

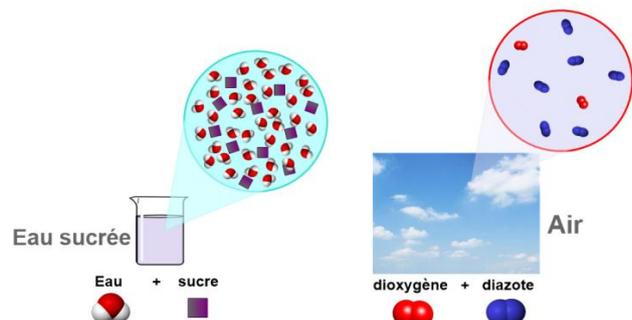
Chapitre 3 : Thermodynamique des mélanges

- Un mélange de gaz donne toujours une phase.
Un mélange de liquide peut donner une phase (miscible) ou plusieurs (non miscible).
- Un système constitué d'une phase est monophasé, de plusieurs il est polyphasé.
- Une solution est diluée lorsque les solutés sont en **très faibles concentrations**.
Lorsque la concentration tend vers zéro, la solution est **infiniment diluée**.
- Une solution est dite **solution idéale** si les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques.
Autrement dit, les molécules des différentes espèces s'attirent ou se repoussent entre elles de la même façon que les molécules de chaque espèce à l'état pur s'attirent ou se repoussent entre elles. Les solutions idéales peuvent être définies pour n'importe quelle phase (gaz, liquide ou solide).
- Une solution idéale est formellement définie par la **loi de Lewis et Randall**.
- Les grandeurs extensives d'une solution idéale ou réelle sont calculées à partir des grandeurs extensives des constituants pris à l'état pur et de **grandeurs de mélange** qui traduisent la création d'entropie lors d'une opération de mélange.
- Un **mélange idéal** est un mélange dans lequel les interactions entre les molécules des constituants sont de même intensité. Un mélange de gaz parfaits est un mélange idéal.

2. Comportement d'un constituant dans un mélange

- Un **mélange** est une association de deux ou plusieurs substances solides, liquides ou gazeuses qui n'interagissent pas chimiquement (Voir ci-haut).

- Le résultat de l'opération est une préparation aussi appelée **mélange**.



- Les **substances mélangées** sont étroitement juxtaposées dans un même espace, chacune gardant ses propriétés physiques et chimiques.
- Les **éléments mélangés** peuvent être séparés de nouveau par l'action d'un procédé physique.
- Un **mélange** est différent d'un corps pur qui ne comporte qu'une seule substance.

On distingue deux grands types de mélanges :

Mélange hétérogène

- = mélange dont on peut distinguer au moins deux constituants à l'œil nu.
- Un mélange est hétérogène s'il comporte au moins deux phases.
- On peut donc toujours distinguer au moins deux constituants d'un mélange hétérogène

Exemples //

- De l'eau et de l'huile.
- De l'eau et du sable.
- De l'eau et de la terre.
- De l'huile et du sel.
- Des bulles de dioxyde de carbone dans de l'eau.



Eau + huile



Eau + terre



Boissons gazeuses

Mélange homogène

- = mélange dont on ne peut pas distinguer les constituants à l'œil nu.
- Un mélange est homogène s'il n'est constitué que d'une seule phase.
- On ne peut donc y distinguer qu'un seul constituant qui peut être un liquide, un solide ou un gaz.

Exemples //

- L'air est un mélange de dioxygène, de diazote, de vapeur d'eau et d'autres gaz à l'état de trace.
- L'eau minérale est un mélange d'eau et de minéraux dissous.
- Une eau pétillante est un mélange d'eau et de dioxyde de carbone dissous.
- Le jus de citron est un mélange d'eau, d'acide citrique, de vitamine C et d'autres espèces chimiques.



lait



sirop



thé

- Un solide est **insoluble** dans un liquide s'il forme un mélange hétérogène.
- Un solide est **soluble** dans un liquide s'il forme un mélange homogène.
- Lorsqu'on dissout un solide dans un liquide, on effectue une dissolution. Le mélange obtenu est appelé une solution.
- La limite de solubilité d'un solide est la masse maximale qui peut être dissoute dans 1L d'eau. Si on dépasse cette limite, la solution est dite saturée et le solide ne se dissout plus.

