

Chapitre 2 : Solution idéale

1- Variable d'état extensive et intensive

- ✓ Variable d'état extensive (additive)

C'est une fonction qui dépend de la quantité de matière n du système. Exp : m, v, n, U, F, G, H .

- ✓ Variable d'état intensive

C'est une fonction indépendante de la quantité de matière n du système. Exp : T, P, x, ρ, μ .

2- Grandeurs molaires partielles

2-1- Grandeur molaire pour un corps pur

Considérons n mole d'un constituant pur est une grandeur extensive Y . La grandeur molaire Y_m correspondante est :

$$Y_m = \frac{Y}{n}$$

Exp : $V_m = \frac{V}{n}$ et $M = \frac{m}{n}$

Pour préciser qu'il s'agit d'un corps pur on ajoute l'exposant (*)

$$Y_m^* = \frac{Y^*}{n} \Rightarrow Y^* = n \cdot Y_m^* \dots \dots \dots (1)$$

- Pour un mélange de corps purs avant dissolution :

$$Y^* = \sum_{i=1}^k n_i \cdot Y_{m,i}^* \quad / Y_{m,i}^* : \text{la grandeur molaire du composé pur } i.$$

2-2- Grandeur molaire partielle

La grandeur molaire partielle \bar{Y}_i d'un corps i dans un mélange représente la contribution du corps i à la grandeur totale du mélange Y . Elle est définie par :

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} \dots \dots \dots (2)$$

La grandeur Y est reliée aux grandeurs molaires partielles de tous les constituants du mélange par le théorème d'Euler :

$$Y = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{Y}_i \dots \dots \dots (3)$$

Y : est une grandeur du mélange ou d'une solution.

Rq : Si Y est conservative la mise en solution ne s'accompagne pas de variation de Y .

$$Y = n_1 \cdot Y_{m,1}^* + n_2 \cdot Y_{m,2}^*$$

exp :

$$m_T = m_1 + m_2$$

$$m_T = n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2$$

$$n_T \cdot M_T = n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2$$

$$M_T = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2$$

En divisant la relation (3) par n_T on déduit la grandeur molaire Y_m du mélange.

$$Y_m = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{n_T} \cdot \bar{Y}_i = \sum_{i=1}^k x_i \cdot \bar{Y}_i \dots \dots \dots (4)$$

3- Fonctions de mélange ΔY

Une grandeur de mélange ΔY est la différence entre une grandeur extensive Y mesurée pour un mélange et celle correspondant à l'ensemble des constituants purs séparés.

$$\begin{aligned} \Delta Y &= Y - Y^* \\ &= \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{Y}_i - \sum_{i=1}^k n_i \cdot Y_{m,i}^* \\ \Delta Y &= \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\bar{Y}_i - Y_{m,i}^*) \dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

ΔY : fonction de mélange (variation de fonction de mélange).

En divisant la relation (5) par n_T on déduit la fonction molaire de mélange

$$\begin{aligned} \Delta Y_m &= \frac{\Delta Y}{\sum n_i} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \cdot (\bar{Y}_i - Y_{m,i}^*)}{\sum n_i} \\ \Delta Y_m &= \sum_{i=1}^k x_i \cdot (\bar{Y}_i - Y_{m,i}^*) \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

$$= \sum_{i=1}^k x_i \cdot \bar{Y}_i^{mél} \dots \dots \dots (7)$$

$\bar{Y}_i^{mél}$: grandeur de mélange molaire partielle

4- Grandeur molaire apparente d'un soluté

La grandeur molaire apparente d'un soluté, notée $\phi_{2,Y}$ ou Y_2^{app} (\bar{Y}_2^ϕ) et associée a la grandeur Y en considérant que la mise en solution a affecté les propriétés du soluté mais pas celles du solvant (solution diluées).

$$Y = n_1 \cdot \bar{Y}_1 + n_2 \cdot \bar{Y}_2 = n_1 \cdot Y_{m,1}^* + n_2 \cdot \phi_{2,Y}$$

Pour une solution infiniment diluée, on écrit donc simultanément $\bar{Y}_1 \rightarrow Y_{m,1}^*$ pour le solvant et $\phi_{2,Y} \rightarrow \bar{Y}_2^\infty = \bar{Y}_2$.

