

# Mélanges et solutions

## I Définitions et composition

### A. Définitions

Dans un **mélange**, tous les constituants ont le même statut thermodynamique.

Lorsque dans un mélange solide ou liquide, un des constituants, appelé **solvant**, est traité thermodynamiquement de manière différente par rapport aux autres constituants, appelés **solutés**, on parle de **solution**.

### B. Composition

On étudie la composition d'un mélange ou d'une solution selon certaines grandeurs, par rapport au composé i.

#### 1) Fraction molaire

Elle donne le pourcentage de quantité de matière du composé par rapport à la quantité de matière totale des composés.

$$x_i = n_i / n_{\text{total}}$$

**Remarque** : pour un gaz on écrit plutôt  $y_i$ . Ca serait trop facile sinon !

#### 2) Fraction massique

Elle donne le pourcentage de masse du composé par rapport à la masse totale des composés.

$$z_i = w_i / w_{\text{total}}$$

#### 3) Molarité ou concentration molaire

Elle donne la quantité de matière du composé en fonction du volume de mélange.

$$C_i = n_i / V$$

#### 4) Molalité

Elle donne la quantité de matière du composé en fonction de la masse de solvant.

$$m_i = n_i / w_{\text{solvant}}$$

## II Grandeurs partielles

### A. Grandeur molaire partielle

Ces grandeurs sont associées aux grandeurs extensives. On considère un système fermé contenant N composés, avec  $n_i$  moles de composé  $A_i$ .

On considère la grandeur B, à une température T et une pression P :

$$B ( T, P, n_1 \dots n_N )$$

Comme B est extensive, on peut écrire :  $B ( T, P, n_1 \dots n_N ) = a \times B ( T, P, n_1 \dots n_N )$

Le **théorème d'Euler** nous permet d'écrire pour de telles fonctions :

$$B ( T, P, n_1 \dots n_N ) = \sum_{i=1}^N n_i \left( \frac{\partial B}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \sum_{i=1}^N n_i b_i$$

Où  $b_i$  est une grandeur molaire partielle associée à la grandeur extensive B, telle que :

$$b_i = \left( \frac{\partial B}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

Ex : Grandeur molaire partielle de G :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} \quad G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

## B. Corps pur et mélange idéal

La valeur de  $b_i$  est différente de  $b_i^*$ . En effet il existe des interactions entre les différents constituants du mélange. On dit que le mélange n'est pas idéal. On utilise  $b_i^*$  seulement lorsque le corps est pur.

Une seule exception : un mélange de gaz parfaits est un mélange idéal. On peut donc utiliser la loi des gaz parfaits et les fonctions de référence :

$$V = ( n_1 + \dots + n_N ) RT / P \rightarrow v_i = RT / P = v_i^* = V / n$$

## C. Grandeur spécifique partielle

La grandeur spécifique est la grandeur massique. Elle s'établit de la même manière que la grandeur molaire :

$$B_{\text{spé}} ( T, P, w_1 \dots w_N ) = \sum_{i=1}^N w_i \left( \frac{\partial B}{\partial w_i} \right)_{T,P,w_j \neq w_i} = \sum_{i=1}^N w_i b_{\text{spé } i}$$

Où  $b_i$  est une grandeur spécifique partielle associée à la grandeur extensive B, telle que :

$$b_{\text{spé } i} = \left( \frac{\partial B}{\partial w_i} \right)_{T,P,w_j \neq w_i}$$

## D. Grandeur molaire moyenne

La grandeur molaire moyenne rapporte la grandeur à la quantité de matière totale.

$$\bar{B} = \frac{B}{n_{\text{total}}} = \sum_{i=1}^N x_i b_i$$

## E. Relation de Gibbs-Duhem

Pour une grandeur B ( T, P, n<sub>1</sub> ... n<sub>N</sub> ), on a :

$$dB = \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{P,n_1 \dots n_N} dT + \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{T,n_1 \dots n_N} dP + \sum b_i dn_i$$

Or  $B = \sum n_i b_i$ , ce qui donne :  $dB = \sum n_i db_i + \sum b_i dn_i$

En faisant la différence, on trouve :

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{P, n_1 \dots n_N} dT + \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_{T, n_1 \dots n_N} dP = \sum n_i db_i$$

À température et à pression constante, on peut écrire :

$$\left(\sum_i n_i db_i\right)_{T,P} = 0$$

### III Mélanges et solutions idéaux

Un **mélange idéal** est un mélange dans lequel les interactions entre les molécules des constituants sont de même intensité. Un mélange de gaz parfaits est un mélange idéal.

#### A. Mélange de gaz parfaits

##### 1) Potentiel chimique

Dans un mélange de gaz parfaits, chaque gaz parfait se comporte comme s'il était seul dans le même volume sous une pression qui est sa pression partielle dans le mélange.

Ainsi l'équation  $\mu_T^* = \mu_T^0 + RT \ln ( P / P^0 )$  devient  $\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln ( P_i / P^0 )$

En remplaçant  $P_i = y_i \times P$  :

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln ( P / P^0 ) + RT \ln ( y_i ) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln ( y_i )$$

Pour un mélange de gaz parfait, on peut écrire :

$$\mu_i(T, P_i, y_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln ( y_i )$$

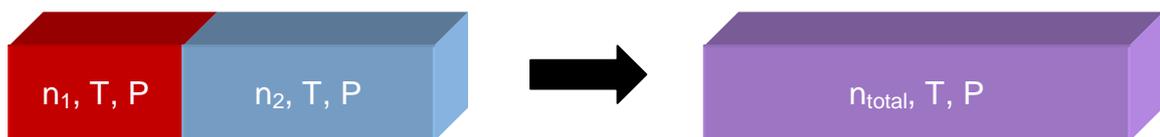
##### 2) Entropie

Pour l'entropie, on part de  $d\mu = vdP - sdT \rightarrow s_P = - (\partial\mu / \partial T)_P$

On a donc :  $s_i(P, y_i) = - (\partial\mu_i / \partial T)_{P, y_i} = -(\partial\mu_i^* / \partial T)_{P, y_i} - R \ln y_i = s_i^* - R \ln y_i$

#### B. Pourquoi se mélangent-ils ?

On imagine deux compartiments contenant deux gaz différents ( 1 et 2 ... Pour faire original ! ). On mélange ensuite ces gaz.



$$n_{\text{total}} = n_1 + n_2$$

$$P = P_1 + P_2$$

→ On cherche à savoir si la réaction est spontanée, donc si  $\Delta G < 0$ .

Soit  $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$  et on a  $G = \sum n_i \mu_i$

Et on sait que :  $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln ( P/P^0 )$

Ainsi on écrit :

$$G_{\text{initial}} = n_1 \mu_1^{\text{initial}} + n_2 \mu_2^{\text{initial}} = n_1 [\mu_1^0(T) + RT \ln(P/P^0)] + n_2 [\mu_2^0(T) + RT \ln(P/P^0)]$$
$$G_{\text{final}} = n_1 \mu_1^{\text{final}} + n_2 \mu_2^{\text{final}} = n_1 [\mu_1^0(T) + RT \ln(P_1/P^0)] + n_2 [\mu_2^0(T) + RT \ln(P_2/P^0)]$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta G &= n_1 (\mu_1^{\text{final}} - \mu_1^{\text{initial}}) + n_2 (\mu_2^{\text{final}} - \mu_2^{\text{initial}}) \\ &= n_1 [RT \ln(P_1/P^0) - RT \ln(P/P^0)] + n_2 [RT \ln(P_2/P^0) - RT \ln(P/P^0)] \\ &= RT [n_1 \ln(P_1/P) + n_2 \ln(P_2/P)] = RT [n_1 \ln(y_1) + n_2 \ln(y_2)] \end{aligned}$$

Et enfin en rapportant à la quantité de matière totale :

$$\Delta G = nRT [y_1 \ln(y_1) + y_2 \ln(y_2)]$$

Dans un mélange,  $y_i < 1$ , les autres termes sont constants. Ainsi  $\Delta G$  est toujours négatif, le *mélange de gaz parfaits est bien un processus spontané*.

