

Chapitre VII – Mélange de gaz parfaits – Solutions – Applications.

A – Mélange idéal de gaz parfaits

Mélange de c gaz occupant un volume V à la température T .

1) Définition du mélange idéal de gaz parfaits (MIGP).

Tout se passe comme si chaque gaz occupait seul le volume V .

(on suppose donc que toutes les interactions entre particules sont négligeables même entre des espèces chimiques différentes)

2) Conséquences.

Loi de Dalton

La pression partielle P_i (pression que le gaz i aurait s'il était seul) vaut : $P_i V = n_i RT$

$$\sum_i P_i V = n RT = PV \qquad n = \sum_i n_i \quad \text{et} \quad P = \sum_i P_i$$

Le mélange se comporte comme un gaz parfait unique dont le nombre de moles est le nombre total de moles et dont la pression est la somme des pressions partielles.

Energie interne

$$U = \sum_i n_i u_i(T, P_i) = \sum_i n_i u_i(T)$$

avec u_i : énergie interne molaire du gaz i . u_i ne dépend que de T (gaz parfait).

Potentiel chimique.

D'après la définition, le potentiel chimique du gaz i est : $\mu_i = g_i(T, P_i)$

(comme si gaz seul à la pression partielle P_i).

L'enthalpie libre molaire d'un gaz parfait (chapV) étant : $g(T, P) = RT \ln P + \phi(T)$.

On obtient le potentiel chimique du gaz i :

$$\mu_i = g_i(T, P_i) = g_i(T, P) + RT \ln \frac{P_i}{P} = g_i(T, P) + RT \ln x_i$$

x_i étant la fraction molaire du gaz i dans le mélange.

3) Grandeur du mélange et grandeur de mélange.

- Soit Y une **propriété extensive** du mélange

Y peut être exprimée à l'aide des variables T, P, n_i . On cherche si $Y(T, P, \{n_i\})$ peut s'exprimer sous la forme

$$Y(T, P, \{n_i\}) = \sum_i n_i y_i(T, P) + \Delta Y$$

grandeur **du** grandeur grandeur **de**
mélange avant mélange mélange

Applications :

* **Pas d'énergie interne ni d'enthalpie de mélange** : $\Delta U = 0$ et $\Delta H = 0$

* **Pas de volume de mélange** : $\Delta V = 0$

$$V_{\text{dumélange}} = \sum_i n_i \frac{RT}{P} = \frac{nRT}{P} \quad \text{et} \quad V_{\text{avantmélange}} = \sum_i n_i v_i(T, P) = \frac{nRT}{P}$$

V n'est pas additive sur les gaz lors de l'opération de mélange. En effet $V \neq \sum_i n_i v_i(T, P_i)$.

* **Enthalpie libre de mélange** : $\Delta G \neq 0$

G est additive au sens précédent $\Rightarrow G(T, P, n_i) = \sum_i n_i g_i(T, P_i)$

En utilisant l'enthalpie libre molaire du GP, on obtient l'enthalpie libre du mélange :

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i g_i(T, P) + \sum_i n_i RT \ln x_i$$

Enthalpie libre avant mélange : $G_{\text{avant}} = \sum_i n_i g_i(T, P)$

$$\text{D'où l'enthalpie libre de mélange : } \Delta G = \sum_i n_i RT \ln \frac{P_i}{P} = \sum_i n_i RT \ln x_i$$

* **Entropie de mélange** $\Delta S \neq 0$

$$\text{On a } TS = U + PV - G \text{ d'où } \Delta S = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

B - Solutions

1) Solution idéale

Par analogie avec les résultats obtenus dans le cas du mélange parfait de gaz parfaits, on postule que le potentiel chimique du constituant i dans la solution idéale s'exprime simplement par :

$$\mu_i(T, P, x_i) = g_i(T, P) + RT \ln x_i \quad \text{à connaître (postulat).}$$

$g_i(T, P)$ étant l'enthalpie libre molaire du constituant i liquide et x_i sa fraction molaire dans la solution.

2) Solution non idéale

On définit l'activité $a_i(T, P, \{x_j\})$ par $\mu_i(T, P, \{x_j\}) = g_i(T, P) + RT \ln a_i(T, P, \{x_j\})$

C - Equilibre entre une solution idéale et sa vapeur supposée parfaite

Loi de Raoult

Pour tout constituant i présent dans les deux phases :

$$\mu_i^\ell(T, P, x_i^\ell) = \mu_i^v(T, P, x_i^v)$$

solution idéale ↓ ↓ MIGP

$$(1) \quad g_i^\ell(T, P) + RT \ln x_i^\ell = g_i^v(T, P) + RT \ln \frac{P_i}{P}$$

Si i était seul à l'équilibre liquide + vapeur, sa pression serait $P_{is}(T)$ (vapeur saturante)

$$(2) \quad g_i^\ell(T, P_{is}) = g_i^v(T, P_{is})$$

$$\underbrace{g_i^\ell(T, P) - g_i^\ell(T, P_{is})}_{\downarrow} + RT \ln x_i^\ell = \underbrace{g_i^v(T, P) - g_i^v(T, P_{is})}_{\downarrow} + RT \ln x_i^v$$

(1) - (2)

$$\int_{P_{is}}^P v_i^\ell(T, P') dP' + RT \ln x_i^\ell = \int_{P_{is}}^P v_i^v(T, P') dP' + RT \ln \frac{P_i}{P}$$

Si le volume molaire du liquide est négligeable devant celui de la vapeur (ce qui est le cas loin du point critique), il reste :

$$RT \ln x_i^\ell = \int_{P_{is}}^P v_i^v(T, P') dP' + RT \ln \frac{P_i}{P} = RT \ln \frac{P}{P_{is}(T)} + RT \ln \frac{P_i}{P}$$

D'où la **Loi de Raoult**

$$\boxed{P_{is} x_i^\ell = P_i}$$

La pression partielle du constituant i dans la phase **vapeur** dépend de sa pression de vapeur saturante et de sa fraction molaire dans le **liquide**.

