

# Chapitre 3. Solutions réelles

## 1 . Définition d'une solution réelle ou non idéale

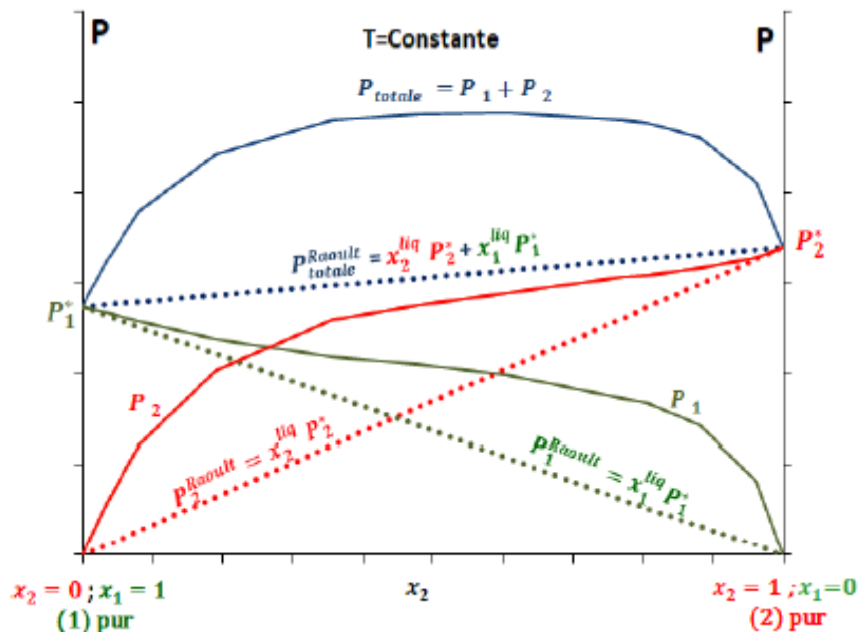
Il s'agit d'une solution homogène contenant des constituants sans réaction chimique. La solution réelle pour un binaire 1-2 est caractérisée par les propriétés suivantes :

- ✓ La fabrication du mélange s'accompagne d'un transfert thermique :  $\Delta_{mél}H \neq 0$ .
- ✓ Le mélange s'accompagne d'une variation de volume  $\Delta V_{mél} \neq 0$
- ✓ Les interactions entre molécules différentes 1-2 peuvent avoir des valeurs très éloignées des interactions entre molécules identiques 1-1 et 2-2 donc : 1-1  $\neq$  2-2  $\neq$  1-2.
- ✓ La pression de vapeur au-dessus de la solution est différente de la pression donnée par la relation de Raoult :

$$P_{totale} \neq x_1^{liq} P_1^* + x_2^{liq} P_2^* = P_{Raoult\ totale}$$

Presque tous les mélanges binaires (1)-(2) ont un comportement plus ou moins imparfait, en particulier lors de mélange de composés aux structures chimiques différentes, impliquant donc des interactions différenciées entre chaque constituant. Dans une transformation isotherme, nous distinguons deux types de solutions réelles selon leur comportement vis-à-vis la loi de Raoult :

- ✓ Si la pression  $P_{totale}$  est supérieure à celle prévue par la loi de Raoult : on parle alors de déviation positive par rapport à la loi de Raoult : Ce type d'écart est observé pour un mélange de deux constituants (1) et (2) tels que les interactions entre molécules (1) et (2) sont plus faibles que les interactions entre même constituants (interactions (1)-(1) et (2)-(2)) :

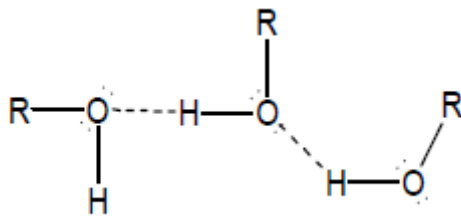


Par ailleurs, lors de ce mélange on constate expérimentalement que le volume total est (légèrement) supérieur à celui qui serait observé si le mélange était idéal. Le mélange est endothermique  $\Delta H > 0$  (il est nécessaire que le système reçoive de l'énergie sous forme de chaleur pour conduire à un mélange miscible, les molécules (1) et (2) étant moins attirées entre elles que les molécules (1) avec (1) et (2) avec (2))

