

## I.1 Grandeurs molaires

### I.1.1 Grandeur molaire d'un corps pur ou d'un mélange de corps purs

Corps pur : constitué d'un seul type de substance ( $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $CaCO_3$  etc..).

Corps simple : constitué d'un seul type d'atomes ( $He$ ,  $H_2$ ,  $Fe$  etc..) c'est aussi un corps pur...

- Soit un système  $\sigma$  constitué de  $n$  moles d'un même composé .
- Soit une variable extensive  $Z$  de ce système (volume, fonction d'état  $U$ ,  $H$ ,  $S$  etc..).
- Soit  $Z_m$  la variable ramenée à une mole de composé :  $Z = n Z_m$ .
- Soit  $z$  une grandeur extensive (masse, volume...) ,  $dZ = Z_m dn$  où  $dn$  représente la variation de la quantité de matière et  $Z_m$  est appelée grandeur molaire.  $Z = \int Z_m \cdot dn$ .

Dans le cas d'une phase uniforme,  $Z_m$  est constante en tous points.  $Z = n \cdot Z_m$

**Remarque** : si le système comporte plusieurs phases, on définit les grandeurs molaires de chacune des phases . La notation  $Z_m$  peut aussi être écrite  $Z$ .

- Exemples
  - Le volume molaire :  $V_m = V / n$  en L /mol
  - La masse molaire :  $M = m / n$  en g /mol

**Remarque** : la concentration molaire par exception ne correspond pas à cette définition. Une grandeur molaire est une grandeur intensive puisque c'est le rapport de deux grandeurs extensives.

Pour préciser qu'il s'agit d'un corps pur on ajoute l'exposant \* :  $Z^* = n Z_m^*$

- Pour un mélange de corps purs  $\{1, 2 \dots i \dots k\}$ 

$$Z^* = \sum n_i Z_{i,m}^* \quad \text{d'ou} \quad Z_{i,m}^* \text{ est la grandeur molaire du composé pur } i$$

Si le système  $\sigma$  est en évolution : variation de la quantité de matière:

Soit :  $Z = G$  (enthalpie libre) :  $G = G(P, T, n)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn .$$

- Pour  $n$  moles de corps purs : variation élémentaire d'enthalpie libre :

$$dG^* = -S^* dT + V^* dP + \mu^* dn$$

avec :  $\mu^* = \left(\frac{\partial G^*}{\partial n}\right)_{T,P}$  et  $\mu^* = G_m^*$  : Potentiel chimique du constituant pur.

### Etat standard

L'état standard est un état de référence conventionnel (presque toujours hypothétique).

### ❑ Pression de référence ou pression standard

On fait jouer un rôle privilégié à une pression de référence particulière appelée pression standard  $P^\circ$  dont la valeur vaut  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

**Remarque :** les réactions chimiques ont presque toujours lieu à la pression atmosphérique, valeur proche de  $P^\circ$ .

### ❑ Etat standard d'un gaz

C'est le gaz parfait associé (de même formule chimique) pur et sous la pression de référence  $P^\circ$ .

### ❑ Etat standard d'un solide ou d'un liquide

#### ● Corps pur solide ou liquide

L'état standard correspond à l'état physique le plus stable du corps pur sous la pression de référence  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ . Il faut naturellement préciser la température. Exemples:  $C_{\text{graphite}}$ ,  $N_2$ ,  $H_2, \dots$

#### ● Solutions

L'état standard d'un composé dans une solution solide ou liquide diffère selon la nature, soluté ou solvant, de ce composé.

- Le composé est le solvant : l'état standard correspond alors au composé pur à l'état solide ou liquide.
- Dans une solution diluée, le composé joue le rôle de soluté : son état standard est défini comme l'état de ce composé dans une solution supposée infiniment diluée sous  $P^\circ$  avec la concentration  $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$ .

