

## **CHAPITRE 2 : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS**

### **II 1. Rappels de quelques propriétés**

Une solution de deux liquides miscibles en toutes proportions à la température T est dite idéale :

- 1- si sa vapeur peut-être considérée comme un mélange de gaz parfaits. À l'équilibre, l'énergie libre par mole de mélange (ou encore le potentiel chimique de chaque constituant) doit être la même dans les deux phases.
- 2- si la pression de vapeur totale de la solution varie linéairement de la valeur  $p_A^\circ$  relative au composé A pur, et  $P_B^\circ$  relative au composé B pur En fonction des fractions molaires dans la solution liquide. Il est bien entendu que certaines solutions ne sont idéales que si elles sont diluées, c'est-à-dire dans une zone limitée de concentration du soluté.

### **II 2. Molarité ou concentration molaire**

C'est le nombre de moles de soluté dissoutes par litre de solution :

$$C \text{ (mol/l)} = \frac{\text{le nombre de moles de soluté}}{1 \text{ litre de solution}}$$

#### **II 2.1. Molalité**

C'est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant, souvent, pour les solutions aqueuses diluées,

$$m \text{ (mol/kg)} = \frac{\text{le nombre de moles de soluté}}{1 \text{ Kg de solution}}$$

#### **II 2.2. Fraction molaire**

C'est le rapport du nombre de moles de soluté au nombre total de mole de solution (solvant + soluté):

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$n_1$ : nombre de moles de soluté

$n_2$ : nombre de moles de solvant.

### II 2.3. Normalité

C'est le nombre d'équivalents-grammes que contient un litre de solution aqueuse.

### II 2.4. Grandeurs molaire partielles

Considérant une grandeur extensive  $X$  pouvant être n'importe quelle grandeur de chacun des grandeurs extensive du system ; En prenant la dérivée par rapport à extensives nous obtenons : Nous avons :

$$\lambda X = X^* , n_i^* = \lambda n_i$$

$$\frac{d(\lambda X)}{d\lambda} = \frac{dX^*}{d\lambda} = \sum_i \left( \frac{\partial X^*}{\partial n_i^*} \right)_{P,T,n_i^*} \frac{\partial n_i^*}{d\lambda} = \sum_i \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_i} n_i \Rightarrow X = \sum_i n_i \bar{X}_i \text{ avec}$$

$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_i}$$

, Où la dérivée partielle par rapport au nombre de moles de l'espèce chimique à P et T constantes, s'appelle grandeur molaire partielles intensive de l'espèce chimique i dans le mélange qui dépend de la composition du système. En utilisant cette relation :

$X = \sum n_i \bar{X}_i$  on peut trouver d'autres relations :

$$U = \sum_i n_i \bar{U}_i \quad H = \sum_i n_i \bar{H}_i$$

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i \quad S = \sum_i n_i \bar{S}_i$$

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i \quad F = \sum_i n_i \bar{F}_i$$

$$C_V = \sum_i n_i \bar{C}_{V_i} \quad C_P = \sum_i n_i \bar{C}_{P_i}$$

$\bar{U}_i$  est l'énergie interne molaire et  $\bar{V}_i$  le volume molaire partiel de l'espèce chimique i dans le mélange ; Ces grandeurs sont obtenues par la relation suivante :

$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_i}$$

La connaissance des grandeurs molaires partielles des espèces chimiques d'un mélange permet la détermination des grandeurs thermodynamiques extensives de ce mélange

### II 3.Relation de Gibbs-Duhem

En prenant la différentielle de l'expression de G dans l'équation

$$\begin{aligned} \frac{d(\lambda X)}{d\lambda} = G(p, T, \dots, n_i, \dots) &= \frac{dG^*}{d\lambda} = \sum_i \left( \frac{\partial G^*}{\partial n_i^*} \right)_{p, T, n_j^*} \frac{dn_i^*}{d\lambda} \\ &= \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} n_i \Rightarrow G = \sum_i \mu_i n_i \end{aligned}$$

Nous avons :

$$dG = V dp - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

L'égalité de ces deux expressions de dG implique qu'une relation existe entre variations des grandeurs intensives d'un système lors d'une transformation infinitésimale :

$$-V dp + S dT + \sum n_i d\mu_i \text{ Relation de Gibbs-Duhem} \Rightarrow i = 0$$

Cette relation, appelée relation de Gibbs et Duhem, montre en particulier que les potentiels chimiques ne peuvent pas varier de façon indépendante dans un mélange.

