

6.1. Définition

Un mélange est une phase (gaz, liquide ou solide) qui contient plus d'une substance : **toutes les substances sont considérées de la même façon.**

Une solution est une phase (liquide ou solide) qui contient plus d'une substance : **l'une des substances, en quantité importantes devant toute les autres, est appelée solvant (1), les autres substances sont appelées solutés (2).**

6.2. Définition d'une solution idéale

Considérons 1 mélange binaire de 2 composés notés j_1 et j_2 . La théorie montre que l'existence d'un mélange idéal (parfait) exige deux conditions :

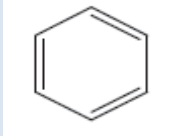
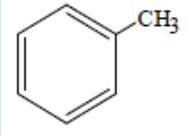
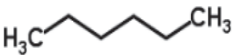

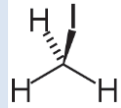
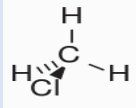
- ✚ Lorsque les deux molécules j_1 et j_2 sont de formule chimique voisine et il n'y a pas de variation de volume lors du mélange des 2 constituants :

$$V(\text{mélange idéal}) = n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$$

- ✚ Les interactions à distance entre les différentes molécules j_1 et j_2 de la solution sont de même ordre de grandeur :

les interactions $j_1 - j_1$, $j_1 - j_2$, $j_2 - j_1$ et $j_2 - j_2$ sont très voisines

Exemples: 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)	

6.4. Propriétés des solutions idéales

On appelle solution idéale, toute solution dont le potentiel chimique des constituants μ_j^{cd} obéit à une loi analogue à celle du potentiel chimique des gaz parfaits:

Gaz parfaits

$$\mu_j^{GP}(T, P) = \mu_j^{0,GP}(T, P^\circ) + RT \ln \frac{P_j}{P^\circ}$$

Solution idéale

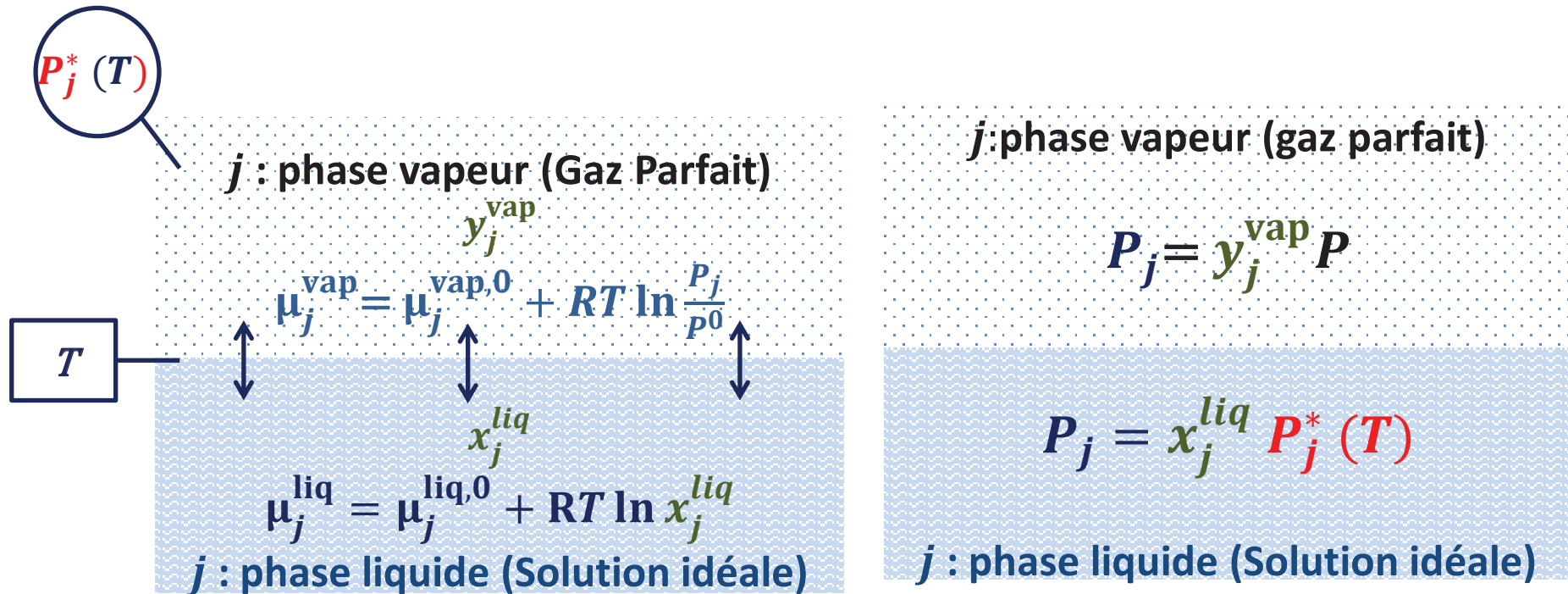
$$\mu_j^{cd}(T, P) = \mu_j^{0,cd}(T, P) + RT \ln x_j$$

