :

$$n'_A = n_A(1 - \alpha) \quad [2.40]$$

$$n'_{A_2} = n_A \alpha / 2 \quad [2.41]$$

La somme des équations [2.40] et [2.41] donne bien la relation [2.39].

C'est la deuxième description de la **solution**.

REMARQUE.— Entre les deux descriptions, les fractions molaires de B ne sont pas les mêmes dans les deux cas bien que les nombres n_B et n'_B soient égaux.

2.5.2. Relations entre les potentiels chimiques de la **solution** associée

Nous allons établir une relation entre les potentiels chimiques des différents constituants de la deuxième description en fonction de ceux de la première description.

L'enthalpie libre de la **solution** ne dépend pas de la manière de la décrire. Ecrivons l'expression de cette enthalpie libre dans les deux descriptions et égalons ces expressions ce qui donne :

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n'_A \mu'_A + n'_{A_2} \mu'_{A_2} + n'_B \mu'_B \quad [2.42]$$

en tenant compte de la relation [2.38] on en déduit :

$$\mu_B = \mu'_B \quad [2.43]$$

et en tenant compte des relations [2.37] et [2.39] on déduit :

$$\mu'_A = \mu_A \quad [2.44]$$

$$\mu'_{A_2} = 2\mu_A \quad [2.45]$$

2.5.3. Calcul de degré d'avancement de l'équilibre dans une **solution** associée

La loi d'action des masses écrite pour l'équilibre [2.R1] (avec une **solution** considérée comme parfaite) donne :

$$K = \frac{x'_{A_2}}{(x'_A)^2} = \frac{n_A \alpha / 2}{n_A^2 (1 - \alpha)^2} [n_A (1 - \alpha / 2) + n_B] \quad [2.46]$$

Or, la constante d'équilibre peut être exprimée en fonction des fonctions de partition selon la relation [A.3.50] de l'annexe A.3, ce qui donne :

$$K = \frac{z_{m(A_2)}^0}{(z_{m(A)}^0)^2} \exp\left(-\frac{\Delta_r h^0(T)}{RT}\right) \quad [2.47]$$

Dans cette relation $\Delta_r h^0(T)$ est le niveau d'énergie fondamentale de vibration de la molécule A_2 .

Ainsi en combinant les expressions [2.46] et [2.47] on détermine α .