#### V 3.1.Définition

Une solution liquide est dite idéale dans un domaine de composition si la fugacité de chaque constituant est proportionnelle à la composition, c'est-à-dire :

$$\frac{f_i^{(L, id)}(T, P, \underline{x})}{f_i^{(L, R_i)}(T, P)} = \frac{x_i}{x_i^{(R_i)}}$$

où  $R_i$  correspond à un état de référence, c'est-à-dire une composition de référence que l'on peut choisir indépendamment pour chaque constituant. Le plus souvent (et nous nous limiterons à ce cas dans un premier temps), on choisit comme état de référence pour le constituant du mélange, ce même constituant à l'état de liquide pur. On parle d'état de référence symétrique. On a alors :

$$f_i^{(L,d)}(T,P,x) = x_i f_i^{(L,pur)}(T,P) = x_i P_i^{(S)}(T)$$

Cette relation est très analogue à la relation qui donne la fugacité d'un constituant d'un gaz parfait :

$$f_i^{(V,gp)}(T,P,y) = y_i P$$

puisque P est la fugacité qu'aurait le corps pur i à l'état de gaz parfait dans les mêmes conditions de température et de pression.

## II 4. Les solutions idéales

### II 4.1. Équilibre liquide-vapeur d'une solution idéale

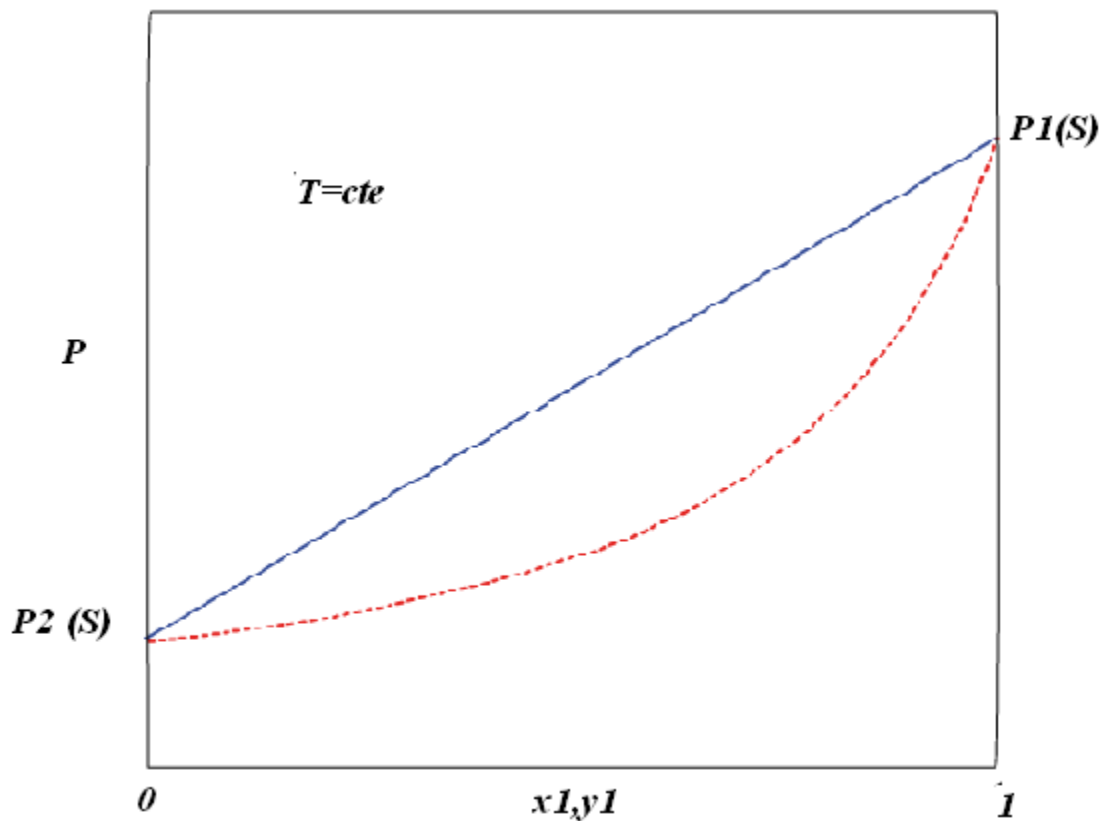
Considérons un mélange binaire, qui forme une solution idéale en phase liquide, et un gaz parfait en phase vapeur. On cherche à déterminer les courbes de bulle et de rosée isothermes de ce mélange. Il suffit pour cela d'écrire l'égalité des potentiels chimiques ou des fugacités des constituants du mélange entre les deux phases :