Avec

x_j : Fraction molaire du constituant j dans la solution idéale, liquide ou solide.

$\mu_j^{0,cd}$: Potentiel chimique du constituant j à l'état standard à la T et $P^\circ = 1\text{bar}$, il est indépendant de x_j

6.5. Equilibre liquide-vapeur dans une solution idéale : Loi de Raoult



Raoult a montré que la **pression partielle du gaz** P_j est donnée en fonction de sa **fraction molaire** $x_j^{liquide}$ **dans la phase liquide** et la **pression de vapeur saturante** $P_j^*(T)$ du constituant j pur à la température T :

$$P_j = x_j^{liquide} P_j^*(T)$$

Démonstration : la loi de Raoult

Considérons 1e solution idéale en équilibre avec 1e phase vapeur contenant les mêmes constituants (j).

On supposera que cette phase vapeur est 1 mélange de GP.

Le constituant (j) est donc existe dans la phase vapeur et dans la phase liquide:



Le potentiel chimique du constituant j dans la phase vapeur :

Le potentiel chimique du constituant j dans la phase liquide :

j : phase vapeur (gaz parfait)

$$P_j = y_j^{\text{vap}} P$$
$$\mu_j^{\text{vap}} = \mu_j^{\text{vap},0} + RT \ln \frac{P_j}{P_0}$$

$$\mu_j^{\text{liq}} = \mu_j^{\text{liq},0} + RT \ln x_j$$

j : phase liquide (Solution idéale)

A l'équilibre, on a l'égalité de potentiel chimique dans la phase liquide et vapeur:

$$\mu_j^{\text{liquide}} = \mu_j^{\text{vapeur}}$$

$$\Rightarrow \mu_j^{0,\text{liq}} + RT \ln x_j^{\text{liq}} = \mu_j^{0,\text{vap}} + RT \ln \frac{P_j}{P_0}$$

Démonstration : la loi de Raoult



$$\frac{\mu_j^{0,liq} - \mu_j^{0,vap}}{RT} = \ln \frac{P_j}{P^0} - \ln x_j^{liq} = \ln \frac{P_j}{x_j P^0} = f(T)$$

Lorsque le corps (j) est pur:

$$x_j = 1$$

le constituant (j) liquide pur)

$P_j = P_j^*$
la pression de vapeur saturante
du (j) est égale la pression du
(j) dans la phase vapeur

Donc,

$$\frac{\mu_j^{0,liq} - \mu_j^{0,vap}}{RT} = \ln \frac{P_j}{x_j P^0} = f(T) = \ln \frac{P_j^*}{P^0}$$

D'où, on trouve la loi de Raoult :

$$P_j = x_j^{liquide} P_j^*(T)$$

6.6. Exemple de la présentation graphique de la loi de Raoult

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

✓ Le benzène (2) est le plus volatil que le toluène (1) (car à T donnée, plus P_j^* est grande, plus le liquide (j) est volatil:

$$P_2^*(20\text{ °C}) = 0,10\text{ bar} > P_1^*(20\text{ °C}) = 0,03\text{ bar}$$

La loi de Raoult pour le toluène (1):

$$P_1 = x_1^{liq} P_1^* = (1 - x_2^{liq}) P_1^*$$

La loi de Raoult pour le benzène (2):

$$P_2 = x_2^{liq} P_2^*$$

La pression totale est :