**Exp :**

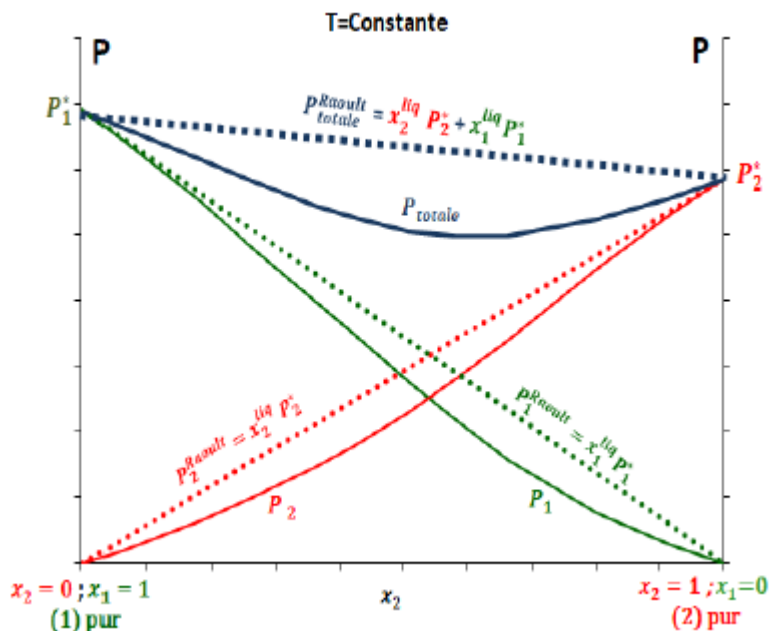
Éthanol pur : présence de liaisons hydrogène fortes entre les molécules.

Mélange éthanol-chloroforme : les molécules du chloroforme empêchent la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'éthanol.

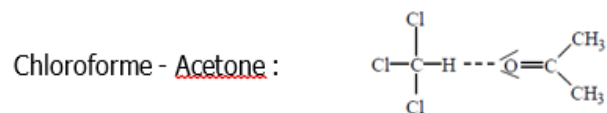


Si la pression  $P_{totale}$  est inférieure à celle prévue par la loi de Raoult: on parle alors de déviation négative par rapport à la loi de Raoult : Dans ce cas, les interactions entre molécules (1) et (2) sont plus favorables qu'entre molécules identiques ((1)-(1) et (2)-(2)) : L'ajout de molécules (2) au liquide (1) pur augmente les forces d'attraction auxquelles sont soumises les molécules (1) et elles deviennent moins volatiles : la pression totale de la vapeur en équilibre au-dessus de la solution liquide est inférieure à celle calculée par application de la loi de Raoult. Expérimentalement, on constate que le volume total est (légèrement) inférieur à celui qui serait observé si le mélange était idéal  $\Delta V_{mél} < 0$ . Le mélange est exothermique.

L'attraction peut être attribuée, soit à une réaction chimique (cas de HCl et H<sub>2</sub>O), soit à la formation de "liaisons hydrogène" (cas du chloroforme et de l'acétone)



Exp : Quand on mélange le chloroforme et l'acétone il y a formation de liaison hydrogène.



On remarque pour les mélanges voisins de chacun des corps purs :

- ✓ Lorsque  $x_2 \rightarrow 1$  (le constituant (2) presque pur) :  $P_2$  est peu différente de la pression donnée par la loi de Raoult :  $P_2 \approx P_2(\text{Raoult}) = x_2^{\text{liq}} P_2^*$
- ✓ Lorsque  $x_2 \rightarrow 0$  (le constituant (1) presque pure),  $P_1$  est peu différente de la pression donnée par la loi de Raoult :  $P_1 \approx P_1(\text{Raoult}) = x_1^{\text{liq}} P_1^*$

Lorsque l'un des deux composés est presque pur (il suit à peu près la loi de Raoult) l'autre composé est très dilué (sa fraction molaire est voisine de zéro), il suit la loi de de Henry.

$$P_2(\text{Henry}) = k_2^H x_2^{\text{liq}} \text{ et } P_1(\text{Henry}) = k_1^H x_1^{\text{liq}}$$