### Résumé :

	Etat Standard
Gaz	Gaz parfait sous $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .
Liquide ou solide seul dans sa phase	Corps pur correspondant à l'état physique le plus stable sous $P^\circ$
Solution solide ou liquide <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cas du solvant</li> <li>• Cas du soluté</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corps pur liquide ou solide correspondant sous <math>P^\circ</math>.</li> <li>• Solution infiniment diluée de concentration <math>C^\circ = 1 \text{ mol/L}</math></li> </ul>

**Remarque:** Il n'y a pas de température standard mais il y a des états standard ) chaque température.

## I.1.2 Grandeurs molaires standard

On appelle grandeur molaire standard d'un constituant la valeur de la grandeur molaire de ce constituant pris à l'état standard c'est-à-dire sous  $P^\circ$ .

## ● Exemples

## 1. Capacité calorifique molaire standard

$$C_p = n C_{pm}^\circ \text{ et } C_v = n C_{vm}^\circ$$

où  $C_{pm}^\circ$  et  $C_{vm}^\circ$  représentent les capacités calorifiques molaires standard en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

Elles dépendent de la nature du corps. Leur valeur est de l'ordre de quelques dizaines de  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

□ Cas des gaz parfaits :  $C_p - C_v = R$  (constante des gaz parfaits). Le rapport  $C_p / C_v$  dépend de l'atomicité des gaz.

□ Cas de corps à l'état condensé :  $C_p \approx C_v$  car la pression a peu d'influence sur le volume.

$C_p$  et  $C_v$  varient peu avec la température.

Les tables fournissent les valeurs de  $C_{p298}^\circ$  pour les corps purs et pour les ions à 298K en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

Convention spéciale pour les ions:  $C_p^\circ (H^+_{aq}) = 0$ , toutes les caractéristiques standard de  $H^+_{aq}$  sont nulles.

Pour un corps donné,  $C_{p298}^\circ \approx C_{p29}^* \approx C_{pT}^* 298 \approx C_p$  (si T n'est pas trop différent de 298K).

## 2. Enthalpie molaire standard

Grandeur molaire où  $X = H^\circ$ ; grandeur molaire standard notée :  $H^\circ$ , Elle s'exprime en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les enthalpies molaires sont peu influencées par la présence d'autres corps. Les enthalpies molaires varient (peu) avec la température : on peut calculer leur variation avec la **loi de Kirchhoff** :  $C_p = dH / dT$

L'influence de la pression est négligeable :  $H^\circ = H^*$

**Convention :**

Les enthalpies molaires standard sont données dans les tables à 298K. A l'état standard et pour  $T = 298 \text{ K}$ :  $H^\circ_{298} = 0$  pour tous les corps purs simples; de même pour l'ion  $\text{H}^+_{\text{aq}}$ . Ex :  $\text{C}_g, \text{O}_2, \dots$  Une correction de température est possible grâce à la relation de Kirchhoff qui donne par intégration :  $H^\circ_T = H^\circ_{298} + C_p (T-298)$

Calcul de l'enthalpie d'un système comportant différents corps dans des conditions de  $T$  et  $P$ : pour  $n$  moles de corps pur :  $H^\circ_T = \sum n_i H_i^* \approx \sum n_i H_i^\circ$

Pour un système formé de différents corps purs, les enthalpies s'ajoutent :  $H = \sum_i n_i H_i^*$

Si les corps sont mélangés, l'enthalpie est peu différente :  $H = \sum_i n_i H_i \approx \sum_i n_i H_i^* \approx \sum_i n_i H_i^\circ$ .

### I.1.3 Grandeurs molaires partielles

Soit  $Z$  une fonction extensive définie sur le système étudié ( $V, U, H, S, G, F$  etc...). On peut définir  $Z$  à partir de 2 variables intensives (en général  $P$  et  $T$ ) et de variables de composition ( $n_i, x_i, P_i, C_i$ ) des constituants du système.

Les grandeurs molaires partielles apparaissent lorsqu'on exprime les grandeurs d'état dans un système de variables de Gibbs ( $T, P, \dots, n_i, \dots$ ).