La notion de grandeur molaire apparente du soluté peut aussi être utilisée pour caractériser le comportement d'une solution non diluée, dans laquelle on a donc $\bar{Y}_1 \neq Y_{m,1}^*$ pour le solvant. Dans ce cas, l'application de la définition d'une grandeur molaire partielle donne, pour le soluté :

$$\bar{Y}_2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \phi_{2,Y} + n_2 \cdot \left(\frac{\partial \phi_{2,Y}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \dots \dots (8)$$

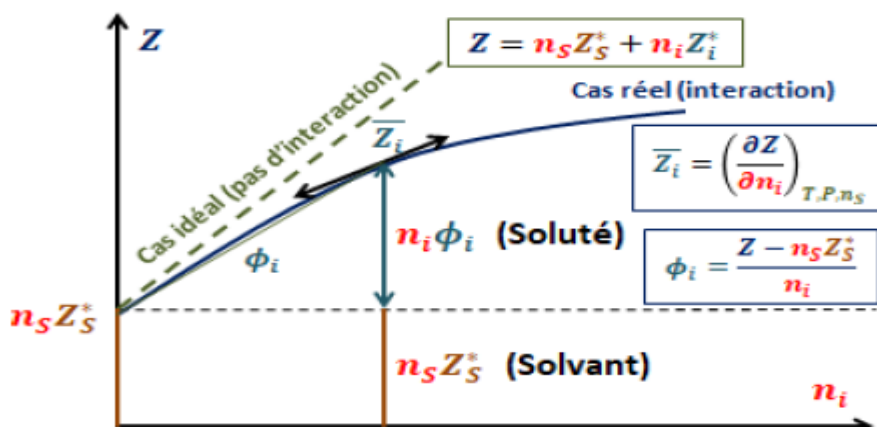
$$Y = n_1 \cdot \bar{Y}_1 + n_2 \cdot \bar{Y}_2 = n_1 \cdot Y_{m,1}^* + n_2 \cdot \phi_{2,Y}$$

$$n_1 \cdot \bar{Y}_1 = n_1 \cdot Y_{m,1}^* + n_2 \cdot \phi_{2,Y} - n_2 \cdot \bar{Y}_2$$

$$\bar{Y}_1 = Y_{m,1}^* + \frac{n_2}{n_1} \cdot \phi_{2,Y} - \frac{n_2}{n_1} \cdot \left(\phi_{2,Y} + n_2 \cdot \left(\frac{\partial \phi_{2,Y}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \right)$$

$$\bar{Y}_1 = Y_{m,1}^* - \frac{n_2^2}{n_1} \cdot \left(\frac{\partial \phi_{2,Y}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \dots \dots (9)$$

L'avantage de cette grandeur réside dans le caractère immédiat de son calcul à partir des données expérimentales et dans le fait qu'on utilise un seul paramètre pour caractériser le comportement d'une solution binaire au lieu de deux. L'équation (8) indique que la grandeur molaire apparente diffère de la grandeur molaire partielle, sauf à dilution infinie. La figure suivante, tracée avec une quantité de matière n_1 constante, illustre la relation existante entre les deux grandeurs.



5- Le potentiel chimique

En thermodynamique le potentiel chimique correspond à la variation d'énergie d'un système thermodynamique liés à la variation de la quantité de matière (n) de cette espèce dans ce système. Le potentiel chimique d'un constitution i peut être défini par chacune de ces relations :

$$\left| \text{Potentiel chimique : } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \right.$$

Le calcul à partir de G est le plus utilisé car la dérivée est effectuée à T et P constante.

$$\text{Enthalpie libre molaire partielle : } \mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

6- Relation de Gibbs- Duhem

- ✓ Selon le théorème d'Euler , on peut écrire pour l'enthalpie libre d'un mélange binaire à T et P constantes :

$$G = n_1 \cdot \bar{G}_1 + n_2 \cdot \bar{G}_2$$

Le potentiel chimique est lié à l'enthalpie libre par la relation :

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

Et donc

$$G = n_1 \cdot \mu_1 + n_2 \cdot \mu_2$$

La différentielle de l'enthalpie libre :

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial \mu_1} \right) \cdot d\mu_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right) \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial \mu_2} \right) \cdot d\mu_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right) \cdot dn_2 \\ &= n_1 \cdot d\mu_1 + \mu_1 \cdot dn_1 + n_2 \cdot d\mu_2 + \mu_2 \cdot dn_2 \end{aligned}$$

$$\text{On a : } dG = -SdT + VdP + (\mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2) \dots (10)$$

En comparant les deux relations :

$$SdT + VdP + (n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2) = 0 \dots (11)$$