$$f_1^{(L,id)} = f_1^{(V,gp)} \Rightarrow x_1 P_1^o = y_1 P$$

$$f_2^{(L,id)} = f_2^{(V,gp)} \Rightarrow x_2 P_2^o = y_2 P$$

$$\Rightarrow x_1 P_1^o + x_2 P_2^o = P$$

Cette dernière équation exprime la pression d'équilibre en fonction de la composition du liquide : c'est par définition l'équation de la courbe de bulle. On voit que la relation est linéaire : la courbe de bulle isotherme d'une solution idéale est une droite.



### Diagramme d'équilibre isotherme d'un mélange idéal

L'équation de la courbe de rosée s'en déduit, il suffit d'éliminer les compositions en phase liquide entre les relations d'équilibre : Pression en fonction de fraction de vapeur.

$$P = \frac{1}{\frac{y_1}{P_1^{(s)}} + \frac{y_2}{P_2^{(s)}}}$$

C'est l'équation d'une branche d'hyperbole.

La plupart des mélanges réels s'écartent fortement du comportement idéal : leur courbe de bulle isotherme est loin d'être une droite. L'hypothèse de la solution idéale sert plutôt de base pour aller explorer les écarts à l'idéalité.

Remarque :

S'il est justifié de considérer un gaz sous pression modérée comme un gaz parfait, l'hypothèse de la solution idéale ne s'applique qu'à un nombre très restreint de mélanges liquides. Diagramme d'équilibre isotherme d'un mélange idéal .

## II 4.2.Fonctions d'état d'une solution idéale

Puisque nous savons exprimer la fugacité d'un constituant d'une solution idéale, on en déduit le potentiel chimique de chaque constituant :

$$\mu_i^{(L,id)}(T, P, \underline{x}) = \mu_i^{(std)}(T) + RT \ln \frac{x_i f_i^{(L,pur)}(T, P)}{P^{(std)}}$$

(en prenant pour état standard de chaque espèce, l'état de gaz parfait pur à la température considérée et sous la pression  $P^{(std)}$ ).

On calcule ensuite l'enthalpie libre molaire ,

$$g^{(L,id)} = \sum_{i=1}^c x_i \mu_i^{(L,id)},$$

dont on dérive le volume (par dérivation par rapport à la pression), et l'enthalpie (via la relation de Helmholtz).

On obtient très facilement :

$$\begin{aligned} g^{(L,id)}(T, P, \underline{x}) &= \sum_{i=1}^c x_i \left[ \mu_i^{(L,pur)}(T, P) + RT \sum_{i=1}^c \ln x_i \right] \\ v^{(L,id)}(T, P, \underline{x}) &= \sum_{i=1}^c x_i v_i^{(L,pur)}(T, P) \\ h^{(L,id)}(T, P, \underline{x}) &= \sum_{i=1}^c x_i h_i^{(L,pur)}(T, P) \\ s^{(L,id)}(T, P, \underline{x}) &= \sum_{i=1}^c x_i s_i^{(L,pur)}(T, P) - R \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \end{aligned}$$

On retrouve en fait, pour la solution idéale, les mêmes relations entre les propriétés des corps purs et celles du mélange que pour un gaz parfait.