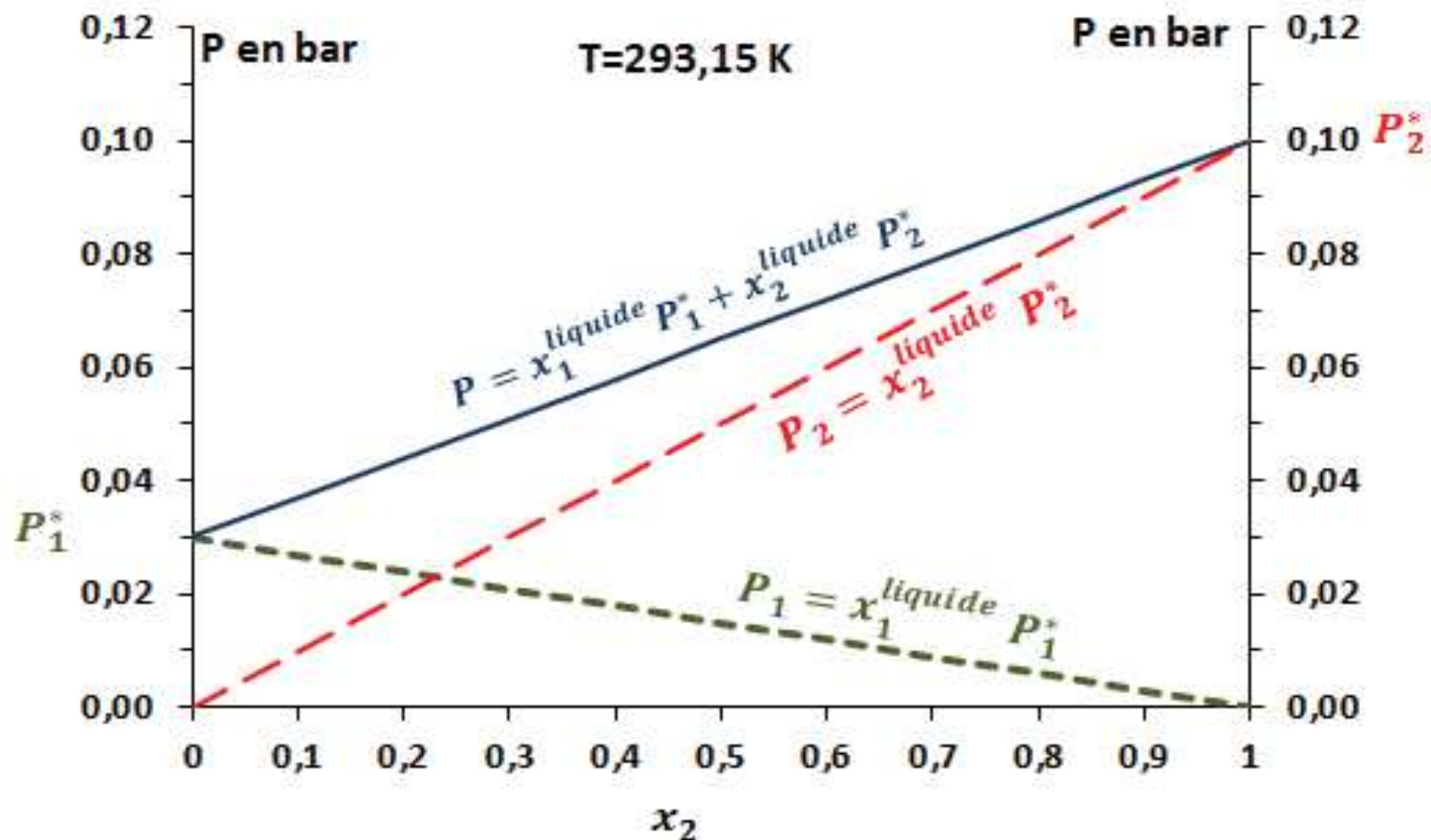
$$P = x_1^{liq} P_1^* + x_2^{liq} P_2^*$$