3. Solutions

3.1. Solutions idéales

Une solution est dite **solution idéale** si les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques. Autrement dit, les molécules des différentes espèces s'attirent ou se repoussent entre elles de la même façon que les molécules de chaque espèce à l'état pur s'attirent ou se repoussent entre elles.

Les solutions idéales peuvent être définies pour n'importe quelle phase (gaz, liquide ou solide). Une solution idéale est formellement définie en thermodynamique par la **loi de Lewis et Randall** (Voir ci-haut).

Les grandeurs extensives (Voir chapitre 1) d'une solution idéale ou réelle sont calculées à partir des grandeurs extensives des corps la constituant pris à l'état pur et de grandeurs de mélange qui traduisent la création d'entropie lors d'une opération de mélange.

3.2. Solution réelle .

On parle de **solutions réelles** pour les solutions qui ne sont pas idéales.

Quand on mélange deux entités pures, A et B, on détruit tout ou partie des interactions originales présentes dans A pur et B pur pour former de nouvelles interactions.

Si l'énergie libérée par la destruction des interactions initiales est compensée exactement par l'énergie consommée par la création des nouvelles interactions (bilan énergétique nul) alors, **le mélange est idéal**. Cela se traduit par une équivalence entre l'activité et la fraction molaire (ou la concentration molaire, c'est selon l'état de référence choisi, à savoir constituant pur ou solution molaire), c'est à dire un coefficient d'activité toujours = 1.

Ce type de mélange idéal n'existe pas, ou alors c'est que rien ne se mélange !

Dans un **mélange réel**, les coefficients d'activité $\neq 1$ et de l'énergie est libérée ou consommées quand le mélange est réalisée (par exemple : Eau + DMSO : fort échauffement.

Hexane + Acétate d'éthyle : refroidissement !

On trouve néanmoins des situations où un mélange se comporte de façon idéale :

Les mélanges où l'un des deux constituants est très minoritaire, type solution diluée par exemple.

En effet dans ces cas là, la quantité de nouvelles interactions produites par le mélange est négligeable devant le nombre d'interactions initiales quasiment inchangées du constituant majoritaire.

Le coefficient d'activité tend vers 1 quand la composition tend vers celle d'un constituant pur.

4. Variables de composition des mélanges

4.1. Introduction

Imaginons que l'on mélange n_1 moles d'un constituant A_1 et n_2 moles d'un constituant A_2 de façon à obtenir un système homogène. On s'intéresse ici aux grandeurs extensives caractérisant ce système.

Commençons par le cas le plus simple de la masse. La masse se conserve au cours du mélange. On peut donc considérer la masse du système comme la somme des masses des deux constituants purs, tels qu'ils étaient avant le mélange :

$$m = m_1 + m_2$$

Si M_1 et M_2 désignent les deux masses molaires des constituants, la masse m du système peut s'écrire :

$$m = n_1 M_1 + n_2 M_2$$

La situation se complique pour la plupart des autres grandeurs extensives caractérisant le système. Prenons l'exemple du volume :

- Imaginons une fiole contenant 152.95 g d'éthanol soit $n_1 = 3.325$ mol d'alcool de volume molaire $V_{1m} = 58.3016$ mL/mol.

Le volume d'alcool dans la fiole est $V_1 = n_1 V_{1m} = 193.85$ mL.

- Imaginons une seconde fiole contenant 120.15 g d'eau soit : $n_2 = 6.675$ mol d'eau de volume molaire $V_{2m} = 18.0524$ mL/mol.

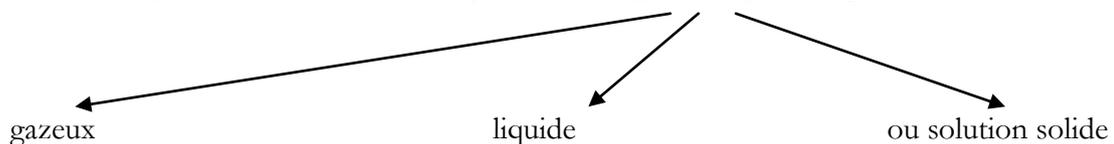
Le volume d'eau dans la fiole est : $V_2 = n_2 V_{2m} = 120.50$ mL.

