

Chapitre VI

Idéalité et l'écart à l'idéalité

Pr R. BCHITOU

Introduction

On admet que les phases vapeur sont des gaz parfaits .

Pour pouvoir représenter les équilibres liquide-vapeur, il faut calculer les potentiels chimiques ou les fugacités en phase liquide.

Or, les molécules constitutives d'un **liquide** sont proches les unes des autres, on ne peut pas donc négliger :

- ni leurs dimensions propres par rapport à la distance moyenne entre molécules,
- ni les interactions à distance entre molécules.

Nous commencerons par définir le concept de « mélange idéal", pour ensuite étudier les "écarts à l'idéalité" des solutions réelles.

VI.1/ Notion de mélange idéal :

• Un mélange idéal se comporte comme un mélange de gaz parfaits.

▪ Par définition, une solution est dite idéale lorsque l'activité de chacun de ses constituants est égale aux fractions molaires sous conditions de température et de pression ou encore lorsque les coefficients d'activité γ_i sont égaux à l'unité quelles que soient les conditions de pression, de température et de composition.

✓ Par définition l'activité : $a_i = x_i \gamma_i$

Avec x_i : fraction molaire, γ_i : coefficients d'activité

✓ à l'idéalité $\gamma_i = 1$

L'expression du potentiel chimique pour une solution réelle est : $\mu_i (T, P, a_i) = \mu_i^*(T,P) + RT \ln a_i$

Comme $a_i = x_i \gamma_i$ et $\gamma_i = 1$,
l'expression du potentiel chimique pour un mélange idéal devient : $\mu_i (T, P, x_i) = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i$

VI.2/ Définition d'une solution liquide idéale :

- Pour une solution liquide on définit la fugacité $f_i = \gamma_i \cdot P_i$
- Une solution liquide est dite idéale si la fugacité est la pression qu'aurait le corps pur i à l'état de gaz parfait dans les mêmes conditions de température et de pression.

a/Activité à partir des pressions de vapeur:

Soit l'équilibre: liq \leftrightarrow vap $\rightarrow \mu_i(\text{vap}) = \mu_i(\text{liq})$

$$\text{D'où: } \mu_i^\circ(\text{g}) + RT \ln P_i = \mu_i^\circ(\text{liq}) + RT \ln a_i$$

Si le constituant i était seul $\rightarrow \mu_i^\circ(\text{g}) + RT \ln P_i^\circ = \mu_i^\circ(\text{liq}) + RT \ln 1$

$$a_i = P_i/P_i^\circ$$

Cette équation permet de calculer l'activité et le coefficient d'activité pour des pressions P_i

b/ Application de la relation de GIBBS-DUHEM aux activités et aux coefficients d'activité:

Comme : $d\mu_i = RT \ln a_i$

$\sum x_i d \ln a_i = 0$ (relation de Gibbs Duhem relative aux activités)

Comme $a_i = \gamma_i x_i \rightarrow \sum x_i d \ln \gamma_i = 0$ (Relation de Gibbs Duhem relative aux coefficients d'activité à T et P données).

VI.3/ Grandeur de mélange :

On a défini une **Grandeur de mélange** $\Delta_{\text{mél}}\mathbf{J}$ (voir Chap III) comme la différence entre la valeur de la grandeur \mathbf{J} dans le mélange et la somme des grandeurs correspondantes pour les constituants purs donc tout simplement comme l'écart lié au mélange :

$$\Delta_{\text{mél}}\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{n}_{\mathbf{i}} \left(\bar{\mathbf{J}}_{\mathbf{i}} - \mathbf{J}_{\mathbf{i},\text{m}}^* \right) = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{n}_{\mathbf{i}} \cdot \Delta_{\text{mél}}\mathbf{J}_{\mathbf{i}}$$

$$\Delta_{\text{mél}}\mathbf{J}_{\text{mol}} = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{x}_{\mathbf{i}} \left(\bar{\mathbf{J}}_{\mathbf{i}} - \mathbf{J}_{\mathbf{i},\text{m}}^* \right) = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{x}_{\mathbf{i}} \cdot \Delta_{\text{mél}}\mathbf{J}_{\mathbf{i}}$$