Soit

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

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

On obtient la représentation graphique de : $P_2 = f(x_2^{liq})$, $P_1 = f(x_2^{liq})$ et $P = f(x_2^{liq})$



6.7. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour un mélange idéal à T=cte

On considère le même mélange idéal toluène (1)-benzène (2) en équilibre liquide-vapeur. On détermine les équations suivantes:

$$P = f(x_2^{liquide}) \quad \text{et} \quad P = f(y_2^{vapeur})$$

La loi de Raoult s'applique pour les corps (1) et (2) :

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

$$P_2 = x_2^{liq} P_2^*$$

La pression totale:

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



Donc la courbe $P = f(x_2^{liquide})$ est une équation d'une droite appelée la **courbe d'ébullition**.

Pour obtenir la seconde relation $P = f(y_2^{vapeur})$, on utilise la relation des gaz parfaits et on cherche une relation entre $x_2^{liquide}$ et y_2^{vapeur}

Appliquons la loi de Dalton:

$$P_2 = y_2^{vap} P$$

Utilisons la loi de Raoult:

$$P_2 = x_2^{liq} P_2^*$$

Nous obtenons donc:

$$x_2^{liq} P_2^* = y_2^{vap} P$$

$$\Rightarrow x_2^{liq} = y_2^{vap} \frac{P}{P_2^*}$$

La pression totale donne :

$$P = P_1^* + y_2^{vap} \frac{P}{P_2^*} (P_2^* - P_1^*)$$

$$\Rightarrow P \left(1 - \frac{y_2^{vap}}{P_2^*} (P_2^* - P_1^*) \right) = P_1^*$$

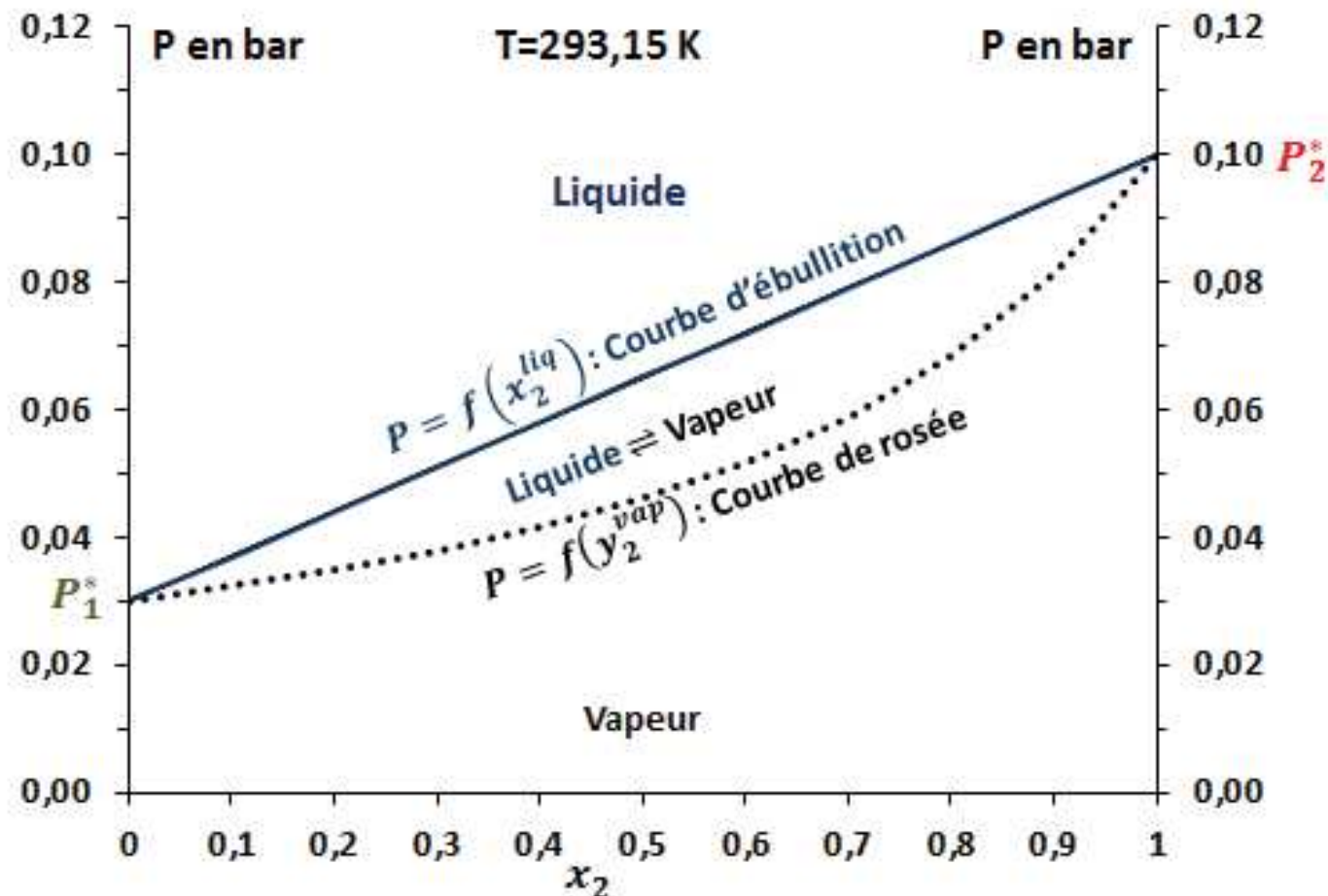
$$\Rightarrow P \left(\frac{P_2^* - (P_2^* - P_1^*) y_2^{vap}}{P_2^*} \right) = P_1^*$$