De même on trouve que la variation d'entropie est positive.

$$\Delta S = -(\partial \Delta G / \partial T)_{P, y_1, y_2} = -nR [y_1 \ln(y_1) + y_2 \ln(y_2)]$$

## C. Potentiel chimique d'un constituant d'une phase condensée

→ Une **phase condensée** est une phase solide ou liquide.

### 1) Potentiel chimique

Pour un mélange idéal, on a  $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$

Dans le cas des solides et des liquides, la pression a peu d'influence sur les grandeurs thermodynamiques (sauf à très haute pression). On peut alors écrire :

$$\mu_i^*(T, P) \simeq \mu_i^0(T)$$

$$\text{En effet : } d\mu = v dP - s dT \rightarrow d\mu^*_{T} = v dP \rightarrow \mu^*(T, P) - \mu^0(T) = \int_{P^0}^P v dP = 0$$

  $\mu_i^*$  représente le potentiel chimique de i dans l'état de référence du corps pur, dans le même état physique que dans le mélange.

**Remarque** : Lorsque la réaction s'effectue à pression atmosphérique, cette approximation est très précise.

Ainsi, pour les phases condensées, on ignore les effets de pression :

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln(x_i)$$

### 2) Entropie

De la même manière, en ignorant les effets de pression :

$$s_i = -(\partial \mu_i / \partial T)_{P, x_i} = -(\partial \mu_i^* / \partial T)_{P, x_i} - R \ln(x_i) = s_i^*(P, T) - R \ln(x_i) \simeq s_i^0(T) - R \ln(x_i)$$

### 3) Enthalpie

On a  $\mu_i = h_i - Ts_i$  :

$$\rightarrow h_i = \mu_i + Ts_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i) + Ts_i^* - RT \ln(x_i) = \mu_i^* + Ts_i^* = h_i^*(T, P)$$

Pour un mélange on a alors  $h_i(T, P, x_i) = h_i^*(T, P) \simeq h_i^0(T)$ . Ce qui signifie que dans un mélange, il n'y a pas de chaleur libérée.

$$\rightarrow \Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}} = \sum n_i h_i - \sum n_i h_i^* = 0$$

## IV Règle des phases

L'équilibre d'un système dépend généralement de trois facteurs : la pression, la température et la fraction de chaque constituant.

La règle des phases permet de déterminer la **variance** d'un système, qui est le nombre de facteurs que l'on peut modifier tout en gardant le système en état d'équilibre thermodynamique. C'est aussi le nombre minimal de facteurs suffisants pour décrire un système à l'équilibre.

Soit un mélange à **n constituants** dans  **$\varphi$  phases** :

$$v = 2 + n\varphi - \varphi - n(\varphi - 1)$$

2 car le système dépend toujours de la pression et de la température

$n\varphi$  car le système dépend de la fraction molaire de chaque constituant dans chaque phase

$-\varphi$  car dans chaque phase la somme des fractions molaires vaut 1

$-n(\varphi - 1)$  car le potentiel chimique d'un même constituant dans chaque phase est le même

→ On obtient ainsi :

$$v = 2 + n - \varphi$$

Ainsi pour un système de variance nulle, on ne peut pas faire varier un facteur sans perdre l'équilibre du système. Pour un système monovariant, un facteur peut varier, mais il faudra alors faire varier conjointement un autre facteur pour conserver l'équilibre.

## V Équilibre de phase entre un gaz pur et un mélange binaire liquide idéal où l'un des constituants n'est pas volatil ça c'est du titre !!!!

### A. Calculs préliminaires Uuhh préliminaires ... Ca commence à chauffer dis donc ! (à T = cte)

→ On appelle le gaz 1, et le liquide contient les constituants 1 et 2.

Ce système a une variance de 2, il suffit donc de connaître deux facteurs pour pouvoir connaître les autres. On connaît T et  $x_1$ , et on essaie de déterminer P.

Ce système est à l'équilibre, on a alors  $\mu_{1,g} = \mu_{1,l}$ .

→ Liquide idéal :  $\mu_{1,l} = \mu_{1,l}^0 + RT \ln x_{1,l}$

→ Gaz parfait :  $\mu_{1,g} = \mu_{1,g}^0 + RT \ln (P_1/P^0)$

→  $\mu_{1,l}^0 + RT \ln x_{1,l} = \mu_{1,g}^0 + RT \ln (P_1/P^0)$

$$\Leftrightarrow \ln \left( \frac{P_1}{x_1 P^0} \right) = \frac{\mu_{1,l}^0 - \mu_{1,g}^0}{RT} = \frac{-\Delta_{\text{vap}} G^0(T)}{RT}$$

**Remarque** : Lorsque 1 est pur,  $x_1 = 1$  et  $P_1 = P_1^*$ , ainsi  $P_1/(x_1 P^0) = P_1^*/P^0$  et on obtient la **loi de Raoult**, seulement valable pour un mélange idéal c'est-à-dire jamais.

$$P_1 = x_1 P_1^*(T)$$

On appelle  $P_1^*(T)$  la **pression de vapeur**. À l'équilibre, on dit qu'elle est **saturante**.

## B. Tonométrie

On observe que la pression de vapeur diminue lorsque l'on dissout une petite quantité d'un composé non volatil dans un liquide, à *température constante*.

$$\Delta P_1 = x_2 P_1^*$$

En effet, on a :  $\Delta P_1 = P_1^*(T) - P_1(T)$

D'après Raoult  $\rightarrow \Delta P_1 = P_1^* - x_1 P_1 = P_1^*(1 - x_1) = x_2 P_1^*$

Et on peut ensuite déterminer la masse molaire d'un composé en mesurant la variation de pression de vapeur. On considère que la quantité de matière du composé est négligeable dans le liquide ( $n_2 \ll n_1$ )

$$\rightarrow \Delta P_1 / P_1^* = x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) \simeq n_2 / n_1 = w_2 M_1 / M_2$$

## C. Ébulliométrie

Lorsqu'on dissout une petite quantité d'un composé non volatil, on observe que la température d'ébullition du solvant augmente, à *pression constante*.

À pression atmosphérique constante,  $P = P^0 = P_1 = x_1 P_1^*(T)$ .

D'après des calculs précédents :

$$\ln\left(\frac{P_1}{x_1 P^0}\right) = \frac{-\Delta_{\text{vap}} G_1^0(T)}{RT} \Leftrightarrow \ln(x_1) = \frac{-\Delta_{\text{vap}} G_1^0(T)}{RT}$$

On dérive, et d'après la relation de Gibbs-Helmoltz :

$$\frac{d[\ln(x_1)]}{dT} = \frac{d\left(\frac{-\Delta_{\text{vap}} G_1^0(T)}{RT}\right)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_1^0}{RT^2}$$

On considère que  $\Delta_{\text{vap}} H_1^0$  ne dépend pas de la température dans l'intervalle considéré. Enfin on refait la primitive :

$$\ln(x_1) = \int_T^{T_{\text{eb}}} \frac{\Delta_{\text{vap}} H_1^0}{RT^2} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_1^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{eb}}} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_1^0}{R} \left( \frac{T_{\text{eb}} - T}{T \times T_{\text{eb}}} \right)$$

On considère alors que  $T \times T_{\text{eb}} \simeq (T_{\text{eb}})^2$

$$\ln(x_1) = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_1^0 \times \Delta T}{R(T_{\text{eb}})^2}$$

Comme  $x_2$  est petit devant  $x_1$ , on écrit :

$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \simeq -x_2$  Et là un prof de Maths mourrait en voyant cette approximation monstrueuse !

$$\text{On a alors : } \Delta T = \frac{R(T_{\text{eb}})^2}{\Delta_{\text{vap}} H_1^0} \times x_2 = K_{\text{eb}1} \times m_2$$

Où  $K_{\text{eb}1} = R(T_{\text{eb}})^2 M_1 / \Delta_{\text{vap}} H_1^0$

## VI Équilibre de phase mélange idéal de gaz parfaits et un mélange binaire liquide idéal Encore un titre à la con ...

### A. Calculs préliminaires Quels cochons ces calculs !

→ Le liquide et la gaz contiennent tous les deux les composés 1 et 2.