➤ *Exemple1*

A  $T$  et  $P$  constantes, on mélange  $n_1$  moles d'eau (volume molaire  $V_{1,m}$ ) avec  $n_2$  moles d'éthanol  $V_{2,m}$ . Les 2 constituants sont liquides. L'additivité simple des volumes initiaux d'eau et d'alcool donne :  $V^* = n_1 V_{1,m}^* + n_2 V_{2,m}^*$

En réalité  $V^* = n_1 V_{1,m}^* + n_2 V_{2,m}^* \neq V$  (volume réel mesuré).

Pour avoir la même écriture formelle entre le volume total théorique (simple additivité) et le volume réel, on écrit :  $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$

$V_{1,m}^* \neq V_1$  et  $V_{2,m}^* \neq V_2$ .  $V_1$  et  $V_2$  sont les volumes molaires partiels des constituants (1 = eau et 2 = alcool) sous les mêmes conditions  $P$  et  $T$ .

➤ *Exemple 2*

Sous 1 atm et à 25°C 50 cm<sup>3</sup> d'eau et 50 cm<sup>3</sup> d'éthanol donnent un mélange de volume 97 cm<sup>3</sup>. La contraction de volume provient des interactions (principalement des liaisons hydrogène).  
 $Z = Z(T, P, n_i, \dots)$ : Soit une évolution infiniment petite du système ( $dP, dT, dn_i$ ).

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i.$$

➤ **A T et P cts:**  $dZ_{P,T} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i$

➤ **Pour 2 constituants  $n_1$  et  $n_2$ :**  $dZ_{P,T} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2$

On écrit :  $dZ_{P,T} = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2$  d'ou  $Z_1$  et  $Z_2$  sont les grandeurs molaires partielles du système.

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \quad \text{Soit : } dZ_{P,T} = \sum_{i=1}^k Z_i dn_i.$$

**I.2 Expression de la fonction Z**

On va intégrer la relation  $dZ_{P,T} = \sum_{i=1}^k Z_i dn_i$  grâce à l'application du théorème d'Euler. Z étant une fonction extensive, si toutes les quantités de matière  $n_i$  sont multipliées par un nombre quelconque  $\lambda$ , Z est également multiplié par  $\lambda$ . Les grandeurs intensives P et T ne dépendant pas des quantités de matière ne sont pas modifiées.

Il en résulte :  $\lambda Z = Z(T, P, \lambda n_i)$ . Si on dérive les 2 membres de cette égalité par rapport à  $\lambda$ :  $(\partial(\lambda Z)/\partial \lambda) = Z = \sum_i \partial Z / \partial(\lambda n_i) d(\lambda n_i) / d\lambda = \sum_i \partial Z / \partial(\lambda n_i) n_i$ .

Cette propriété est valable quelle que soit la valeur de  $\lambda \neq 0$ . En particulier pour  $\lambda = 1$  :  $Z = \sum_i n_i \partial Z / \partial n_i = \sum_i n_i Z_i$ .

Cette relation relie la grandeur extensive Z aux différentes grandeurs molaires partielles  $Z_i$  et aux quantités de matière  $n_i$ .

➤ **Relation de Gibbs-Duhem**

On différencie l'expression précédente :  $dZ_{T,P} = \sum_i (n_i dZ_{i(T,P)} + Z_{i(T,P)} dn_i)$ .

Avec :  $dZ_{T,P} = \sum_{i=1}^k Z_{i(T,P)} dn_i$ . Il vient :  $\sum_i n_i dZ_{i(T,P)} = 0$

La relation de Gibbs-Duhem lie entre elles les différentes grandeurs molaires partielles.

**Remarque** : à partir de :  $dZ_{T,P} = \sum_{i=1}^k Z_{i(T,P)} dn_i$ . Avec :  $x_i = n_i / \sum_i n_i$  et  $Z_{m(T,P)} = Z_{T,P} / \sum_i n_i$  on obtient (fractions molaires au lieu de nbre de moles):  $dZ_{m(T,P)} = \sum_{i=1}^k Z_i x_i$  et :  $\sum_i x_i dZ_{i(T,P)} = 0$ .

**Grandeurs massiques partielles**

Formellement  $Z'_i$  au lieu de  $Z_i$  :  $Z_i = (\partial Z / \partial n_i)_{T,P,n_j}$  et  $Z'_i = (\partial Z / \partial m_i)_{T,P,m_j}$ . Avec  $m_i$  : masse du constituant i.