$$P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_2^* - (P_2^* - P_1^*) y_2^{vap}}$$

La courbe $P = f(y_2^{vap})$ est une équation de **courbe d'une hyperbole** appelée la **courbe de rosée ou la courbe de liquéfaction**.

Diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange idéal toluène (1)- benzène (2) à $T=293,15\text{ K}$

A $T=\text{cte}$, l'allure des courbes $P = f(x_2^{liq})$ et $P = f(y_2^{vap})$ est donné sur la figure ci-dessous:



6.8. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour un mélange idéal à $P=Cte$

Le diagramme précédent peut se transformer en un diagramme isobare. A $P=cste$, on obtient les courbes : un diagramme sous forme d'un **fuseau**, mais pour le tracer il faut trouver les 2 équations correspondantes à la courbe d'ébullition et la courbe du rosée.

→ $T = g(x_2^{liq})$ est appelée **courbe d'ébullition (Courbe inférieure)**

→ $T = g(y_2^{vap})$ est appelée courbe de **liquéfaction ou de rosée (Courbe supérieure)**

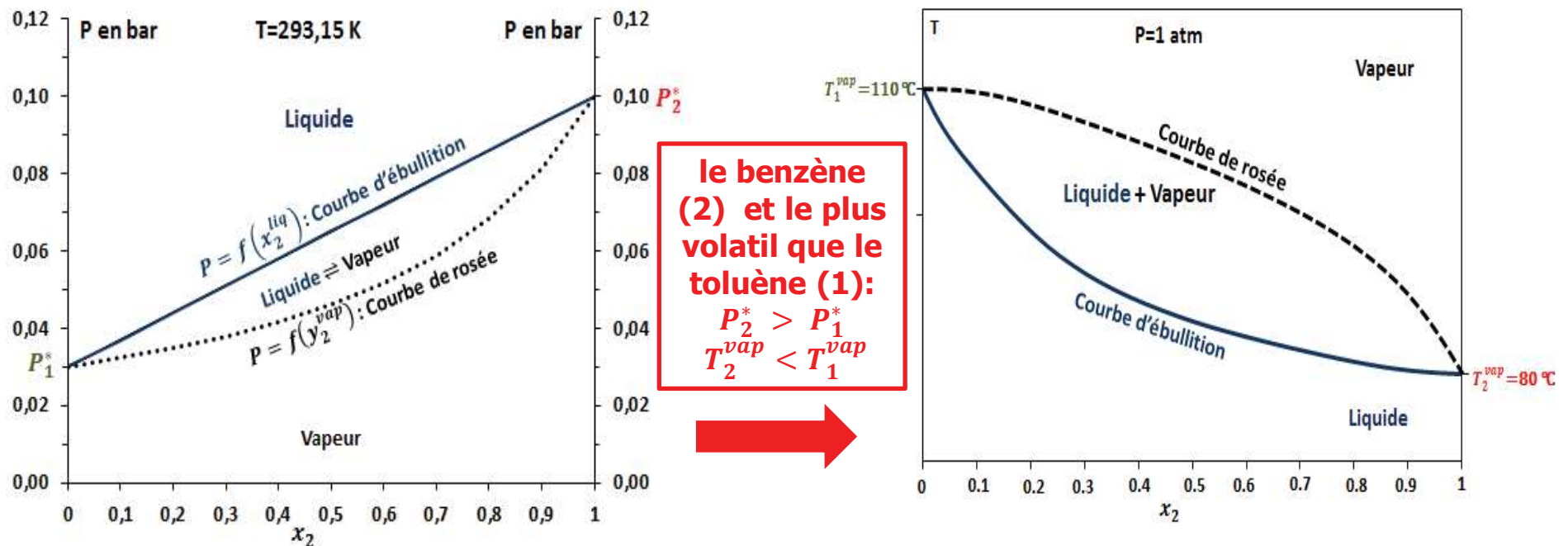


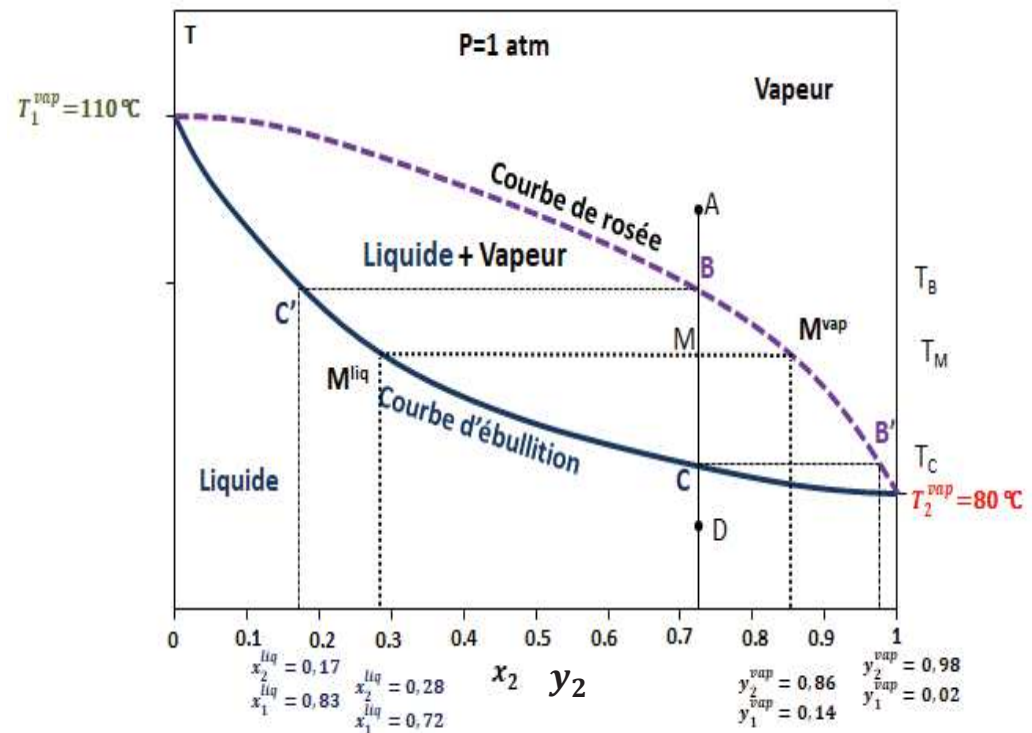
Diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange idéal toluène (1)- benzène (2)

6.8. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour un mélange idéal à P=Cte

Point A (refroidissement un mélange vapeur): le mélange à l'état vapeur, en diminuant la T, la **première goutte de liquide** apparaît à T_B (point B) et leurs composition: $x_{2,B} = 0,17$ et $x_{1,B} = 0,83$. **Le liquide est riche en toluène (1)**

Point M: le mélange à l'état d'équilibre liquide-vapeur. A T_M , les 2 phases en équilibre ont la composition :