On a donc une variance de 2. En connaissant la température et la pression, on obtient la composition en phase gazeuse et celle en phase aqueuse.

À l'équilibre, le potentiel chimique d'un même constituant dans chaque phase est le même, on peut donc écrire :  $\mu_{1,l}^0 = \mu_{1,g}^0$  et  $\mu_{2,l}^0 = \mu_{2,g}^0$ .  
En appliquant les mêmes calculs que dans le cas précédent, on trouve encore la loi de Raoult :  $P_1 = x_1 P_1^*(T)$  et  $P_2 = x_2 P_2^*(T)$

La pression totale est égale à la somme des pressions partielles de chaque gaz :  $P = P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* = P_2^* + x_1 (P_1^* - P_2^*)$

Ce qui donne  $x_1 = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*}$  et  $x_2 = \frac{P - P_1^*}{P_2^* - P_1^*}$

Pour obtenir la composition en phase gazeuse, on utilise la formule des pressions partielles, en appliquant la loi de Raoult.

### B. Diagramme de phase à température constante

La température étant constante, la variance n'est alors plus que de 1. Autrement dit, la composition des phases ne dépend plus que de la pression. On peut donc tracer la courbe de la pression en fonction de la composition de chaque phase.

→ *Fraction molaire de 1 en phase liquide en fonction de la pression :*

D'après des calculs précédents, on a  $P = P_2^* + x_1 (P_1^* - P_2^*)$  ; c'est donc une *droite*, allant de  $P_2^*$  à  $P_1^*$ .

→ *Fraction molaire de 1 en phase gazeuse en fonction de la pression :*

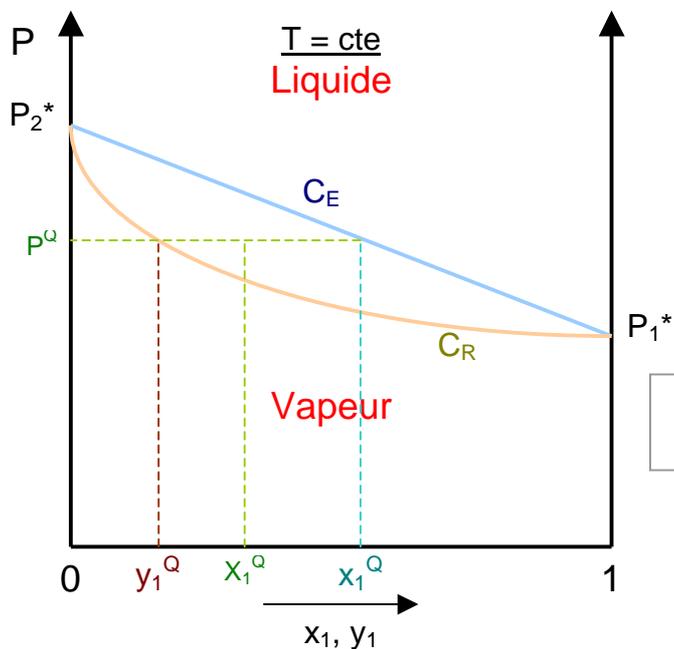
$$y_1 = P_1 / P = x_1 \times P_1^* / P = P_1^* \times (P - P_2^*) / [ P (P_1^* - P_2^*) ]$$

Et on obtient :

$$P = \frac{P_2^*}{1 + y_1 \frac{P_2^* - P_1^*}{P_1^*}}$$

**Remarque** : Avec la fraction molaire d'un seul constituant, on retrouve facilement la fraction molaire de l'autre ( $1 = x_1 + x_2$ ).

Si 2 est plus volatil que 1 ( $P_1^* < P_2^*$ ), le diagramme de phase à température constante est :



$C_E$  est la **courbe d'ébullition**, telle que  $P = f(x_1)$   
 $C_R$  est la **courbe de rosée**, telle que  $P = f(y_1)$

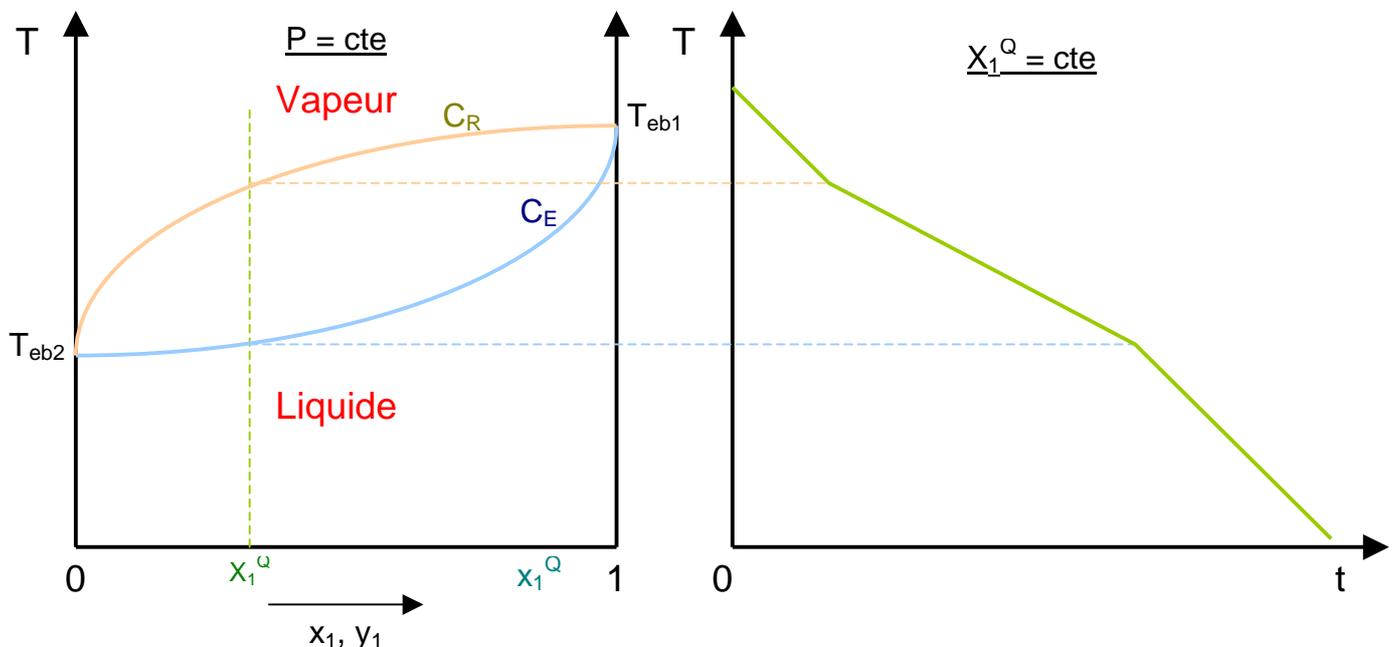
On peut alors lire ce diagramme. Pour une certaine composition globale en composé 1  $x_1^Q$ , tout le mélange est sous forme vapeur à une pression en dessous de la courbe de rosée, et il est sous forme liquide au dessus de la courbe d'ébullition.

Pour une pression intermédiaire  $P^Q$ , on a une composition  $x_1^Q$  en phase liquide, et  $y_1^Q$  en phase gazeuse.

### C. Diagramme de phase à pression constante

Cette fois-ci on trace la température en fonction de la composition du composé dans chaque phase. Cette courbe ne peut pas être exprimée ; elle ne peut être construite que point par point.

Si 2 est plus volatil que 1 ( $T_{eb2} < T_{eb1}$ ), le diagramme de phase à pression constante est le suivant.



De plus, on observe qu'en abaissant progressivement la température, la température du corps pendant son changement de phase diminuait de manière plus lente. Cela est du à la libération de chaleur du corps lorsqu'il se liquéfie, car il perd de l'entropie, qu'il transmet en chaleur.