- La somme des deux volumes est : $V_1 + V_2 = 314.35$ mL.
- Mélangeons dans une grande fiole graduée les deux liquides :

Le volume du mélange vaut : $V_{\text{réel}} = 305.98$ mL $\neq V_1 + V_2 = 314.35$ mL.

Le mélange est entrainé une diminution de volume d'environ 2.7 %.

On considère le système d'étude constitué par un mélange homogène de plusieurs constituants :



Sa composition est définie par exemple par : le nombre de mole n_j de chaque constituant j .

Dans le cas général, les fonctions thermodynamiques $Z(U, H, S, G, F)$ peuvent être exprimées en fonction de T, V, P et de n_j .

$$Z = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j) \quad \text{si } Z = H, S, G$$

$$Z = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_j) \quad \text{si } Z = U, S, F$$

Considérons une fonction d'état extensive d'un système Z , constitué d'un mélange homogène des constituants $1, \dots, j$, en quantités n_1, \dots, n_j . La fonction d'état Z dépend aussi de la température T et la pression P . On a donc :

$$Z = Z(T, P, n_1, \dots, n_j) \quad (4.1)$$

A température, pression et quantité de matière variables, les grandeurs extensives obéissent à la relation suivante :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j$$

Ou bien

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j \quad (4.2)$$

j : Nombre de constituant dans le système (mélange)

Le dernier terme $\sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$ définit la variation de la fonction d'état en fonction de la composition.

4.2. Grandeurs molaires partielles

4.2.1. Définition et calcul des grandeurs molaires partielles

La grandeur molaire partielle \bar{Z}_j relative au constituant j et associé à la propriété extensive Z , est la dérivée partielle de Z par rapport au nombre de moles n_j à température, pression et composition constantes :

$$\bar{Z}_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (4.3)$$

\bar{Z}_j , correspondant à une mole de j dans le mélange.

L'équation (4.2) devient alors :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} dP + \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (4.4)$$

A température et pression constantes, une grandeur d'état extensive Z est la somme des grandeurs molaires partielles pondérées par la quantité de matière. La relation précédente donne:

$$dZ = \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} dn_j = \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (4.5)$$

Or, à température et pression constantes, les grandeurs extensives Z (fonctions d'état, volume,...) obéissent à la relation d'Euler suivante :

$$Z(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_j) = \lambda Z(n_1, n_2, \dots, n_j)$$

Théorème d'Euler : En dérivant les deux membres l'équation (4.5) par rapport à λ , on obtient, d'après le théorème d'Euler, l'expression de la grandeur d'état extensive totale Z en fonction des grandeurs molaires partielles.

$$\frac{dZ}{d\lambda} = \frac{\partial(\lambda Z)}{\partial \lambda} = Z = \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial(\lambda n_j)} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \frac{\partial(\lambda n_j)}{\partial \lambda} = \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial(\lambda n_j)} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} n_j$$

Cette propriété d'Euler est valable quelle que soit la valeur de $\lambda \neq 0$.

Ainsi, pour $\lambda = 1$, on obtient :

$$Z = \sum_j n_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} = n_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_{i \neq 1}} + \dots + n_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (4.6)$$

Soit encore

$$Z = \sum_j n_j \bar{Z}_j = n_1 \bar{Z}_1 + \dots + n_j \bar{Z}_j \quad (4.7)$$

Donc, à température et pression constantes, une grandeur d'état extensive est la somme des grandeurs molaires partielles pondérées par la quantité de matière.

Les relations (4.6) ou (4.7) appellent deux remarques :

a) Les grandeurs molaires partielles \bar{Z}_j sont différentes des propriétés molaires du corps pur Z_j^* :

$$\bar{Z}_j \neq Z_j^* \Rightarrow Z_{T,P} \neq \sum_j n_j Z_j^* \quad (4.8)$$

Il est important de faire la différence entre la grandeur molaire Z_j^* du corps j purs et la grandeur molaire partielle \bar{Z}_j du corps j dans le mélange.

Z_j^* est la grandeur molaire du constituant j pur (j seul).