$(\partial Z / \partial m_i) = (\partial Z / \partial n_i) (\partial n_i / \partial m_i)$  mais :  $(\partial n_i / \partial m_i) = 1 / M_i$  masse molaire du constituant i, donc :  $Z'_i = Z_i / M_i$ .

Grandeurs molaires partielles	Grandeurs massiques partielles
$Z_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$	$Z'_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial m_i} \right)_{T,P,m_j}$
$Z_{P,T} = \sum_i n_i Z_{i(P,T)}$	$Z'_{P,T} = \sum_i m_i Z'_{i(P,T)}$
$dZ_{P,T} = \sum_{i=1}^k Z_{i(P,T)} dn_i$	$dZ'_{P,T} = \sum_{i=1}^k Z'_{i(P,T)} dm_i$
$\sum_i n_i dZ_{i(T,P)} = 0$	$\sum_i m_i dZ'_{i(P,T)} = 0$
$\sum_i x_i dZ_{i(T,P)} = 0$	$\sum_i x'_i dZ'_{i(P,T)} = 0$ $x'_i$ : fraction massique

**Grandeurs de mélange**

Les grandeurs de mélange représentent les différences entre les propriétés d'une solution et celles d'un mélange mécanique des composant ayant la même composition globale.

Soit 1 mole de mélange homogène:  $x_A$  mole de A et  $x_B$  mole de B:  $(x_i \text{ (est la fraction molaire de i) } = n_i / n_A + n_B)$ .

□ **Mélange de A et B en deux étapes:**

Dans le cas d'une solution parfaite, l'enthalpie et le volume de mélange sont nuls tandis que l'enthalpie libre de mélange est:  $\Delta G_m = RT \sum x_i \ln x_i$ .

- Avant mélange, le système est composé d'une fraction molaire de A et de B séparées . Loi des mélanges :  $G_1 = x_A G_A + x_B G_B$ ;
- Mélange, des constituants A et B du système  $\Rightarrow$  L'énergie libre de Gibbs ne reste pas constante pendant le mélange:  $G_2 = G_1 + \Delta_{mix}G$  d'ou  $\Delta_{mix}G$  : variation d'énergie libre due au mélange de A et B.

$$G_1 = H_1 - TS_1 \text{ et } G_2 = H_2 - TS_2 \Rightarrow \Delta G_{mix} = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\Delta_{mix}H = (H_2 - H_1) \text{ Chaleur absorbée ou dégagée au cours du mélange .}$$

$$\Delta_{mix}S = (S_2 - S_1) \text{ Variation d'entropie causée par le mélange.}$$

$$\Delta_{mél}Z = \sum_i n_i Z_i - \sum_i n_i Z_{i,m}^* = \sum_i n_i (Z_i - Z_{i,m}^*) = \sum_i n_i \Delta_{mél}Z_i .$$

$$\Delta_{mél}Z_i = \sum_j n_j \Delta_{mél}Z_{ij} = n_1 \Delta_{mél}Z_{i1} + n_2 \Delta_{mél}Z_{i2}$$

$\Delta_{mél}Z_1$  représente la variation de la grandeur extensive Z quand on ajoute une mole du constituant (1) au mélange en maintenant tous les autres paramètres constants.

$\Delta_{mél}Z_m = \Delta_{mél}Z / n$  (ramenée à une mole de mélange).