Dans la phase vapeur :	$y_{2,M}^{vap} = 0,86$	$y_{1,M}^{vap} = 0,14$
Dans la phase liquide :	$x_{2,M}^{liq} = 0,28$	$x_{1,M}^{liq} = 0,72$



Point D (chauffage un mélange liquide): le mélange à l'état liquide, en augmentant la T, la première bulle de vapeur apparaissent à T_C (point C) et leurs composition: $y_{2,C} = 0,98$ et $y_{1,C} = 0,02$. **La vapeur est riche en composé le plus volatil (le benzène (2)).**

6.9. Théorème des moments

Au point M, nous avons un équilibre liquide-vapeur. A T_M , il y a dans le mélange:

n^{liq} : nombre de moles dans la phase liquide

n^{vap} : nombre de moles dans la phase vapeur

$n_{Tot} = n^{liq} + n^{vap}$: nombres de moles totale dans les phases liquide et vapeur

L'équation de bilan de matière de l'espèce (2) :

$$x_M = x_2 = \frac{n_2^{liq} + n_2^{vap}}{n_{Tot}}$$

$$n_{Tot} x_2 = n_2^{liq} + n_2^{vap} = n^{liq} x_2^{liq} + n^{vap} y_2^{vap} \quad (1)$$

$$n_{Tot} x_2 = (n^{liq} + n^{vap}) x_2 = n^{liq} x_2 + n^{vap} x_2 \quad (2)$$

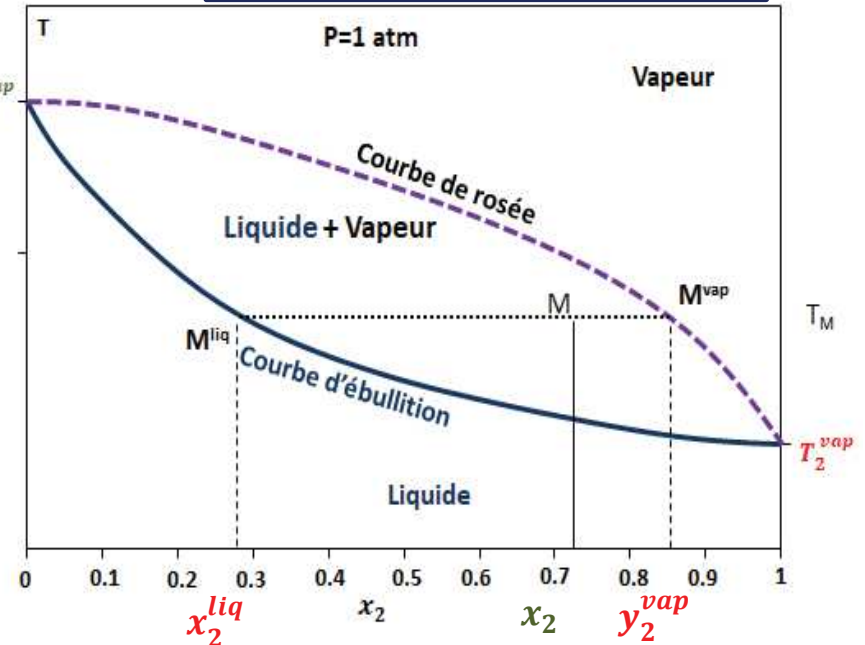
(1) et (2)
$$n^{liq} x_2^{liq} + n^{vap} y_2^{vap} = n^{liq} x_2 + n^{vap} x_2$$

$$n^{liq} x_2^{liq} - n^{liq} x_2 = n^{vap} x_2 - n^{vap} y_2^{vap}$$

$$n^{liq} (x_2^{liq} - x_2) = n^{vap} (x_2 - y_2^{vap})$$

Donc

$$\frac{n^{liq}}{n^{vap}} = \frac{(x_2 - y_2^{vap})}{(x_2^{liq} - x_2)}$$



Théorème des moments

6.10. Grandeurs thermodynamiques de mélanges des solutions idéales

Rappel: la grandeur de mélange molaire ($\Delta Z_{mél}$) est la différence entre la grandeur réelle du mélange (Z) et sa valeur, si l'additivité (Z^*) s'appliquait:

$$\begin{aligned}\Delta Z_{mél} &= Z(\text{réel}) - Z^*(\text{corps purs}) \\ \Delta Z_{mél} &= (x_1 \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2) - (x_1 Z_1^* + x_2 Z_2^*) \\ \Delta Z_{mél} &= x_1 (\bar{Z}_1 - Z_1^*) + x_2 (\bar{Z}_2 - Z_2^*) \\ \Delta Z_{mél} &= x_1 \Delta \bar{Z}_1 + x_2 \Delta \bar{Z}_2\end{aligned}$$