\bar{Z}_j est la grandeur molaire partielle du constituant j dans le mélange.

b) Les grandeurs molaires des corps purs Z_j^* ne dépendent que de la température et de la pression, mais les grandeurs molaires partielles \bar{Z}_j dépendent aussi de la composition :

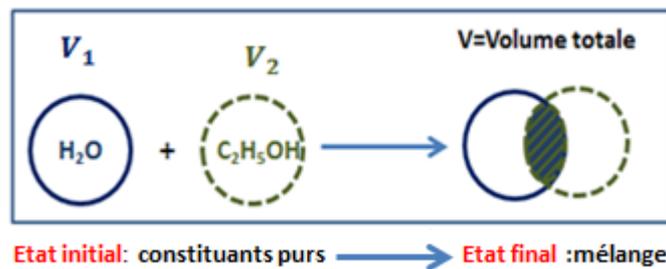
$$Z_j^* = Z_j^*(T, P) \quad \text{et} \quad \bar{Z}_j = \bar{Z}_j(T, P, n_1, \dots, n_j, \dots) \quad (4.9)$$

c) La grandeur extensive Z peut-être le volume V , l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'entropie S , l'enthalpie de Gibbs G .

Exemple : Applications aux volumes: $Z = V$ et $\bar{Z}_j = \bar{V}_j$

On détermine le volume V d'une solution obtenue en mélangeant V_1 d'eau (1) et V_2 d'éthanol (2) à 25 °C.

Dans ce cas, on peut avoir une contraction du volume total V du mélange: le volume V sera inférieur à la somme des volumes des liquides purs. Cette contraction provient des interactions entre les molécules via les liaisons hydrogènes (voir modèle ci-dessous):



$$V \neq V_1 + V_2 = n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$$

Avec, $V_1 = n_1 V_1^*$: Volume molaire de l'eau pure et $V_2 = n_2 V_2^*$: Volume molaire de l'éthanol pur.

Dans cet exemple, l'additivité n'est pas vérifiée.

La loi d'additivité n'est possible que si l'on affecte à chaque constituant j le volume molaire partiel \bar{V}_j (de j dans le mélange) par définition par :

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

Avec

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

4.3. Relation de Gibbs-Duhem

Revenons à l'expression d'une grandeur extensive quelconque Z dans un système fermé évoluant à température et pression constantes :

$$Z = \sum_j n_j \bar{Z}_j$$

D'où

$$dZ = \sum_j n_j d\bar{Z}_j + \sum_j \bar{Z}_j dn_j$$

Cette différentielle est aussi par définition

$$dZ = \sum_j \bar{Z}_j dn_j$$

En comparant avec les deux expressions précédentes:

$$\sum_j n_j d\bar{Z}_j + \sum_j \bar{Z}_j dn_j = \sum_j \bar{Z}_j dn_j$$

Nous obtenons donc la **relation de Gibbs-Duhem** :

$$\sum_j n_j d\bar{Z}_j = 0 \quad (4.10)$$

On obtient une relation semblable en termes de fractions molaires en divisant par le nombre total de moles :

$$\sum_j x_j d\bar{Z}_j = 0 \quad (4.11)$$

La relation de Gibbs-Duhem est particulièrement utile dans le cas du mélange binaire de deux composés 1 et 2. La variation de l'une des grandeurs molaires partielles est alors directement liée à l'évolution de la seconde. Soit par exemple une augmentation du volume molaire partiel $d\bar{V}_1$. Elle s'accompagne d'une diminution du volume molaire partiel $d\bar{V}_2$ de la quantité :

$$d\bar{V}_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\bar{V}_1$$

$$\int_{V_2^*}^{\bar{V}_2} d\bar{V}_2 = -\int \frac{n_1}{n_2} d\bar{V}_1 = -\int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d\bar{V}_1$$

4.4. Grandeur molaire apparente

Dans une solution, la contribution de solvant à une grandeur d'état correspond par convention à ses propriétés à l'état pur. Les contributions spécifiques des solutés prennent en compte la totalité des grandeurs de mélange.