Comme pour  $Z_i$  et  $Z'_i$ , on a :  $d \Delta_{mél}Z_{P,T} = \sum_i \Delta_{mél}Z_{i(T,P)} dn_i$

$$d \Delta_{mél}Z_m = \sum_i \Delta_{mél}Z_i dx_i \text{ , } \sum_i n_i d \Delta_{mél}Z_i = 0 \text{ ou } \sum_i x_i \Delta_{mél}Z_i = 0 .$$

**I.3 Grandeurs molaires partielles de mélange**

Il est par ailleurs commode de définir des quantités molaires partielles pour les grandeurs de mélange. En tant que grandeurs molaires partielles, les potentiels chimiques peuvent en particulier être exprimés en fonction d'enthalpies et d'entropies molaires partielles:  $\mu_i =$

En notant  $H^o_i$  et  $S^o_i$  les enthalpies et les entropies du pole i de la solution, et  $\Delta \bar{H}_{mi}$  et  $\Delta \bar{S}_{mi}$  les grandeurs molaires partielles de mélange de composant i dans la solution, on écrit:

$$\bar{H}_i = H_i^o + \Delta \bar{H}_{mi} ; \bar{S}_i = S_i^o + \Delta \bar{S}_{mi} .$$

Comme  $\mu_i^0 = H_i^0 - T S_i^0$ , le potentiel chimique à la forme:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \Delta \bar{H}_{mi} - T \Delta \bar{S}_{mi} = \mu_i^0 + RT \ln a_i .$$

Cette expression est particulièrement importante en modélisation des solutions puisqu'elle relie l'activité d'un composant à ses enthalpie et entropies molaires partielles.

**I 3.1 Grandeurs d'excès**

Une grandeur d'excès  $X^E$

exprime l'écart entre une grandeur thermodynamique extensive  $X^L$  d'un mélange liquide réel et la même grandeur thermodynamique extensive  $X^{L,id}$  d'un mélange liquide idéal aux mêmes pression, température et composition : Grandeurs d'excès:  $X^E = X^L - X^{L,id}$

Une grandeur d'excès est par construction également une grandeur extensive, il est donc possible de définir une grandeur molaire d'excès  $\bar{X}^E$  pour le mélange et une grandeur molaire partielle d'excès  $\bar{X}_i^E$  pour chacun des corps présents dans le mélange.

Les relations suivantes sont également vraies entre grandeurs molaires et grandeurs

molaires partielles, respectivement réelles, de la solution idéale et d'excès :

$$\bar{X}^L = \bar{X}^{L,id} + \bar{X}^E$$

$$\bar{X}_i^L = \bar{X}_i^{L,id} + \bar{X}_i^E$$

**Note :** la même démarche est en théorie applicable à toutes les phases, gaz, liquide ou solide. Néanmoins, elle est surtout employée pour les phases condensées liquide et solide. Dans ce dernier cas il faut bien entendu considérer dans ce qui suit une solution idéale solide, constituée à partir des solides purs, et un modèle de coefficient d'activité spécifique aux solides.

➤ **Calcul des grandeurs d'excès**

Pour l'enthalpie libre G, l'identité des potentiels chimiques et des enthalpies libres molaires partielles permet d'écrire :

$$\bar{G}_i^L = \mu_i^L = \mu_i^{L,id} + RT \ln \gamma_i^L = \bar{G}_i^{L,id} + RT \ln \gamma_i^L$$

Le deuxième terme est donc l'enthalpie libre molaire partielle d'excès :

Enthalpie libre molaire partielle d'excès :  $\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i^L \bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i^L$

À partir de l'enthalpie libre d'excès, toutes les autres grandeurs d'excès peuvent être calculées :

- $\bar{S}_i^E = - \left( \frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial T} \right)_{p,z}$ , entropie molaire partielle d'excès, calculée par l'une des équations d'état ;
- $\bar{H}_i^E = \bar{G}_i^E + T\bar{S}_i^E$ , enthalpie molaire partielle d'excès ;
- $\bar{V}_i^E = - \left( \frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial p} \right)_{T,z}$ , volume molaire partiel d'excès, calculé par l'une des équations d'état ;
- $\bar{U}_i^E = \bar{H}_i^E - P\bar{V}_i^E$ , énergie interne molaire partielle d'excès ;
- $\bar{F}_i^E = \bar{G}_i^E - P\bar{V}_i^E$ , énergie libre molaire partielle d'excès.