✚ Cas de l'enthalpie libre :

$$\Delta_{\text{mél}}\mathbf{G} = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{x}_{\mathbf{i}} \left(\bar{\mathbf{G}}_{\mathbf{i}} - \mathbf{G}_{\mathbf{i}}^* \right) = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{x}_{\mathbf{i}} \left(\mu_{\mathbf{i}} - \mu_{\mathbf{i}}^* \right)$$

$$\mu_{\mathbf{i}} - \mu_{\mathbf{i}}^* = \mathbf{RT} \ln \mathbf{a}_{\mathbf{i}} \quad \text{avec } \mathbf{a}_{\mathbf{i}} = \gamma_{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{i}}$$

$$\text{Or ; } \Delta_{\text{mél}}\mathbf{G} = \sum \mathbf{x}_{\mathbf{i}} \mathbf{RT} \cdot \ln (\mathbf{x}_{\mathbf{i}}) + \sum \mathbf{x}_{\mathbf{i}} \mathbf{RT} \cdot \ln (\gamma_{\mathbf{i}})$$

Exemple : à T et P fixées, on mélange 1 mol de A et 4 mol de B :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i)$$

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ$$

$$\Delta_{\text{mél}} G = \frac{1 \cdot (\mu_A - \mu_A^*) + 4 \cdot (\mu_B - \mu_B^*)}{5}$$

$$= 0,2 \cdot RT \ln(x_A \gamma_A) + 0,8 \cdot RT \ln(x_B \gamma_B)$$

$$= 0,2RT \ln x_A + 0,8RT \ln x_B + 0,2RT \ln \gamma_A + 0,8RT \ln \gamma_B$$

ΔG^{ideal}

Ecart à l'idéalité

$$\Delta G^{\text{ideal}} = \sum x_i RT \ln(x_i) < 0 \text{ puisque } x_i < 1$$

➤ Si $\sum x_i RT \ln(\gamma_i) > 0$ et $> \Delta G^{\text{ideal}}$ alors $\Delta_{\text{mél}} G > 0 \longrightarrow$ il n'y aura pas de mélange.

VI.4/ Autres grandeurs thermodynamiques

+ Cas de l'enthalpie :

$$\mathbf{G} = \mathbf{H} - \mathbf{TS} \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{mél}} \mathbf{G} = \Delta_{\text{mél}} \mathbf{H} - \mathbf{T} \Delta_{\text{mél}} \mathbf{S}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \left(\frac{\Delta_{\text{mél}} \mathbf{G}}{\mathbf{T}} \right)}{\partial \mathbf{T}} &= - \frac{\Delta_{\text{mél}} \mathbf{H}}{\mathbf{T}^2} \\ \frac{\partial \left(\frac{\Delta_{\text{mél}} \mathbf{G}}{\mathbf{T}} \right)}{\partial \mathbf{T}} &= \sum_i \mathbf{x}_i \mathbf{R} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \mathbf{T}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\rightarrow - \frac{\Delta_{\text{mél}} \mathbf{H}}{\mathbf{T}^2} = \sum_i \mathbf{x}_i \mathbf{R} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \mathbf{T}} \\ &\downarrow \\ &\boxed{\Delta_{\text{mél}} \mathbf{H} = -\mathbf{T}^2 \sum_i \mathbf{x}_i \mathbf{R} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \mathbf{T}}} \end{aligned}$$

Pour solution idéale :

$$\boxed{\Delta_{\text{mél}} \mathbf{H} = \mathbf{0}}$$

Puisque γ_i est indépendant de \mathbf{T}

Cas de l'entropie :

$$\Delta_{\text{mél}} S = -\frac{\partial(\Delta_{\text{mél}} G)}{\partial T} = -\frac{\partial \left[\sum_i x_i RT \ln(x_i) + \sum_i x_i RT \ln(\gamma_i) \right]}{\partial T}$$
$$= -\sum_i x_i R \ln(x_i) - \sum_i x_i R \ln(\gamma_i) - \sum_i x_i RT \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)$$