D - Cryoscopie : Equilibre solution idéale - solide pur

On veut comparer la température d'équilibre T (P donnée) de la solution idéale avec le solide à la température de fusion T_f qui est la température d'équilibre liquide pur - solide pur à la même pression P .

Equilibre I eau (A) pure solide + eau (A) pure liquide

variance $v_I = 1 \Rightarrow$ si P fixée on a $T_f(P)$

$$(1) \quad g_A^s(T_f, P) = g_A^\ell(T_f, P)$$

Equilibre II eau (A) pure solide + eau (A) liquide avec sel (B) en solution

variance $v_{II} = 2 \Rightarrow$ la température d'équilibre T sera fonction de P et x_B (fraction molaire de B).

l'eau existant dans les deux phases

$$(2) \quad g_A^s(T, P) = g_A^l(T, P) + RT \ln(1 - x_B) = g_A^l(T, P) - RT x_B \quad \text{Solution diluée}$$

$$\underbrace{g_A^s(T, P) - g_A^s(T_f, P)}_{\downarrow} = \underbrace{g_A^l(T, P) - g_A^l(T_f, P)}_{\downarrow} - RT x_B$$

(2) - (1)

$$\int_{T_f}^T -s_A^s(T', P) dT' = \int_{T_f}^T -s_A^l(T', P) dT' - RT x_B$$

où s désigne l'entropie molaire

En supposant que la température T d'équilibre (équilibre II) est voisine de T_f , on obtient :

$$\left[s_A^l(T_f, P) - s_A^s(T_f, P) \right] (T - T_f) = -RT x_B \quad (\text{Solution diluée en sel})$$

or $s_A^l(T_f, P) - s_A^s(T_f, P) = \frac{L_f(T_f)}{T_f}$ avec L_f chaleur latente molaire de fusion (chap VII)

D'où la loi dite de cryoscopie donnant l'abaissement du point de congélation par rapport au corps pur :

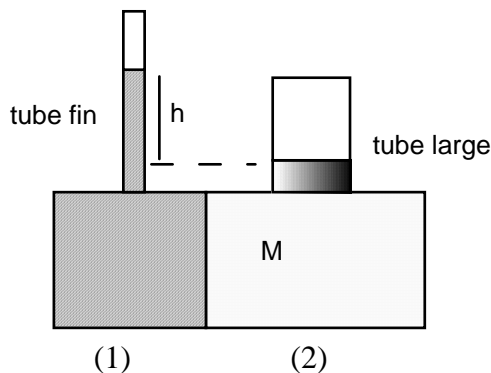
$$T - T_f \cong -\frac{RT_f^2 x_B}{L_f} < 0$$

On obtiendrait par un calcul similaire la loi dite de l'**ébulliométrie** donnant la température T de l'équilibre solution idéale (solvant A+ soluté B) – vapeur A pure sous pression P en fonction de la température d'ébullition T_{eb} du corps A pur sous cette même pression par :

$$T - T_{eb} \cong \frac{RT_{eb}^2 x_B}{L_{vap}} > 0 \quad \text{avec } L_{vap} \text{ la chaleur latente molaire de vaporisation.}$$

E – Pression osmotique.

Etude de l'équilibre trivariant dans l'osmomètre :



M : membrane semi-perméable (laisse passer le solvant seulement).

Compartiment 1 : solvant (A) + soluté (B)

Compartiment 2 : solvant A seul

A l'équilibre : dénivellation h traduisant la surpression du compartiment 1 qu'on appelle pression osmotique :

$$\pi = P^{(1)} - P^{(2)}$$

Règle des phases pour cet équilibre : $v = c + 3 \left(\text{car } T, P^{(1)}, P^{(2)} \right) - \varphi = 3$

Solvant A présent dans les 2 phases : $\mu_A^{(1)}(T, P^{(1)}, x_A^{(1)}) = \mu_A^{(2)}(T, P^{(2)})$

D'où $g_A(T, P^{(1)}) - RT x_B = g_A(T, P^{(2)})$ Solution idéale et diluée

x_B étant la fraction molaire du soluté

Le solvant est supposé incompressible, son volume molaire v_A ne dépend alors pas de la pression et on a simplement : $v_A(P^{(1)} - P^{(2)}) = RT x_B$

Pression osmotique $\pi = \frac{n_B^{(1)} RT}{(n_B^{(1)} + n_A^{(1)}) v_A} \cong \frac{n_B^{(1)} RT}{V^{(1)}}$ avec $V^{(1)}$ volume du compartiment (1).

⇒ Analogie formelle avec l'équation d'état du gaz parfait : la pression osmotique d'une solution diluée est égale à la pression partielle du soluté s'il était à l'état de gaz parfait dans la solution supposée vapeur parfaite.

Applications :

- Echanges dans les membranes cellulaires.
- Méthode de dessalement de l'eau de mer.
- Hémodialyse.
- Méthode de mesure de masse molaire.