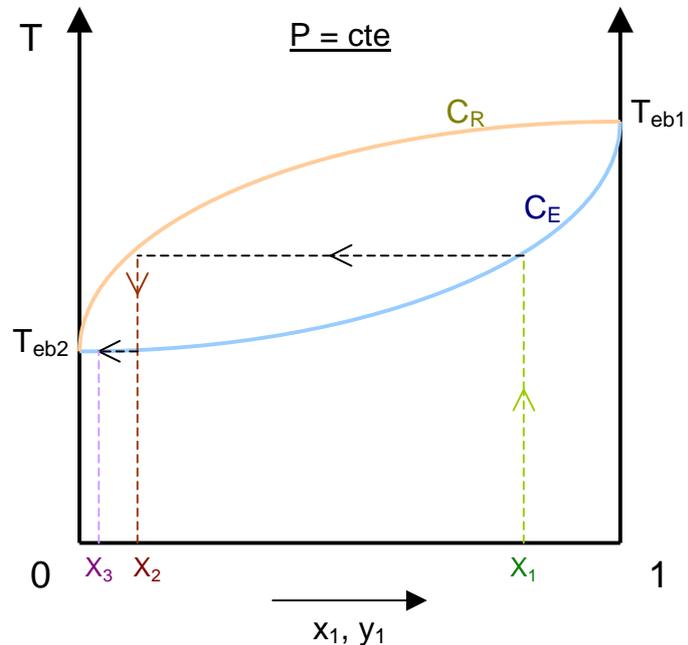
Le diagramme de phase à pression constante se lit de la même manière que le diagramme à température constante.

## D. Principe de la distillation fractionnée

On fait chauffer un mélange de deux composés liquides  $x_1$ . De la vapeur s'échappe dans une colonne de fractionnement. La composition de la vapeur est telle qu'elle contient une plus grande concentration  $x_2$  du composé le plus volatil que dans le mélange.

Cette vapeur se condense dans la colonne, puis est réévaporée. Cette deuxième vapeur est encore plus concentrée en composé  $x_3$  le plus volatil.

Et ainsi de suite ... On retrouve alors en haut de la colonne une vapeur pure du composé le plus volatil, qu'il suffit de recondenser pour obtenir le composé pur sous forme liquide.



## VII Équilibre de phases entre une phase et deux autres mêmes phases non miscibles

### A. Gaz parfait en équilibre avec deux liquides non miscibles

→ Le gaz contient 1 et 2, et on peut condenser deux liquides non miscibles 1 et 2.

À pression constante, on peut avoir soit deux phases en équilibre, on a ainsi une variance de 1 ou trois phases, la variance est alors de 0, il n'existe qu'une seule condition de pression, température et composition où cette équilibre est possible.

#### 1) Calculs préliminaires

On essaie alors de tracer  $y_1 = f(T)$  et  $y_2 = f(T)$  lorsque 2 phases sont en équilibre. L'équation de  $C_1$  donne :  $\mu_{1,l} = \mu_{1,g} \Leftrightarrow \mu_{1,l}^0 + RT \ln(x_1) = \mu_{1,g}^0 + RT \ln(y_1)$

Or 1 est pur en phase liquide, donc  $x_1 = 1$  et on a :

$$\ln(y_1) = \frac{\mu_{1,l}^0(T) - \mu_{1,g}^0(T)}{RT} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} G_1^0(T)}{RT}$$

→ Dérivation :  $\frac{d[\ln(y_1)]}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_1^0(T)}{RT^2}$

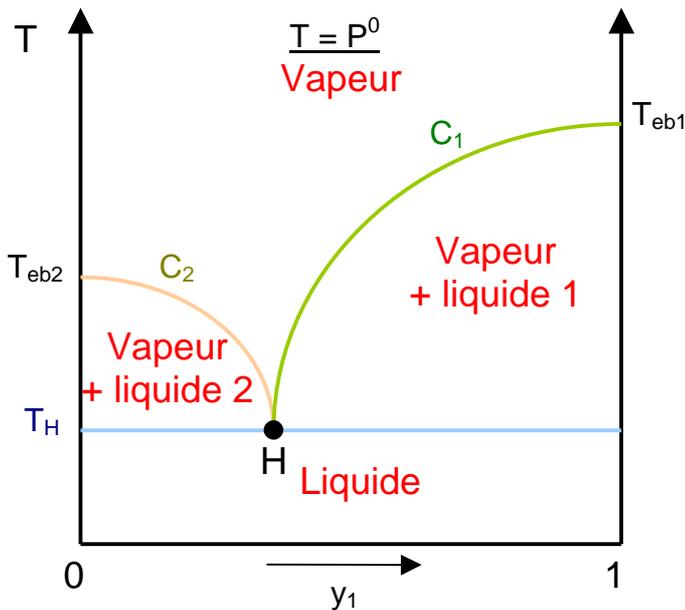
On considère que  $\Delta_{\text{vap}}H_1^0(T)$  est constant sur l'intervalle considéré.  
 → Intégration :  $\ln(y_1) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_1^0}{RT} + \text{Cte}$

Pour  $T = T_{\text{eb}1}$ ,  $y_1 = 1$  on peut donc déterminer la constante et on obtient la courbe  $C_1$  :

$$\ln(y_1) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_1^0}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{eb}1}} - \frac{1}{T} \right)$$

Pour obtenir  $C_2$ , on procède de la même manière.

## 2) Diagramme de phase à pression constante

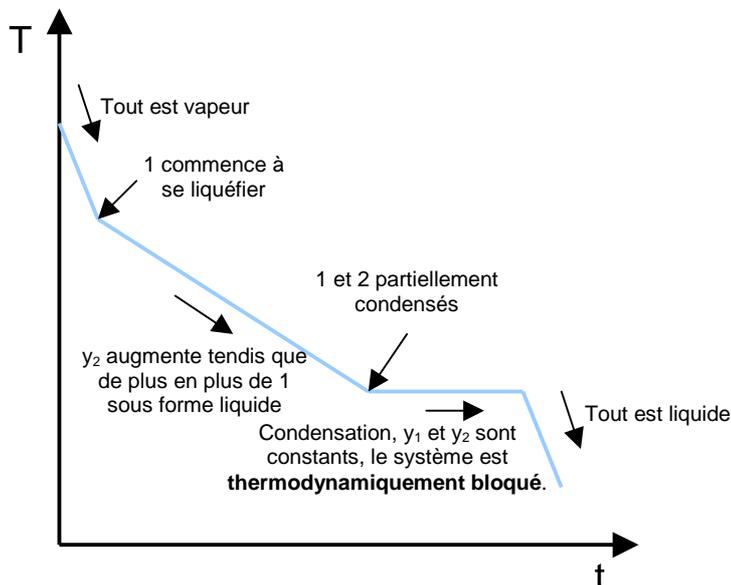


$C_1$  représente  $y_2 = f(T)$   
 $C_2$  représente  $y_1 = f(T)$   
 H est le point hétéroazeotropique

On peut déterminer les coordonnées de H ; à  $T_H$ , on a :

$$1 = y_1 + y_2 = \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}}H_1^0}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{eb}1}} - \frac{1}{T_H} \right) \right] + \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}}H_2^0}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{eb}2}} - \frac{1}{T_H} \right) \right]$$

## 3) Refroidissement du système



#### 4) Applications

On observe que la température d'ébullition des deux liquides est plus faible que les températures d'ébullition de chaque constituant pur.