C'est la relation de Gibbs-Duhem. Elle relie la variation des potentiels chimiques aux variations correspondantes de P et T. De nombreuses transformations ou réactions chimiques s'effectuent à T et P constantes. Dans ces conditions, les relations (10) et (11) donnent :

$$n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 = 0 \dots \dots \dots (12)$$

✓ Considérons la formule :

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_i = n_1 \cdot \mu_1 + n_2 \cdot \mu_2 + \dots \dots + n_{j-1} \cdot \mu_{j-1} + n_j \cdot \mu_j + \dots \dots + n_k \cdot \mu_k$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i \neq j} = n_1 \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i} + \dots \dots + n_{j-1} \cdot \left(\frac{\partial \mu_{j-1}}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i} + \mu_j + n_j \cdot \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i} + \dots \dots + n_k \cdot \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i}$$

Comme $\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_1} = \bar{G}_j = \mu_j$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i \neq j} = 0 \dots \dots \dots (13)$$

Ces équations (12,13) sont appelées équations de Gibbs- Duhem. Elles concernent les potentiels chimiques mais restent valable pour n'importe quelle fonction molaire partielle. Les expressions générales s'écrivent :

$$\sum_{i=1}^k n_i \cdot d\bar{Y}_i = 0 \dots \dots \dots (14)$$

$$\sum_{i=1}^k x_i \cdot d\bar{Y}_i = 0 \dots \dots \dots (15)$$

$$\sum_{i=1}^k n_i \cdot \left(\frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i \neq j} = 0 \dots \dots \dots (16)$$

$$\sum_{i=1}^k x_i \cdot \left(\frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i \neq j} = 0 \dots \dots \dots (17)$$

7- Détermination des grandeurs molaires partielles

✓ Par application de l'identité d'Euler

Pour un mélange binaire :

$$Y = n_1 \cdot \bar{Y}_1 + n_2 \cdot \bar{Y}_2$$

Si Y et \bar{Y}_1 sont connues pour un mélange de composition donnée :

$$\bar{Y}_2 = \frac{Y - \bar{Y}_1}{n_2}$$

✓ Par la méthode des tangentes

Dans le cas du système binaire on a :

$$Y_m = x_1 \cdot \bar{Y}_1 + x_2 \cdot \bar{Y}_2 = (1 - x_2) \cdot \bar{Y}_1 + x_2 \cdot \bar{Y}_2$$

La dérivée de Y_m par rapport à x_2 :

$$\frac{dY_m}{dx_2} = -\bar{Y}_1 + \bar{Y}_2 + \frac{d\bar{Y}_1}{dx_2} + \frac{d\bar{Y}_2}{dx_2}$$

Comme d'après la formule :

$$\sum_{i=1}^k x_i \cdot \left(\frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq j} = 0$$

On aboutit à :

$$\frac{dY_m}{dx_2} = -\bar{Y}_1 + \bar{Y}_2 \dots \dots (*)$$

Alors

$$\begin{aligned} Y_m &= x_1 \cdot \bar{Y}_1 + x_2 \cdot \bar{Y}_2 = (1 - x_2) \cdot \bar{Y}_1 + x_2 \cdot \bar{Y}_2 \\ &= x_2(-\bar{Y}_1 + \bar{Y}_2) + \bar{Y}_1 \dots \dots \dots (**)$$

En combinant l'équation (*) et (**) on obtient :

$$\bar{Y}_1 = Y_m - x_2 \cdot \frac{dY_m}{dx_2}$$

$$\text{Or } x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow dx_1 = -dx_2$$

Donc

$$\bar{Y}_1 = Y_m + x_2 \cdot \frac{dY_m}{dx_1} \dots \dots (18)$$

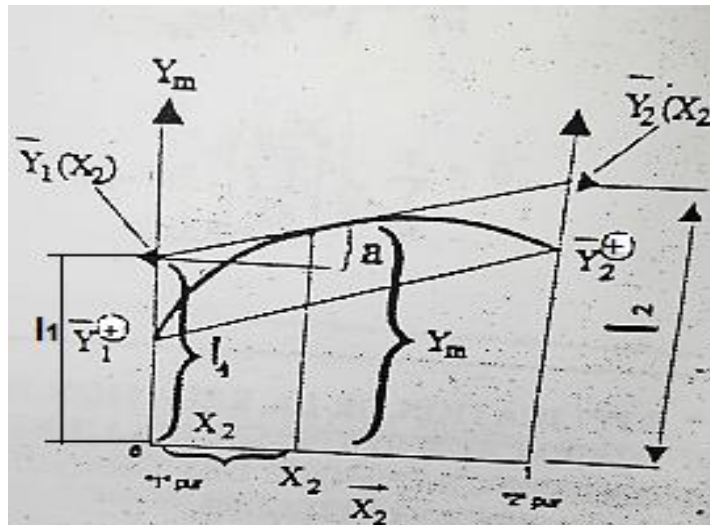
Et de la même manière, en dérivant par rapport à x_1 on obtient :

$$\bar{Y}_2 = Y_m + x_1 \cdot \frac{dY_m}{dx_2} \dots \dots \dots (19)$$

Ces deux formules nous permettent de déterminer les grandeurs molaires partielles à partir des résultats expérimentaux.