En particulier, lorsqu'on mélange à pression constante des liquides purs pour obtenir une solution idéale, le mélange se fait sans variation de volume ni effet thermique. Cela ne signifie pas qu'une solution idéale est un gaz parfait (puisque c'est un liquide). On peut donner une interprétation de la très forte analogie qui existe entre solution idéale et gaz parfait de la façon suivante

dans un gaz parfait,

- les molécules n'interagissent pas à distance : les interactions entre deux molécules (i)-(i) et (i)-(j) sont donc identiques (et nulles)

-dans une solution idéale, les molécules interagissent à distance et par contact, mais les interactions entre les différents types de molécules du mélange sont identiques : les potentiels d'interaction entre deux molécules (i) et (i) et entre deux molécules (i) et (j) sont les mêmes, les volumes des molécules (i) et (j) sont similaires.

En fait, les mélanges liquides qui se rapprochent du comportement idéal sont ceux composés de molécules de structure et de tailles voisines, de telle sorte que les molécules ne se différencient que peu par leurs interactions. C'est ainsi que des mélanges d'hydrocarbures linéaires de longueurs de chaînes voisines (par exemple nheptane et n-octane) ont un comportement très proche de l'idéalité. Il en va de même des mélanges d'alcools comme l'éthanol et le propanol.

## II 5. Les écarts à l'idéalité

Pour rendre compte de la non-idéalité des mélanges liquides, on corrige l'expression de la fugacité d'un constituant d'un mélange par rapport au cas idéal (équation de proportionnalité des fugacités et des compositions), en introduisant un coefficient d'activité  $\gamma_i$  :

$$\frac{f_i^{(L, \text{id})}(T, P, \underline{x})}{f_i^{(L, R_i)}(T, P)} = \gamma_i \frac{x_i}{x_i^{(R_i)}}$$

### Remarque :

Par construction,  $\gamma_i$  vaut l'unité dans l'état de référence choisi pour le constituant i. Si on choisit comme référence pour chaque constituant son état de corps pur liquide, cette définition devient :

$$f_i^{(L)}(T, P, \underline{x}) = \gamma_i x_i f_i^{(L, \text{pur})}(T, P)$$

avec  $\gamma_i = 1$  pour  $x_i=1$ .

Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  dépend de la température, de la composition, et, -dans une moindre mesure- de la pression

En exprimant le potentiel chimique du constituant  $i$  à partir de la définition de la fugacité, il vient :

$$\begin{aligned}\mu_i^{(L)}(T, P, \underline{x}) &= \mu_i^{(\text{std})}(T) + RT \ln \frac{\gamma_i x_i f_i^{(L, \text{pur})}(T, P)}{P^{(\text{std})}} \\ &= \mu_i^{(L, \text{pur})}(T, P) + RT \ln (\gamma_i x_i) \\ &= \mu_i^{(L, \text{id})}(T, P, \underline{x}) + RT \ln (\gamma_i)\end{aligned}$$

$\mu_i^{(L, \text{id})}$  représentant le potentiel chimique qu'aurait le constituant  $i$  dans le même mélange, si ce mélange était idéal.

### Définition

Nous voyons apparaître dans l'expression du potentiel chimique d'un constituant du mélange non-idéal, le produit  $\gamma_i x_i$  que l'on appelle l'activité  $a_i$  du constituant  $i$  du mélange.

En calculant l'enthalpie libre molaire  $g = \sum x_i \mu_i$ , on voit qu'elle s'exprime comme la somme de l'enthalpie libre molaire de la solution supposée idéale, et d'une enthalpie libre d'excès, qui représente les écarts à l'idéalité :

$$g(T, P, \underline{x}) = \underbrace{\sum_{i=1}^c x_i \mu_i^{(L, \text{id})}(T, P, \underline{x})}_{g^{(L, \text{id})}(T, P, \underline{x})} + \underbrace{RT \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i}_{g^E(T, P, \underline{x})}$$

Définition L'enthalpie libre molaire d'excès du mélange est définie comme :

$$g^E(T, P, \underline{x}) = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i$$

Elle représente la différence entre l'enthalpie libre de la solution réelle et l'enthalpie libre de la même solution, supposée idéale. Connaissant l'enthalpie libre d'un mélange, on en déduit le potentiel chimique d'un constituant par dérivation :

$$\begin{aligned} \mu_i^{(L)}(T, P, \underline{x}) &= \left( \frac{\partial G^{(L)}}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \\ &= \left( \frac{\partial (N g^{(L)})}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \\ \mu_i^{(L, \text{id})}(T, P, \underline{x}) + RT \ln \gamma_i &= \left( \frac{\partial (N g^{(L, \text{id})})}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} + \left( \frac{\partial (N g^{(E)})}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \end{aligned}$$