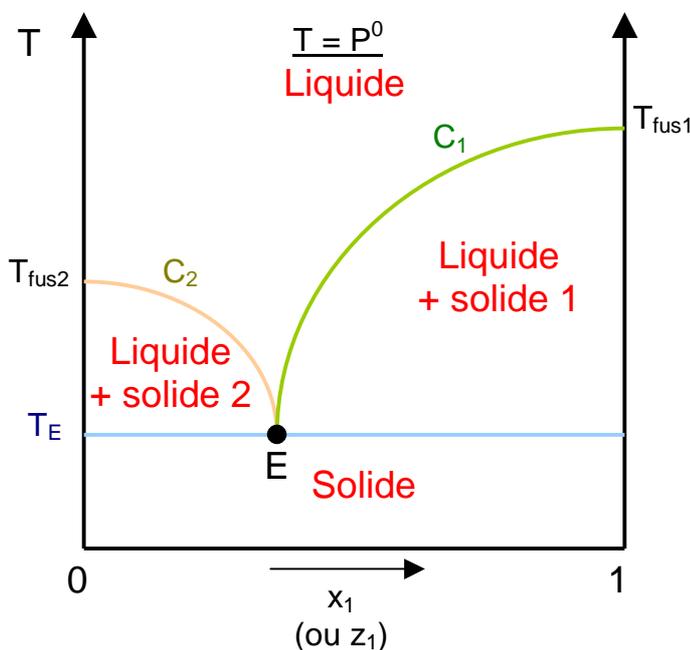
On applique ce phénomène pour l'**entraînement à la vapeur**. On distille ainsi à plus faible température les vapeurs des huiles essentielles, et on récupère facilement la phase organique non miscible à l'eau.

### B. Liquide binaire idéal en équilibre avec deux solides non miscibles

→ Le liquide contient 1 et 2, et on peut condenser deux solides non miscibles 1 et 2.

#### 1) Diagramme de phase à pression constante

Les calculs sont similaires aux précédents. On obtient donc un diagramme de phase et une courbe de refroidissement similaire.



$C_1$  représente  $x_2 = f(T)$   
 $C_2$  représente  $x_1 = f(T)$   
E est le **point eutectique**

#### 2) Applications

Lorsque l'on solidifie progressivement le liquide, les cristaux qui se forment sont gros, on les appelle les **cristaux primaires**. Au point eutectique, le refroidissement est brutal, on obtient alors des **microcristaux**. Le type et l'agencement de ces cristaux est important en métallurgie.

Le fait que la température de solidification et de liquéfaction s'abaisse dans un mélange est mis à profit pour déneiger ; on ajoute du sel pour que l'eau reste liquide à une température inférieure à 0°C. En soudure, ce principe est aussi mis à profit pour liquéfier facilement un alliage.

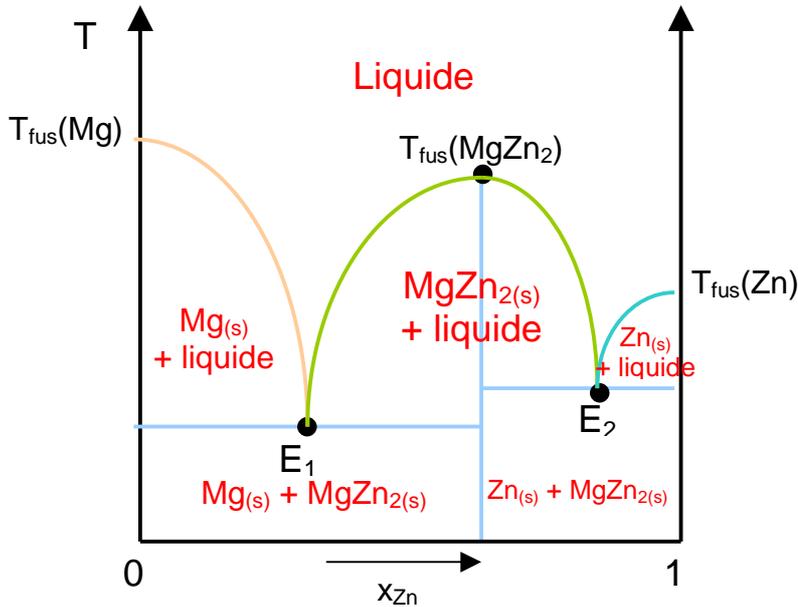
Enfin, en **cryométrie**, on mesure l'abaissement de la température de cristallisation d'un composé en présence d'une quantité importante d'un deuxième composé, avec lequel il n'est pas miscible à l'état solide.

→ Les calculs sont les mêmes que pour l'ébulliométrie

#### 3) Diagrammes avec composés définis

Pour certains éléments, un solide de composition définie peut parfois cristalliser, selon la composition du liquide.

Ex :  $Mg_{(l)} + Zn_{(l)}$  donnent un cristal  $MgZn_{2(s)}$



## C. Liquide binaire idéal et solide binaire idéal

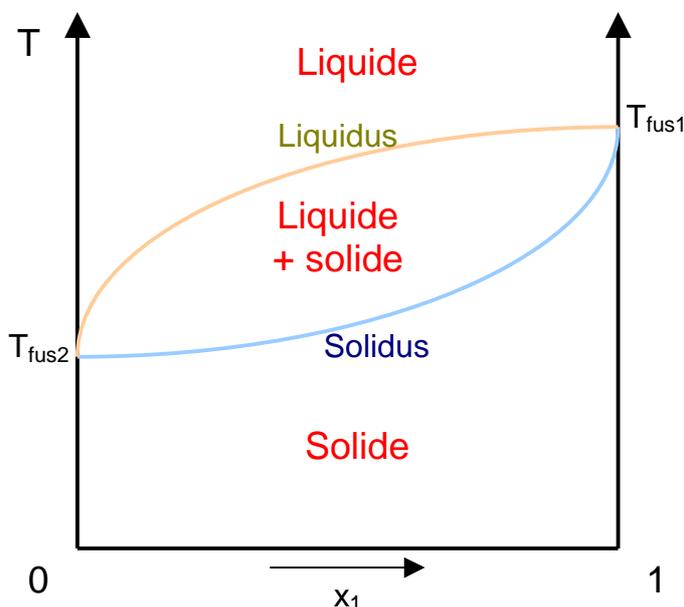
### 1) Solutions solides

À partir d'un liquide binaire, on peut former une solution solide. La structure du solide dépend de la manière dont les atomes sont agencés :

→ Dans un **solide de substitution**, les atomes d'un constituant viennent remplacer certains atomes de l'autre constituant, sans changer sa structure. Ces éléments doivent donc *cristalliser dans la même structure* et posséder des *rayons atomiques voisins* (ex : CuNi).

→ Dans un **solide d'insertion**, des *atomes de petite taille* (souvent H, C ou N) viennent s'insérer dans les sites interstitiels du réseau cristallin. (ex : acier doux, C dans Fe).

### 2) Diagramme de phase



### 3) Fusion de zone

Pour purifier un barreau métallique, on peut utiliser la **fusion de zone**. Les impuretés sont souvent plus solubles dans le liquide que dans le solide, on fond donc une partie du barreau métallique, puis on déplace la partie fondue tout le long du barreau.

Il suffit ensuite de couper l'extrémité contenant les impuretés. En répétant cette technique plusieurs fois, on obtient un métal très pur. Cependant cette méthode est très lente

## VIII Mélanges et solutions réelles

Dans un mélange, tous les constituants ont le même statut. L'état de référence est le corps pur.

Dans une solution, on distingue les solutés du solvant. L'état de référence du solvant est le solvant pur. L'état de référence du soluté est la solution infiniment diluée.

### A. Potentiel chimique dans un mélange liquide ou solide réel

#### ► **Mélange idéal**

On considère que la pression a peu d'influence :  $\mu_i^*(T,P) = \mu_i^0(T)$

$$\mu_i(T,P,x_i) = \mu_i^*(T,P) + RT \ln(x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(x_i)$$

$\mu_i^0$  est le potentiel chimique du corps pur à  $P^0$ , dans le même état physique et à la même température.

#### ► **Mélange réel**

Dans un mélange réel, les molécules interagissent entre elles. Elles sont alors moins disponibles dans les réactions chimiques. On définit alors l'**activité  $a_i$** , qui est la fraction molaire qui réagit réellement. L'écart avec la fraction molaire totale est le **coefficient d'activité  $\gamma_i$** . Il a une valeur de 1 dans un mélange idéal.

L'équation du potentiel chimique s'écrit alors :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$$

Où  $a_i$  est telle que  $a_i = \gamma_i x_i$

### B. Potentiel chimique d'un soluté en solution réelle

#### 1) Établissement du potentiel chimique

#### ► **Solution diluée idéale**

On constate expérimentalement que  $P_i/x_i$  prend une valeur précise  $k_i$  lorsque la solution est infiniment diluée ( $x_i \rightarrow 0$ ). On l'appelle la **constante de Henry**, et on écrit la **loi de Henry** :  $P_i = x_i k_i$ .