Représentation graphique

A l'aide des résultats expérimentaux, on trace la fonction $Y_m = f(x_2)$



On trace la verticale passant par la composition x_2 , cette dernière coupe la courbe $Y_m = f(x_2)$ en un point bien déterminé. Puis à partir de ce point, on trace la tangente à la courbe $Y_m = f(x_2)$ qui coupe les axes des ordonnées.

$$\frac{dY_m}{dx_2} = \frac{a}{x_2} = \frac{dY_m}{-dx_1}$$

$$\Rightarrow a = -x_2 \cdot \frac{dY_m}{dx_1}$$

$$l_1 = Y_m - a = Y_m + x_2 \cdot \frac{dY_m}{dx_1}$$

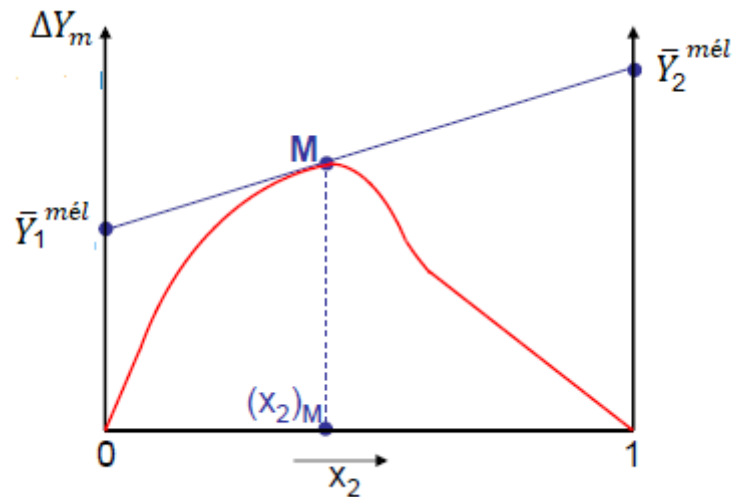
Donc l_1 , ordonnée par rapport à l'origine représente la grandeur molaire partielle $\bar{Y}_1(x_2)$. Et de la même manière l_2 représente la grandeur molaire partielle $\bar{Y}_2(x_2)$. Ainsi pour une composition donnée, on peut lire graphiquement la valeur des grandeurs molaires partielles respectives.

✓ Par la méthode des intersections sur la grandeur de mélange

On peut déterminer les grandeurs molaires partielles à partir de la grandeur de mélange. On trace la courbe d'évolution du volume molaire de mélange en fonction de la composition (x_2).

L'intersection de la tangente en M avec les axes donne :

$$\begin{cases} \bar{Y}_1^{mél} = \bar{Y}_1 - Y_{m,1}^* \\ \bar{Y}_2^{mél} = \bar{Y}_2 - Y_{m,2}^* \end{cases}$$

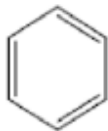
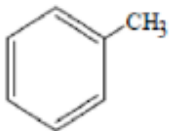


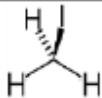
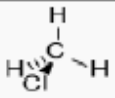


8-Solution idéale

Considérons un mélange binaire de deux composés notés A et B. 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.

Tableau 1. Quelques exemples de solutions idéales

Composé 1		Composé 2	
	Benzène (C ₆ H ₆)	Toluène (C ₆ H ₅ CH ₃)	
	Hexane (C ₆ H ₁₄)	Heptane (C ₇ H ₁₆)	
	Iodure de méthyle (CH ₃ I)	Chlorure de méthyle (CH ₃ Cl)	

- La notion de comportement parfait ou d'idéalité ne signifie pas la même chose quand elle est appliquée à un gaz que quand elle est appliquée à une solution. Dans un gaz parfait il n'y a pas d'interaction entre les molécules dans une solution et idéale elle existe mais la moyenne des interactions A-B dans le mélange correspond à la moyenne des interactions

A-A et B-B dans le mélange. On définit le paramètre d'interaction entre 2 molécules A et B par :

$$\lambda = cet \left[E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \right]$$

On distingue :

1- $\lambda = 0$

Ce cas correspond au mélange parfait de gaz parfaits où $E_{AB} = E_{AA} = E_{BB} = 0$ et aux solutions idéales où $E_{AB} = E_{AA} = E_{BB} \neq 0$ donc $E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$.