Le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes du premier ordre s'applique aux grandeurs d'excès puisque ce sont des grandeurs extensives, avec  $n_i^L$  nombre de moles et  $z_i^L z_i^L$  fraction molaire de chacun des N corps i présents dans le mélange liquide :

Grandeur d'excès :  $X^E = \sum_{i=1}^N n_i^L \bar{X}_i^E$

Grandeur molaire d'excès :  $\bar{X}^E = \sum_{i=1}^N z_i^L \bar{X}_i^E \bar{X}^E = \sum_{i=1}^N z_i^L \bar{X}_i^E$

L'enthalpie libre d'excès a donc une importance particulière dans le calcul des propriétés des phases condensées :

Enthalpie libre d'excès :  $G^E = \sum_{i=1}^N n_i^L \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^N n_i^L \ln \gamma_i^L$

Enthalpie libre molaire d'excès :

$$\bar{G}^E = \sum_{i=1}^N z_i^L \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^N z_i^L \ln \gamma_i^L \bar{G}^E = \sum_{i=1}^N z_i^L \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^N z_i^L \ln \gamma_i^L$$

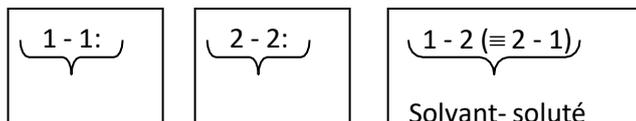
➤ **Exemple**

Si on mélange 1 litre d'eau avec 1 litre d'éthanol, on obtient un volume total V d'environ 1,92 litre. Le volume idéal  $V^{id}$  est de 2 litres et le volume d'excès  $V^E V^E$  est de -0,08 litre, il y a

contraction du volume. Le mélange eau-éthanol n'est donc pas une solution idéale, il présente d'ailleurs un azéotrope que la loi de Raoult ne peut pas représenter.

### I.4 Modèles des solutions idéales

Système binaire de 2 constituants:  $1 + 2 =$  solution quelconque  $\Rightarrow$  il existe trois modes d'interactions entre des molécules:



- Si :  $1 - 1 \equiv 2 - 2 \Rightarrow 1 - 2$  : sera équivalente à ces deux modes d'interactions. ( $1 - 1 \equiv 2 - 2 \equiv 1 - 2$ ): dans ce cas la solution est appelée **solution idéale**: cette solution existera lorsque les deux constituants 1 et 2 du mélange sont de structure chimique voisine. (**Exemple:** solution binaire Benzène + Toluène).

### I.5 Modèles des solutions diluées

Pour ces solutions à forte dilution du soluté 2 dans le solvant 1, les interactions 2-2 sont supprimées du fait de l'éloignement entre ces molécules 2 .



Ce comportement obéit à des lois simples dites lois des solutions diluées: lorsque  $x_2 \ll 0$  et  $x_1 \gg 0$ : les interactions moléculaires sont dues seulement aux molécules du solvant  $\Rightarrow$  la solution se comporte une solution idéale.

**NB:** Si les interactions  $1 - 1 \neq 2 - 2$  (cas général), le comportement de la solution sera plus compliqué: cas des **solutions réelles**.

⇒ Donc la ***solution idéale***, toute solution dont le potentiel chimique des constituants obéit à une loi analogue à celle du potentiel chimique des gaz parfaits en remplaçant  $P_i$  par  $x_i$  <sup>liq (ou sol)</sup> qui sera notée par  $x_i$  donc:  $d\mu_i = RT d \ln x_i$  ou bien  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$

Avec:  $x_i$ : fraction molaire de  $i$  dans la solution idéale, liquide ou solide.  $\mu_i^\circ$ : peut dépendre de  $T$  et de  $P$ , mais, indépendant de  $x_i$ .

Parmi les solutions idéales, on distingue:

- ***Solutions parfaites***: Elle se comportent de façon idéale dans tout le domaine de concentration: les lois des solutions idéales étant vérifiées pour toutes les valeurs de  $x_i$ .
- ***Solutions diluées ou très diluées***: Toutes les solutions tendent à devenir idéales à hautes dilutions, mais la loi des solutions idéale cesse d'être vérifiée si la concentration des solutés n'est plus assez petite.