Pour un soluté, on écrit son potentiel chimique de référence  $\mu_i^+$ , et son potentiel chimique standard  $\mu_i^\ominus$ . On considère que la pression a peu d'influence :  $\mu_i^+(P,T) = \mu_i^\ominus(T)$  On écrit alors :

$$\mu_i(T,P,x_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln(x_i)$$

### ► Solution réelle

On utilise cette fois-ci l'activité pour corriger la fraction molaire :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\oplus(T) + RT \ln(a_i)$$

On décrit souvent le potentiel chimique d'un soluté en solution réelle en fonction de la molalité. On a :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{n_2}{n_1 M_1}}{\frac{n_1}{n_1 M_1} + \frac{n_2}{n_1 M_1}} = \frac{m_2}{\frac{1}{M_1} + m_2} = \frac{m_2 M_1}{1 + m_2 M_1}$$

Le potentiel chimique s'obtient par :

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_{2,x}^\oplus + RT \times \ln(a_2) = \mu_{2,x}^\oplus + RT \times \ln(\gamma_2 x_2) = \mu_{2,x}^\oplus + RT \times \ln(\gamma_2) + RT \times \ln(x_2) \\ &= \mu_{2,x}^\oplus + RT \times \ln(\gamma_2) + RT \times \ln\left(\frac{m_2 M_1}{1 + m_2 M_1}\right) \\ &= \mu_{2,x}^\oplus + RT \times \ln(m_2 M_1) + RT \times \ln\left(\frac{\gamma_2}{1 + m_2 M_1}\right) \end{aligned}$$

Soit  $m_2 M_1 = m^0 \times m_1 \times m_2 / m^0$ , où  $m^0$  est la **molalité de référence**, généralement égale à 1 mol.kg<sup>-1</sup>, on obtient :

$$\mu_2 = \mu_{2,x}^\oplus + RT \times \ln(m^0 M_1) + RT \times \ln\left(\frac{m_2}{m^0}\right) + RT \times \ln\left(\frac{\gamma_2}{1 + m_2 M_1}\right)$$

On utilise alors des termes en fonction de m, ce qui donne :

$$\mu_2 = \mu_{2,m}^\oplus + RT \times \ln\left(\frac{m_2}{m^0}\right) + RT \times \ln(\gamma_{2,m}) = \mu_{2,m}^\oplus + RT \times \ln\left(\gamma_{2,m} \frac{m_2}{m^0}\right)$$

Et dans l'équation finale :

$$\mu_2 = \mu_{2,m}^\oplus + RT \times \ln(a_{2,m})$$

De la même manière, on obtient le potentiel chimique sur l'échelle des concentrations volumiques molaires.

$$\mu_2 = \mu_{2,C}^\oplus + RT \times \ln(a_{2,C}) \quad \text{où} \quad a_{2,C} = \gamma_{2,C} \times \frac{C_2}{C^0} \quad (C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1})$$

Le potentiel chimique  $\mu_{2,C}^\oplus$  standard du soluté 2 dans l'échelle des concentrations correspond à un état hypothétique où sa concentration vaut 1 mol.L<sup>-1</sup> alors qu'il a les mêmes propriétés que dans une solution infiniment diluée, sous une pression d'un bar.

## 2) Potentiel chimique du soluté dans deux solvants non-miscibles

Soient deux solvants S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> non-miscibles et un soluté i.

À l'équilibre :

$$\begin{aligned} \mu_i^{S_1} = \mu_i^{S_2} &\Leftrightarrow \mu_{i,C}^{\oplus S_1} + RT \times \ln(a_{i,C}^{S_1}) = \mu_{i,C}^{\oplus S_2} + RT \times \ln(a_{i,C}^{S_2}) \\ &\Leftrightarrow \ln\left(\frac{a_{i,C}^{S_2}}{a_{i,C}^{S_1}}\right) = \frac{\mu_{i,C}^{\oplus S_1} - \mu_{i,C}^{\oplus S_2}}{RT} \end{aligned}$$

Lorsque la température est constante, les activités sont constantes, ainsi on a :

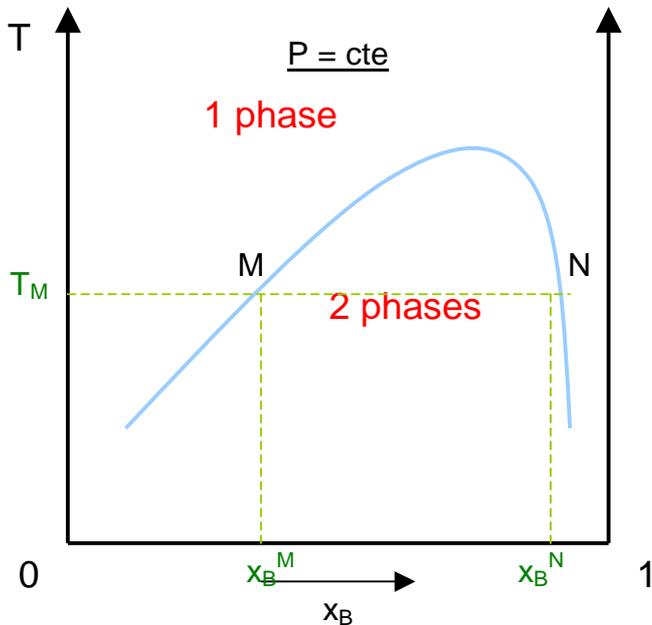
$$\text{cte} = \ln\left(\frac{a_{i,C}^{S_2}}{a_{i,C}^{S_1}}\right) = \ln\left(\frac{\gamma_{i,C}^{S_2} \times C_i^{S_2}}{\gamma_{i,C}^{S_1} \times C_i^{S_1}}\right)$$

Dans une solution infiniment diluée, ou lorsque les solutions sont idéales, on a :

$$\gamma_{i,C}^{S_1} = \gamma_{i,C}^{S_2} = 1$$

### C. Diagramme de phase binaire liquide-liquide

À  $P = \text{cte}$ , la variance est donnée par  $v = 3 - \varphi$ . Lorsqu'il y a **démixtion**, c'est-à-dire lorsque les deux liquides ne se mélangent pas, on a deux phases, d'où  $v = 1$ . On en déduit qu'elle se fait à une certaine composition, si on connaît la température.



Pour une température  $T_M$ , le mélange est sous deux phases :

- \_ Une phase homogène riche en A, de composition  $x_B^M$
- \_ Une phase homogène riche en B, de composition  $x_B^N$

À partir d'une certaine température appelée **température critique supérieure**, les deux liquides sont complètement miscibles.

**Remarque** : Dans certains rares cas, on observe un diagramme inversé. Ils correspondent à des systèmes fortement associés ; le fait de chauffer les sépare.

### D. Diagramme de phase binaire liquide-vapeur

→ Cas où l'ébullition se produit au-delà de la température critique de démixtion

#### 1) Diagramme des pressions partielles

Lorsque **A** est presque pur, on peut appliquer la **loi de Raoult** sur sa pression de vapeur. Ce cas correspond aussi à une solution contenant **B** infiniment dilué, on lui applique donc la **loi de Henry** :

Loi de Raoult :  $P_A = P_A^* x_A$

Loi de Henry :  $P_B = k_B x_B$

De la même manière, dans le cas où B presque pur :