2- $\lambda \neq 0$

Ce cas correspond au mélange réel.

8-1- Loi de Raoult

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:

$$P_j = x_j^{liq} P_j^* (T) = x_j^g \cdot P_T$$

P_j^* : Pression de vapeur saturante du constituant j

P_j = Pression partielle du constituant j dans la phase gazeuse

x_j^{liq} : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide

$$= x_j^g \cdot P_T$$

✓ Exemple de la présentation graphique de la loi de Raoult

Prenons le mélange toluène (1)- benzène (2) à 20°C.

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

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

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

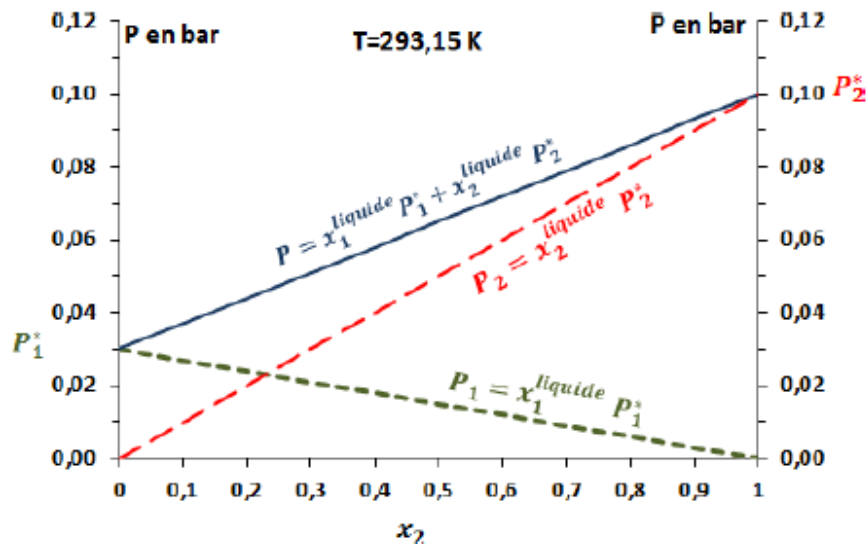


Figure 1. Présentation graphique de la loi de Raoult pour le mélange idéal toluène (1)- benzène (2) à T=293,15 K

8-2-Loi de Henry pour le soluté en solutions diluées

Dans le cas d'une solution réelle où le soluté est présent à faible concentration, Henry a trouvé expérimentalement que la pression de vapeur du soluté soit proportionnelle à sa fraction molaire :

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

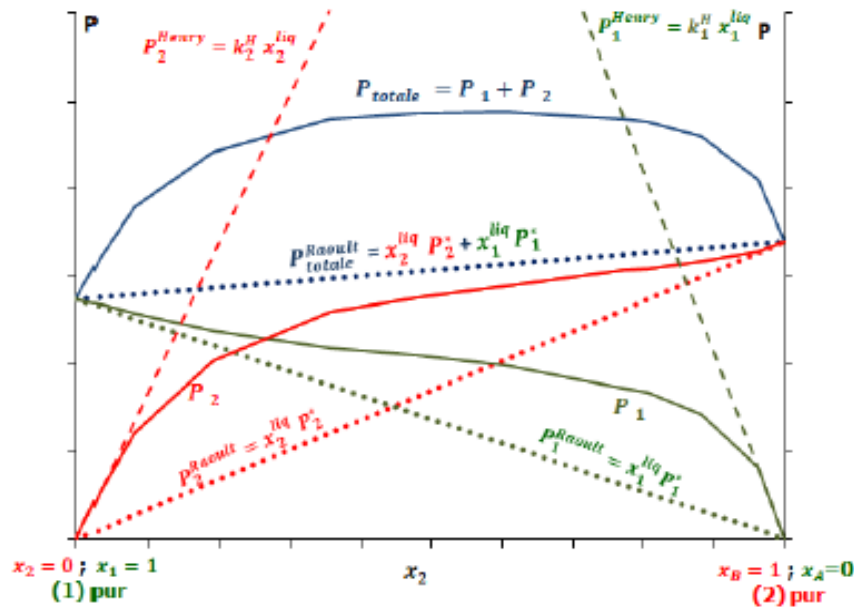
k_i^H : constante de Henry.