Une solution idéale est un mélange dont la variation de l'énergie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) est uniquement induite par l'entropie de système ( $\Delta S_m$ ). Les variations d'interactions entre les composants sont inexistantes entre les composants purs et mélangés (la contribution enthalpique est nulle,  $\Delta H_m = 0$ ).

Dans le cas de système avec de composants de faible masse molaire et de volumes molaires égaux, ( $\Delta S_m$ ) peut s'exprimer par:  $\Delta S_m = -k (n_1 + n_2) (x_1 \ln (x_1) + x_2 \ln (x_2))$  ou  $n_i$  et  $x_i$  sont respectivement le nombre de molécules et la fraction molaire du composant  $i$ .

Les grandeurs de mélange prennent une forme particulièrement simple dans le cas des solutions idéales. En particulier, il n'y a ni variation de volume, ni échange de chaleur avec l'extérieur lors de la formation d'une solution idéale.

$$\begin{array}{llll} \Delta v_i = 0 & \Delta_{\text{mix}} V = 0 & \Delta \mu_i = R T \ln x_i & \Rightarrow \Delta_{\text{mix}} G = R T \sum n_i \ln x_i \\ \Delta h_i = 0 & \Delta_{\text{mix}} H = 0 & \Delta s_i = - R \ln x_i & \Rightarrow \Delta_{\text{mix}} S = - R \sum n_i \ln x_i \end{array}$$


---

Gaz	Solution
<u>Mélange de G.P (P<sub>i</sub>)</u> $d\mu_i = RTd\ln P_i$ (ou $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln P_i/P_i^\circ$ )	$\equiv$ <u>Solution idéales (x<sub>i</sub>) (x<sub>i</sub><sup>liq(ou sol)</sup>)</u> $d\mu_i = RTd\ln x_i$
<u>Mélange de G.R (f<sub>i</sub>)</u> $d\mu_i = RTd\ln f_i$ avec $f_i = \gamma_i P_i$	$\equiv$ <u>Solutions réelles (a<sub>i</sub>)</u> $d\mu_i = RTd\ln a_i^*$ avec $a_i^* = \gamma_i^* x_i$

### I.6 Solutions régulières

Le modèle de solution régulière est peut être le modèle de solution réelle le plus souvent employé pour les non-électrolytes.

Supposons que les enthalpies de mélange soit symétriques par rapport à la composition et qu'on puisse les représenter par l'équation:  $\Delta H_m = x(1-x)W$

Où W est un paramètre d'interaction qu'on ajustera de manière à reproduire les données expérimentales. Comme cas le plus favorable à la miscibilité, supposons enfin que l'entropie de mélange et celle de la solution parfaite. L'enthalpie libre de mélange a alors la forme:

$$\Delta G_m = x(1-x)W + RT \sum x_i \ln x_i. \text{ C'est celle d'une solution régulière.}$$

La notion de solution régulière a été premièrement introduite par Hildebrand et Scott. Ces auteurs ont établi que le  $\Delta G_m$  d'une solution régulière est égale au  $\Delta G_m$  d'une solution idéale ( $T \Delta S_m$ ) plus un terme enthalpique ( $\Delta H_m$ ). Ce dernier peut être exprimé en termes d'un échange d'énergie:

$$w = \frac{1}{2} \varepsilon_{11} + \frac{1}{2} \varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}.$$

Où  $\varepsilon_{ij}$  est l'énergie élémentaire d'interaction entre le composant i et j. A partir de cette

équation, le  $\Delta H_m$  peu alors être calculé par :  $\Delta H_m = (n_1 + n_2) zw (x_1 x_2)$ .

Où z est un paramètre de coordination. Dans le cas de liquide de faible masse molaire, la valeur de zw est une fonction de la composition et de la température.

Les forces moléculaires qui contrôlent l'énergie d'interaction (w) sont les interactions de type: dipôle - dipôle induit, dipôle - dipôle, Ion - dipôle, Acide - base et liaison hydrogène. A partir de là, nous pouvons définir le  $\Delta G_m$  d'une solution régulière comme:

$$\Delta G_m = (n_1 + n_2) zw x_1 x_2 - kT(n_1 + n_2) (x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)).$$