Loi de Raoult :  $P_B = P_B^* x_B$

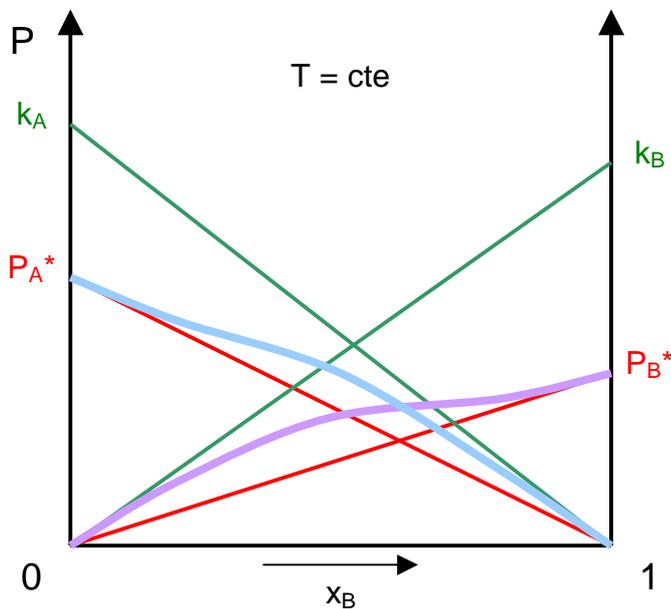
Loi de Henry :  $P_A = k_A x_A$

On a un mélange de A et de B. Dans la solution réelle intermédiaire, la fraction molaire des constituants tend vers l'activité, ce qui nous donne :

$$P_A = P_A^* a_A = k_A a_A^+ \quad \text{où } a_A = \gamma_A x_A \text{ et } a_A^+ = \gamma_A^+ x_A$$

$$P_B = P_B^* x_B = k_B a_B^+ \quad \text{où } a_B = \gamma_B x_B \text{ et } a_B^+ = \gamma_B^+ x_B$$

On trouve alors :  $\frac{\gamma_A}{\gamma_A^+} = \frac{k_A}{P_A^*}$  et  $\frac{\gamma_B}{\gamma_B^+} = \frac{k_B}{P_B^*}$



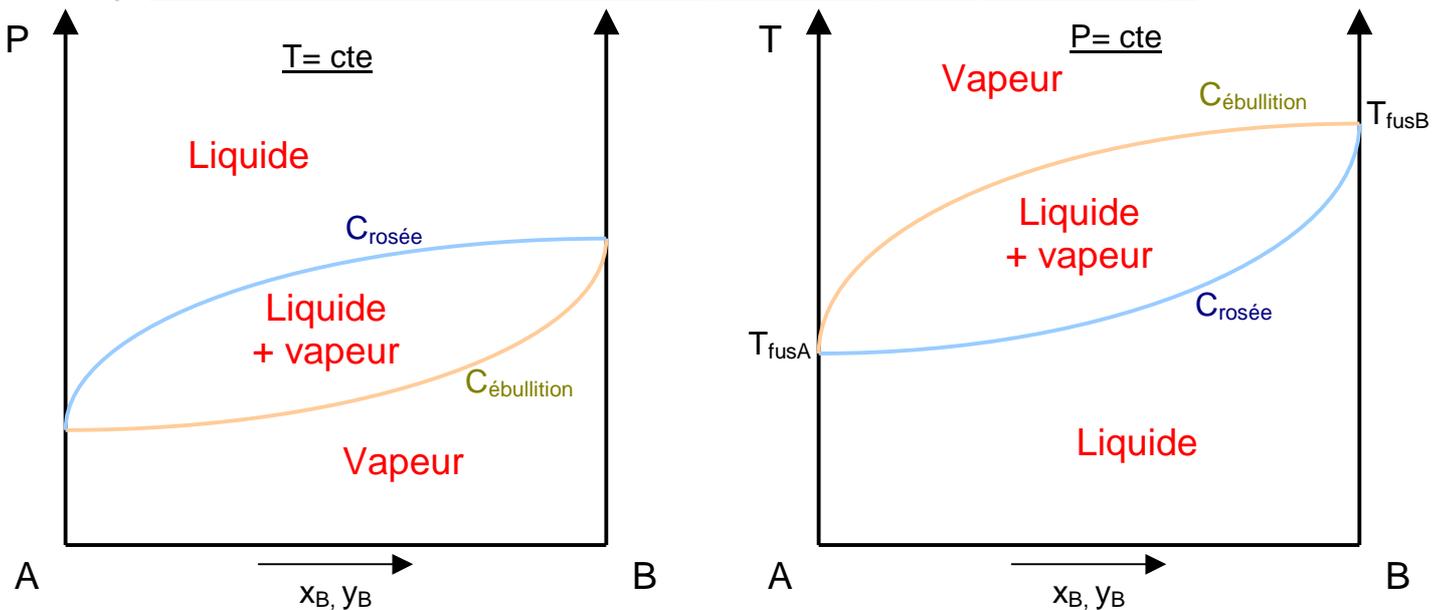
Droites de Raoult  $P_i = P_i^* x_i$   
Droites de Henry  $P_i = x_i k_i$   
 $P_A = f(x_B)$   
 $P_B = f(x_B)$

Lorsque B est pratiquement pur ( $x_B \simeq 1$ ), son comportement est proche de celui d'un corps pur, sa courbe est donc proche de la droite de Raoult de B. Inversement, A se comporte comme un soluté infiniment dilué, sa courbe est proche de la droite de Henry de A.

## 2) Azéotropie

Les diagrammes de phase peuvent présenter des allures différentes :

➔ Les courbes d'ébullition et de rosée ne présentent pas de point azéotrope



Avec ce type de courbe, il est possible de séparer complètement les deux composés par distillation ( par enrichissement de la phase gazeuse en composé le plus volatil, jusqu'à avoir une solution pure dans le ballon).

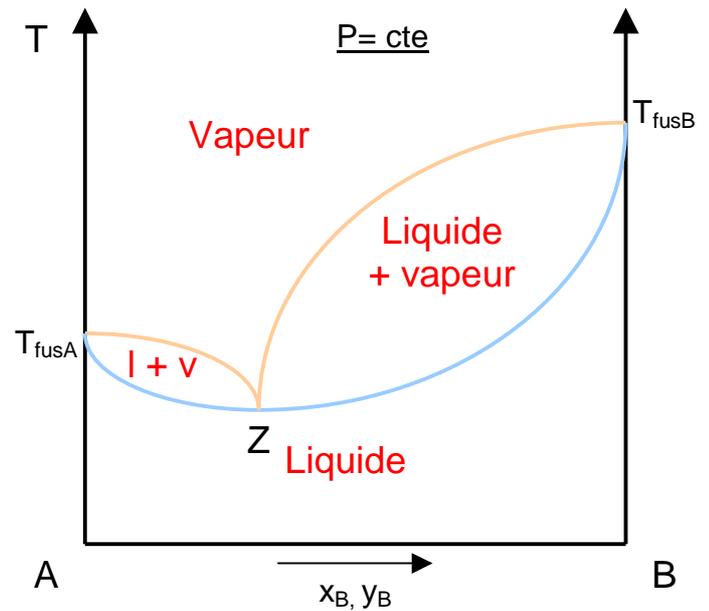
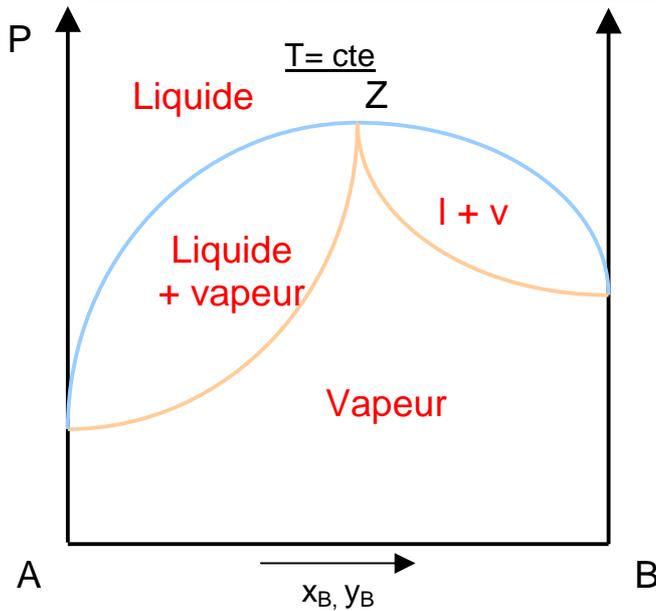
Il est possible pour les courbes de rosée et d'ébullition de présenter la même allure.