En identifiant terme à terme les deux membres de cette équation, on trouve finalement :  
Fondamental

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial N^{(L)} g^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}$$

Cette relation montre que les coefficients d'activité des constituants du mélange sont tous obtenus par dérivation d'une seule fonction enthalpie libre d'excès :

ce ne sont donc pas des fonctions indépendantes les unes des autres. En utilisant l'arsenal habituel des relations entre fonctions thermodynamiques, on peut définir un volume d'excès et une enthalpie d'excès par : avec :

$$\begin{aligned} v^{(L)}(T, P, \underline{x}) &= \sum_{i=1}^c x_i v_i^{(L, \text{pur})}(T, P) + v^E(T, P, \underline{x}) \\ h^{(L)}(T, P, \underline{x}) &= \sum_{i=1}^c x_i h_i^{(L, \text{pur})}(T, P) + h^E(T, P, \underline{x}) \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} v^E &= \left( \frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_{T, \underline{x}} \\ h^E &= -T^2 \left( \frac{\partial (g^E/T)}{\partial T} \right)_{P, \underline{x}} \end{aligned}$$

Le volume d'excès représente la différence entre le volume du mélange et le volume de la solution supposée idéale, qui est en fait égal à la somme des volumes des corps purs séparés. Le volume d'excès est presque toujours négligeable devant le volume du mélange. Par souci de simplification, nous le négligerons donc par la suite, ce qui revient à supposer l'enthalpie libre d'excès indépendante de la pression. L'enthalpie d'excès est la différence entre l'enthalpie du mélange et l'enthalpie de la solution supposée idéale, qui est en fait égale à la somme des enthalpies des corps purs. Elle correspond en fait à la chaleur qui est absorbée lors de l'opération de mélange à pression constante, pour maintenir la température constante. Certaines opérations de mélange sont exothermiques, ce qui correspond à ( $h^E < 0$ ), d'autres endothermiques ( $h^E > 0$ ).

### **Fondamental :**

Toutes les propriétés thermodynamiques d'un mélange réel peuvent être déduites de la connaissance des propriétés des corps purs et de la fonction  $g^E$ .

## **II 6. Lois des solutions diluées**

Les solutions diluées obéissent à la loi de RAOULT qui s'applique au solvant et à la loi de HENRY qui s'applique au soluté. Les propriétés importantes des solutions diluées concernent la cryoscopie, l'ébulliométrie et l'osmomètre. Ces propriétés sont utilisées pour mesurer la masse molaire de divers solutés (molécules simples, dissociables et polymères).

### **II 6.1. Chaleur de formation d'une solution**

Supposons que l'on dissolve une mole de soluté dans  $n_1$  moles de solvant. On constate que la chaleur de dissolution d'une mole de soluté,

$\bar{Q}^{diss}$  dépend de la quantité  $n_1$  sauf pour de grandes valeurs de  $n_1$ , donc en solution très diluée. Cette valeur tend donc vers une valeur

$\bar{Q}^{diss}$  qui reste constante en solution suffisamment diluée :

$\bar{Q}^{diss}$  est appelé la chaleur limite de dissolution.

### **II 6.2. Solubilité d'un gaz dans un liquide**

La constante d'équilibre d'un constituant B présent dans deux phases en équilibre est telle que

$$K = \frac{a_{B(g)}}{a_{B(l)}} :$$

Pour une solution très diluée en B, l'activité, (l), peut être changée par la fraction molaire,  $x_B$ , et la phase gazeuse pouvant être considérée idéale,

$$K = P_B / x_B \text{ avec } a_{B(l)} = x_B$$

### II6.3. La loi de HENRY :

À température constante, la solubilité d'un gaz dans un liquide est directement proportionnelle à la pression de ce gaz en équilibre au-dessus de ce liquide.

### V 6.4. La loi de RAOULT

N'est valable que pour le solvant et la loi de HENRY n'est valable que pour le soluté.