Pour un mélange binaire (1)-(2), les constantes k_1^H et k_2^H ont la dimension d'une pression, elles sont en fonction de la température et sont obtenues par extrapolation de la tangente à la courbe expérimentale quand $x_2 \rightarrow 0$ pour le constituant (2) et $x_1 \rightarrow 0$ et pour le constituant (1) (c'est à dire à dilution infinie).

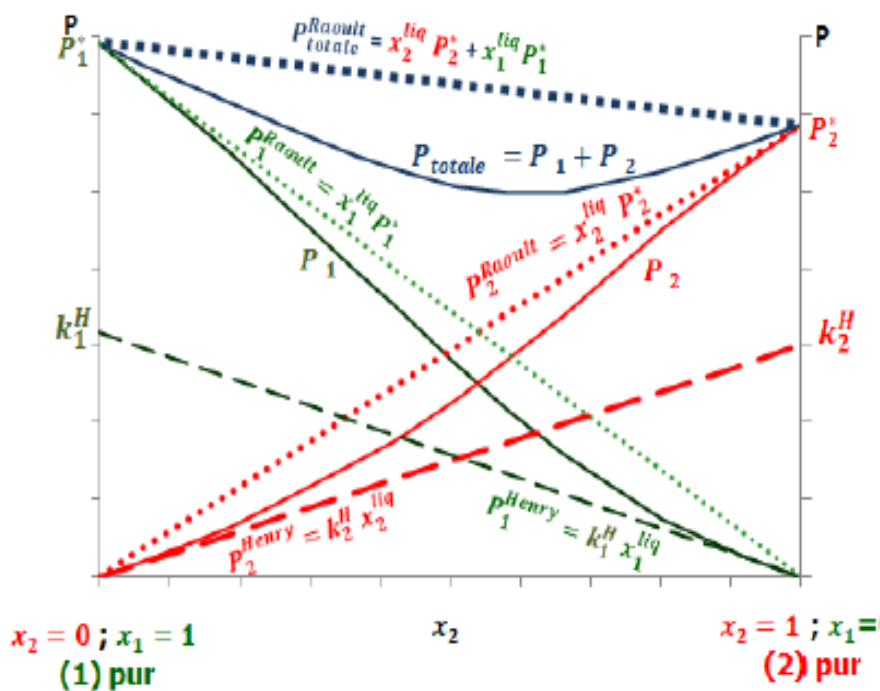
- Quand le soluté obéit à la loi de Henry et le solvant à la loi de Raoult on dit qu'il constitue une solution idéalement diluée.

On distingue deux types de solution non idéale :

- Celles pour lesquelles $p > p^R$: on parle alors de déviation positive par rapport à la loi de Raoult.



- Celles pour lesquelles $p < p^R$: on parle alors de déviation négative par rapport à la loi de Raoult.



9-Expressions du potentiel chimique

- ✓ Potentiel chimique d'un gaz parfait pur

$$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

où P° est la pression standard, égale à 1 bar.

- ✓ Potentiel chimique d'un constituant de mélange gazeux

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, le potentiel chimique du constituant i s'écrit :

$$\mu_i^{\text{id}}(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$$

Où P_i est la pression partielle du gaz i ; comme $P_i = x_i \cdot P$

$$\begin{aligned}\mu_i^{\text{id}}(T, P) &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{x_i \cdot P}{P^\circ} \\ &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln(x_i)\end{aligned}$$

$$\mu_i^{\text{id}}(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$$

- ✓ Potentiel chimique d'un liquide pur ou d'un solide pur

Par analogie avec le gaz parfait, on définit le potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée par :

$$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln(a(T, P)), \text{ où } a(T, P) \text{ est l'activité du corps pur.}$$

Nous admettrons que pour un solide ou un liquide pur, l'activité est pratiquement égale à 1. Soit,

$$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T).$$

- ✓ Potentiel chimique d'un mélange idéal

En phase condensée, le potentiel chimique d'un constituant i du mélange idéal s'écrit :

$$\mu_i^{\text{id}}(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i). \text{ Comme } \mu_i^*(T, P) \cong \mu_i^\circ(T),$$

le potentiel chimique du constituant i s'écrit finalement :

$$\mu_i^{\text{id}}(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i).$$