Ce qui signifie que la grandeur molaire partielle du solvant \bar{Z}_S tend vers : Z_S^* ($\bar{Z}_S \rightarrow Z_S^*$) et la grandeur molaire partielle du soluté \bar{Z}_i tend vers la grandeur molaire apparente du soluté i ϕ_i : ($\bar{Z}_i \rightarrow \phi_i$)

Ces remarques conduisent à l'expression suivante d'une grandeur d'état extensive :

$$Z = n_S Z_S^* + \sum_i n_i \phi_i \quad (4.12)$$

Les grandeurs molaires ϕ_i associées aux solutés sont des grandeurs molaires apparentes. Les grandeurs molaires apparentes sont très sensibles à toute variation de composition. Leur évaluation permet une détermination précise des grandeurs molaires partielles.

4.5. Relation entre grandeur molaire apparente et grandeur molaire partielle

Considérons une solution binaire ne contenant qu'un seul soluté :

$$Z = n_S Z_S^* + n_i \phi_i$$

La dérivation de Z par rapport au nombre de moles de soluté permet d'accéder à l'expression de la grandeur molaire partielle du soluté :

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_S} = \phi_i + n_i \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_S} \quad (4.13)$$

4.6. Grandeur de mélange (ΔZ)

Soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement n_1 et n_2 .

On a: $Z^* = n_1 Z_1^* + n_2 Z_2^*$ si l'additivité est vérifiée (cas idéal), mais en réalité, on observe:

$$Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2$$

Avec,

Z^* : la grandeur du mélange si l'additivité s'applique ;

Z : la grandeur réelle du mélange.

Définition : la grandeur de mélange est la différence entre la grandeur réelle du mélange et sa valeur, si l'additivité s'appliquait, d'où :

$$\begin{aligned}\Delta Z &= Z - Z^* = (n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2) - (n_1 Z_1^* + n_2 Z_2^*) = n_1 (\bar{Z}_1 - Z_1^*) + n_2 (\bar{Z}_2 - Z_2^*) \\ &= n_1 \Delta \bar{Z}_1 + n_2 \Delta \bar{Z}_2\end{aligned}$$

Avec,

ΔZ : définit la grandeur de mélange.

$\Delta \bar{Z}_1 = \bar{Z}_1 - Z_1^*$: la grandeur de constituant (1) pur

$\Delta \bar{Z}_2 = \bar{Z}_2 - Z_2^*$: la grandeur de constituant (2) pur

4.7. Grandeur molaire de mélange (Z_M)

Soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement n_1 et n_2 .

Définition: une grandeur molaire de mélange, notée Z_M , correspond à une mole du mélange: $n_1 + n_2 = 1 \text{ mole}$

On sait que : $Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2$

Donc, $Z \rightarrow (n_1 + n_2)$ moles de mélange

Par définition : $Z_M \rightarrow 1$ mole de mélange

En conséquence,

$$Z_M = \frac{Z}{n_1 + n_2}$$

Z_M peut donc être exprimée en fonction de \bar{Z}_1 et \bar{Z}_2 :

$$Z_M = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \bar{Z}_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \bar{Z}_2 = x_1 \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2$$

Avec, x_j est la fraction molaire du constituant j .

4.8. Calcul des grandeurs molaires partielles \bar{Z}_j à partir de la grandeur molaire du mélange Z_M

On sait que: $Z = (n_1 + n_2) Z_M$

On a donc,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{n_1} = Z_M + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial Z_M}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

Or,

$$\bar{Z}_2 = \left(\frac{\partial Z_M}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left(\frac{\partial Z_M}{\partial x_1} \right)_{n_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

Comme :
$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left(\frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \right)_{n_1} = \frac{-n_1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{-x_1}{(n_1 + n_2)}$$

$$\bar{Z}_2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{n_1} = Z_M + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial Z_M}{\partial x_1} \right)_{n_1} \frac{-x_1}{(n_1 + n_2)}$$

Alors

$$\bar{Z}_2 = Z_M - x_1 \left(\frac{\partial Z_M}{\partial x_1} \right)_{n_1}$$

De même, on a :

$$\bar{Z}_2 = Z_M - x_1 \frac{\partial Z_M}{\partial x_1} = Z_M + x_1 \frac{\partial Z_M}{\partial x_2}$$

$$\bar{Z}_1 = Z_M - x_2 \frac{\partial Z_M}{\partial x_2} = Z_M + x_2 \frac{\partial Z_M}{\partial x_1}$$

