

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

$$\begin{aligned} \Delta Y_m &= \frac{\Delta Y}{\sum n_i} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \cdot (\bar{Y}_i - Y_{m,i}^*)}{\sum n_i} \\ \Delta Y_m &= \sum_{i=1}^k x_i \cdot (\bar{Y}_i - Y_{m,i}^*) \dots \dots \dots (6) \\ &= \sum_{i=1}^k x_i \cdot \bar{Y}_i^{mél} \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

$\bar{Y}_i^{mél}$: 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 à 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 :

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

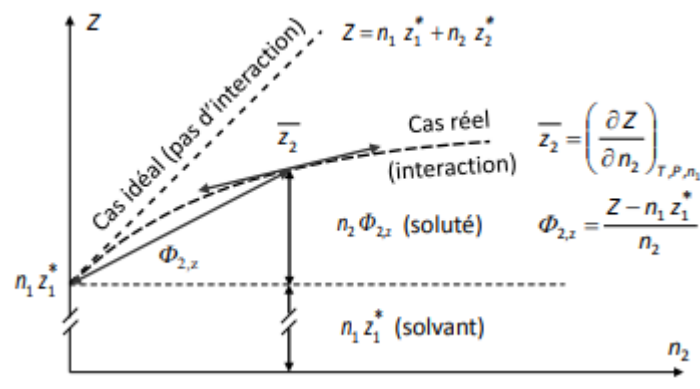
$$Y = n_1 \cdot \bar{Y}_1 + n_2 \cdot \bar{Y}_2 = n_1 \cdot Y_{m,1}^* + n_2 \cdot \phi_{2,Y}$$

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

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

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

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

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