(x_i est indépendante de T)

Cas de volume :

$$\Delta_{\text{mél}} V = \sum_i x_i RT \left[\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial P} \right]$$

✓ Pour un mélange binaire formant une solution idéale :

$$\Delta_{mél} G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

$$\left(\frac{\delta(\Delta_{mél} G)}{\delta P} \right)_T = \Delta_{mél} V = 0 \rightarrow$$

Le mélange de deux constituants formant une solution idéale se fait sans changement de volume.

Puisque x_i est indépendante de P à T constante

$$\bullet \mathbf{U = H - PV} \rightarrow \Delta_{mél} \mathbf{U} = \Delta_{mél} \mathbf{H} - \mathbf{P} \Delta_{mél} \mathbf{V} \quad (\text{à l'idéalité } \Delta_{mél} \mathbf{U} = 0)$$

$$\blacksquare \mathbf{F = U - TS} \rightarrow \Delta_{mél} \mathbf{F} = \Delta_{mél} \mathbf{U} - \mathbf{T} \Delta_{mél} \mathbf{S}$$

Exemple :

À 300 K un liquide (A) a une pression de vapeur de 280,0 mmHg et celle d'un liquide B est de 170 mmHg.

On prépare une solution équimoléculaire de ces deux liquides et la pression de vapeur de ce mélange est de 380 mmHg. La fraction molaire de A dans cette phase vapeur est de 0,60. En supposant que ce mélange se comporte comme un système idéal, calculez :

- les activités de A et de B dans la solution,
- les coefficients d'activités de A et de B dans la solution,
- l'énergie libre de mélange de la solution,
- l'énergie libre de mélange si la solution était idéale.

Réponses : $a_i = P_i/P_i^\circ = x_i \cdot P/P_i^\circ$, $\gamma_i = a_i/x_i$

$\Delta_{mél} G = - 798 \text{ J}$ et $\Delta_{mél} G_{idéal} = - 3 456 \text{ J}$ pour le mélange idéal.

VI.5/ Grandeur d'excès

Une grandeur de mélange d'excès représente la différence entre les grandeurs de mélange pour les solutions non idéales (réelles) et les solutions idéales. Elle représente donc l'écart entre les propriétés extensives de ces deux mélanges.

Notation: $\Delta_{\text{mél}} J^E$ ou $\Delta_{\text{mél}} J^{\text{ex}}$

$$\Delta_{\text{mél}} J^E = \Delta_{\text{mél}} J^{\text{réel}} - \Delta_{\text{mél}} J^{\text{idéal}}$$

On sait que pour un mélange binaire :

$$\Delta_{\text{mél}} G = x_A RT \ln(x_A) + x_B RT \ln(x_B) \\ + x_A RT \ln(\gamma_A) + x_B RT \ln(\gamma_B)$$

D'où :

$$\Delta_{\text{mél}} G^E = RT[x_A \ln(\gamma_A) + x_B \ln(\gamma_B)]$$

De la même façon on montre que :

$$\Delta_{\text{mél}} S^E = - \frac{\partial (\Delta_{\text{mél}} G^E)}{\partial T}$$

Pour le cas d'un binaire :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mél}} S^E &= -x_A R \ln \gamma_A - x_B R \ln \gamma_B \\ &\quad - x_A RT \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial T} - x_B RT \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \end{aligned}$$

On montre que :

$$\Rightarrow \Delta_{\text{mél}} H^E = \Delta_{\text{mél}} G^E + T \Delta_{\text{mél}} S^E$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{mél}} V^E = \frac{\partial (\Delta_{\text{mél}} G^E)}{\partial P}$$