➔ Azéotropie

Dans ce type de diagramme, on observe un point dit d'**azéotropie**. Celui-ci dépend beaucoup de la pression. Dans ce diagramme, on voit une *azéotropie positive*, tandis que dans l'autre sens, c'est une *azéotropie négative*.

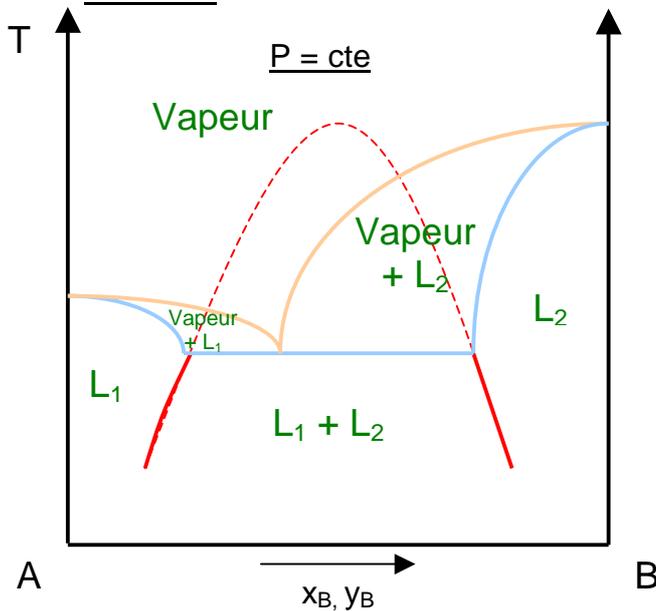
Pour ce type de diagramme, il n'est pas possible de séparer complètement les deux constituants par distillation. On obtiendra une phase gazeuse avec la

composition du point azéotrope, tandis que le ballon contiendra le constituant en excès par rapport au point azéotrope, pur.



### E. Diagramme de phase et miscibilité

Lorsque l'ébullition intervient lorsque les deux constituants ne sont pas complètement miscibles, on observe un diagramme particulier, mélangeant le diagramme de miscibilité et le diagramme d'un mélange de deux constituants non-miscibles.



- $L_1$  : mélange homogène contenant beaucoup de A et peu de B
- $L_2$  : mélange homogène contenant beaucoup de B et peu de A

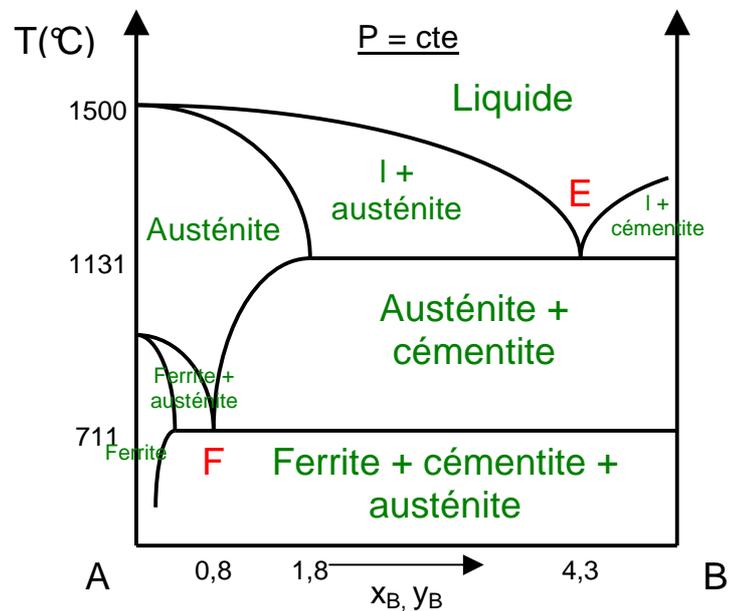
### F. Point eutectoïde

Dans un diagramme liquide-solide, lorsqu'il y a trois phases solides différentes, on observe un point **eutectoïde F** en plus du point eutectique.

Ex : Aciers FeC

On observe trois formes allotropiques selon la composition :

- \_ *cémentite* : composé défini  $\text{Fe}_3\text{C}$
- \_ *ferrite* : solide d'insertion
- \_ *austénite* : solide d'insertion



## IX Solutions électrolytiques

### A. Activité des ions en solution

Une solution ionique est formée par dissolution d'un sel, pour former des **ions**. L'écart avec le modèle idéal est plus prononcé pour ce type de solution, même à faible concentration. En effet, les interactions électrostatiques sont plus importantes.

Le potentiel chimique est défini de la même manière que dans une solution :

$$\mu_i = \mu_{i,C}^{\oplus} + RT \times \ln(a_{i,C}) \quad \text{où} \quad a_{i,C} = \gamma_{i,C} \times \frac{C_i}{C^0} \quad (C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1})$$

Soit un électrolyte constitué d'un *cation* et d'un *anion monovalents*. Le potentiel chimique de la solution est la somme des potentiels chimiques de chaque ion, ainsi on trouve :

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\oplus} + RT \times \ln(a_+) + \mu_-^{\oplus} + RT \times \ln(a_-) \\ &= \mu_+^{\oplus} + \mu_-^{\oplus} + RT \times \ln(a_+ \times a_-) = \mu_+^{\oplus} + \mu_-^{\oplus} + RT \times \ln\left(\gamma_+ \gamma_- \times \frac{C_+ C_-}{(C^0)^2}\right) \end{aligned}$$

Ainsi on ne peut pas mesurer séparément expérimentalement  $\gamma_+$  et  $\gamma_-$ . On définit alors un **coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\pm}$**  tel que :

$$\mu_{\pm} = \left( \mu_+^{[+]} \mu_-^{[-]} \right)^{\frac{1}{[+]+[-]}}$$

Cette non idéalité est répartie également dans les potentiels chimiques des ions :

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^{\oplus} + RT \times \ln\left(\frac{C_+}{C^0} \gamma_{\pm}\right) \\ \mu_- &= \mu_-^{\oplus} + RT \times \ln\left(\frac{C_-}{C^0} \gamma_{\pm}\right) \end{aligned}$$

## B. Modèle de Debye-Hückel

Ce modèle permet de calculer le coefficient d'activité des ions. Bien que la solution soit globalement neutre, au niveau microscopique, un ion est entouré par des ions de charge opposée. On parle d'**atmosphère ionique**.

Ce sont des interactions électrostatiques attractives ; elles sont donc stabilisantes. De ce fait, ces interactions diminuent le potentiel chimique de l'ion.

Ces interactions sont calculées grâce aux formules suivantes :

$$\log(\gamma_i) = \frac{B|z_i|^2 \sqrt{I}}{1 + a \times A \sqrt{I}}$$

$$\text{où } B = \frac{\sqrt{2} \times 10^{3/2} \times |e| F^2}{2,3 \times 8\pi(\epsilon RT)^{3/2}} \quad \text{et} \quad A = \frac{\sqrt{2} \times 10^{3/2} \times F}{(\epsilon RT)^{3/2}}$$

où **I** est la **force ionique** de la solution, telle que  $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i (z_i)^2$

**z<sub>i</sub>** est la **charge de l'ion i**

**a** est la **distance minimale d'approche** de l'ion

**|e|** =  $1,6 \times 10^{-19}$  C est la **charge élémentaire** et **F** =  $\mathcal{N}_A \times |e| = 96\,500$  est la valeur d'un **Faraday**

**ε** est la **permittivité** (ou constant diélectrique) de la solution.

Pour l'eau, la **permittivité est de 80**, ainsi :  $B_{\text{eau}} = 0,5 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  et  $A_{\text{eau}} = 3,27 \times 10^9 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-1}$ .

La distance minimale d'approche de l'ion vaut généralement quelques Angströms, d'où  $aA$  est de l'ordre de grandeur de 1. On négligera  $aA\sqrt{I}$  lorsque la force ionique est inférieure à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Dans ces conditions, dans l'eau à 20°C, on trouve :

$$\log(\gamma_i) = -0,5 \times |z_i|^2 \sqrt{I} \quad \text{donc} \quad \log(\gamma_{\pm}) = -0,5 \times z_+ z_- \sqrt{I}$$