Avec: $\Delta Z_{mél} = Z(\text{réel}) - Z^*(\text{corps pur})$: la grandeur de mélange molaire

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

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

6.10.1. Enthalpie libre de mélange idéale

L'enthalpie libre de la solution idéale dans un mélange binaire :

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{mél}} &= G(\text{réel}) - G^*(\text{corps purs}) \\ \Delta G_{\text{mél}} &= (x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2) - (x_1 G_1^* + x_2 G_2^*) \\ \Delta G_{\text{mél}} &= x_1 (\bar{G}_1 - G_1^*) + x_2 (\bar{G}_2 - G_2^*) \\ \Delta G_{\text{mél}} &= x_1 \Delta \bar{G}_1 + x_2 \Delta \bar{G}_2 \\ \Delta G_{\text{mél}} &= x_1 \Delta \mu_1 + x_2 \Delta \mu_2\end{aligned}$$

Or
$$\mu_j^{\text{liq}} - \mu_j^{*,\text{liq}} = RT \ln x_j^{\text{liq}}$$

Donc,
$$\Delta G_{\text{mél}} = RT (x_1 \ln x_1^{\text{liq}} + x_2 \ln x_2^{\text{liq}}) < 0$$

Cas général :

L'enthalpie libre de mélange idéal de plusieurs constituants est donné par:

$$\Delta G_{\text{mél}} = RT \left(\sum_j x_j \ln x_j^{\text{liq}} \right) < 0$$

6.10.2. Entropie de mélange idéal

On sait que: $\bar{S}_j = - \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P, n_j}$

Donc, $\bar{S}_j = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\mu_j^{*,liq} + RT \ln x_j^{liq} \right) \right)_{P, n_j} = -R \ln x_j^{liq}$

et $S_j^* = - \left(\frac{\partial \mu_j^*}{\partial T} \right)_{P, n_j} = 0$

$$\begin{aligned}\Delta S_{mél} &= S - S^* = (x_1 \bar{S}_1 + x_2 \bar{S}_2) - (x_1 S_1^* + x_2 S_2^*) \\ \Delta S_{mél} &= x_1 (\bar{S}_1 - S_1^*) + x_2 (\bar{S}_2 - S_2^*) \\ \Delta S_{mél} &= x_1 \Delta \bar{S}_1 + x_2 \Delta \bar{S}_2 \\ \Delta S_{mél} &= -R (x_1 \ln x_1^{liq} + x_2 \ln x_2^{liq}) > 0\end{aligned}$$

Cas général :

L'entropie de mélange idéal de plusieurs constituants est donné par:

$$\Delta S_{mél} = -R \left(\sum_j x_j \ln x_j^{liq} \right) > 0$$

6.10.3. Enthalpie de mélange idéal

On sait que :

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T\Delta S_{\text{mél}}$$

$$\Delta H_{\text{mél}} = \Delta G_{\text{mél}} + T\Delta S_{\text{mél}}$$

$$\Delta H_{\text{mél}} = RT \left(\sum_j x_j \ln x_j^{\text{liq}} \right) - T \left(R \sum_j x_j \ln x_j^{\text{liq}} \right) = 0$$

6.10.4. Volume de mélange pour un mélange idéal

On sait que :

$$\Delta \bar{V}_{\text{mél}} = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mél}}}{\partial P} \right)_{T, n_j}$$

$$\Delta \bar{V}_{\text{mél}} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(RT \left(x_1 \ln x_1^{\text{liq}} + x_2 \ln x_2^{\text{liq}} \right) \right) \right)_{T, n_j} = 0$$